



**ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE
FENOL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Şeyda KAYA

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

2018

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE FENOL GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

Şeyda KAYA

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE FENOL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN danışmanlığında, Şeyda KAYA tarafından hazırlanan bu çalışma 16/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatih TOSUNOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 09/09/2018 tarih ve 32/27 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE FENOL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Şeyda KAYA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN

Bu çalışmada, hazırlanılan fenol içerikli sentetik atık suyunun elektrooksidasyon yöntemi ile giderimi incelenmiş ve sonuçları verilmiştir. Çalışmalar esnasında KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve TF (Toplam Fenol) giderimlerinden elde edilen veriler incelenmiştir. Giderim esnasında başlangıç fenol konsantrasyonu 100 mg/L’de yapılan denemelerde yüksek TF giderim veriminin elde edildiği bulunmuştur. Başlangıç fenol konsantrasyonu (100, 250 ve 500 mg/L), destek elektrolit konsantrasyonu (10, 25, 50 ve 100 mM), akım şiddeti (5, 10, 15 ve 20 A) ve pH’ı (3, 4, 5, 6 ve 7) değerleri olarak elektroliz deneyleri yapılmıştır. Elektroliz deneyleri 40 V sabit potansiyel altında, 1 saatlik sürede ve sabit sıcaklık sıvı sirkülatörü oda sıcaklığına ayarlanarak kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca deneyler esnasında belirlenen sürelerde örnek numuneler alınarak KOİ ve TF analizleri yapılmıştır. Elektrolizi yapılan deneyler arasında TF için 100 mg/L ve KOİ için 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonun; 20 A akım şiddetinde, KOİ için pH 5, TF için pH 7’de ve 100 mM NaCl destek elektrolit konsantrasyonunda en iyi KOİ ve TF giderim verimi elde edilmiştir.

2018, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon, Fenol, Titanyum anot, Kimyasal Oksijen İhtiyacı

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PHENOL EXPANSION BY ELECTROOXIDATION METHOD

Şeyda KAYA

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Technology

Supervisor: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN

In this study, the removal of phenol-containing synthetic wastewater by electrooxidation method was investigated and the results were given. The data obtained from the COD (Chemical Oxygen Demand) and TF (Total Phenols) elimination during the study were examined. It has been found that high TF removal efficiencies are obtained in experiments conducted at initial phenol concentration of 100 mg/L during withdrawal. The initial phenol concentration (100, 250 and 500 mg/L), the supporting electrolyte concentration (10, 25, 50 and 100 mM), the current intensity (5, 10, 15 and 20 A) and the pH (3, 4, 5, 6 and 7). Electrolysis experiments were carried out in a cut-off reactor under a constant potential of 40 V for 1 hour and the constant temperature liquid circulator was set at room temperature. In addition, sample samples were taken during the tests and COD and TF analyzes were performed. Electrolysis experiments included an initial phenol concentration of 100 mg/L for TF and 250 mg/L for COD; At a current density of 20 A, pH 5 for COD, pH 7 for TF and 100 mM NaCl supplemental electrolyte concentration, the best COD and TF removal efficiencies were obtained.

2018, 98 pages

Keywords: Electro-oxidation, Phenol, Titanium Anode, Chemical Oxygen Demand

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca benden sabrını, emeğini, vaktini, desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen; değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN'a ve çalışmamın yönetimini üstlenen, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen; Sayın Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve derslerle ilgili tüm konularda benimle bilgilerini paylaşan, yaydıkları pozitif enerji ve dostluk duygularıyla mükemmel bir çalışma ortamı sağlayan; Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ'e teşekkür ederim.

Tüm imkânlarından yararlandığım ve mezunu olmaktan her zaman gurur duyduğum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ'a ve kıymetli hocalarım Sayın Arş. Gör. Atilla TAŞDEMİR, Sayın Arş. Gör. Sinan KUL, Sayın Arş. Gör. İbrahim CENGİZ ve Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın tüm evrelerinde olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim boyunca da bana maddi manevi desteğini esirgemeyen ve desteklerine ömrüm boyunca ihtiyaç duyacağım başta annem ve babam olmak üzere aileme, öğrenimim boyunca sabrını esirgemeyen özellikle ablama ve kıymetli aile fertlerime teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Şeyda KAYA

Temmuz, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Fenolün Yapısı ve Kirlilik Kaynakları	4
2.2. Fenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.3. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları	10
2.4. Fenolün Çevreye ve Canlılara Etkileri	13
2.5. Sularda Fenol ve Bulunma Şekilleri.....	17
2.6. Fenolün Azaltılması için Kullanılan Alternatif Teknolojiler	19
2.7. Elektrokimyasal Arıtım Prosesleri	23
2.7.1. Elektrokoagülasyon	25
2.7.2. Elektroflotasyon	28
2.7.3. Elektroflokülasyon	29
2.7.4. Elektrofiltrasyon	29
2.7.5. Elektrofenton	29
2.7.6. Elektrooksidasyon	30
2.8. Fenol Gideriminde Elektrooksidasyon Yönteminin Tercih Edilme Nedeni	36
2.9. Önceki Çalışmalar	37
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	44
3.1.2. Sentetik fenol çözeltisi	44

3.1.3. Deney sistemi	45
3.1.4. Deney şartları ve çalışma aralıkları	46
3.2. Yöntem	48
3.2.1. KOİ konsantrasyonlarının belirlenmesi.....	48
3.2.2. Toplam fenol (TF) tayini	50
3.2.3. Diğer ölçümler.....	52
3.3. DeneySEL Verilerin Hesaplanması İçin Kullanılan Eşitlikler	53
3.3.1. Giderim (arıtma) veriminin hesaplanması.....	53
3.3.2. Akım şiddetinin hesaplanması.....	53
3.3.3. Enerji tüketiminin hesaplanması	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	54
4.1. Atık Su Başlangıç pH Değerinin KOİ ve TF Giderim Verimine Etkisi.....	54
4.2. Akım Şiddeti Değerinin KOİ ve TF Giderim Verimine Etkisi	64
4.3. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Sistem Değişkenleri Üzerine Etkisi.....	74
4.4. Destek Elektrolit Türünün Sistem Değişkenleri Üzerine Etkisi.....	84
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	90
5.1. Atık Suyun Başlangıç pH Değerinin Etkisi.....	90
5.2. Akım Şiddetinin Giderim Verimine Etkisi.....	91
5.3. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi	91
5.4. Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	92
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrad derece
A	Amper
Co	Başlangıçta atık sudaki kirletici konsantrasyonu
Ct	t anında atık sudaki kirletici konsantrasyonu
e ⁻	Elektrotlarda alınan veya verilen elektron sayısı
I	Akım şiddeti
m	Elektrotlarda toplanan veya çözünen madde miktarı (g)
mg/L	miligram/litre
mM	Milimolar
OH-	Hidroksil radikali
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
R	Organik Bileşik
T	Sıcaklık
t	Zaman
v	Hacim
V	Volt
W	Güç tüketimi
Xo	Giderim kesri
μS	Mikrosiemens

Kısaltmalar

EPA	Çevre Koruma Ajansı
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi

KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
OSHA	Mesleki Güvenlik ve Sağlık Yönetimi
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SSCB	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
TF	Toplam Fenol
TOC	Toplam Organik Karbon
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Katı fenol kristalinin görünümü	8
Şekil 2.2. Fenolün kimyasal yapısı	10
Şekil 2.3. Elektroliz hücresi	23
Şekil 3.1. Sentetik fenol çözeltisi.....	45
Şekil 3.2. Fenol giderim çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	46
Şekil 3.3. Sentetik fenol atık suyunun oksitleme işlemi esnasındaki görünümü	47
Şekil 3.4. Analizlerde kullanılan standart KOİ eğrisi	49
Şekil 3.5. KOİ kalibrasyon eğrisi hazırlamak için kullanılan seri çözeltiler	49
Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan standart TF eğrisi	51
Şekil 3.7. TF Kalibrasyon eğrisi hazırlamak için kullanılan seri çözeltiler.....	52
Şekil 4.1. Başlangıç pH değişiminin KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	54
Şekil 4.2. Başlangıç pH değişiminin TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	56
Şekil 4.3. Başlangıç pH değişiminin KOİ ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen pH değişimi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	57
Şekil 4.4. Başlangıç pH değişiminin KOİ ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen sıcaklık değişimi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	58
Şekil 4.5. Başlangıç pH değişiminin KOİ ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan enerji tüketimi değişimi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/l fenol konsantrasyonu	59
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu.....	60
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin toplam fenol giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	61

Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin çıkış suyu pH değişimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu.....	62
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin çıkış suyu sıcaklık değişimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	63
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin reaksiyon sonu enerji tüketimi değişimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	64
Şekil 4.11. Akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, başlangıç pH Değeri 3, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	65
Şekil 4.12. Akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, başlangıç pH Değeri 5, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	66
Şekil 4.13. Akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 7, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	66
Şekil 4.14. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	67
Şekil 4.15. Akım şiddetinin toplam fenol giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 3, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	68
Şekil 4.16. Akım şiddetinin TF giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 5, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	68
Şekil 4.17. Akım şiddetinin TF giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 7, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	69
Şekil 4.18. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin TF giderim verimine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	69
Şekil 4.19. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin reaksiyon süresi sonundaki pH değerine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu	71
Şekil 4.20. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin reaksiyon süresi sonundaki çıkış suyu sıcaklık değerine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu.....	72

Şekil 4.21. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin reaksiyon süresi sonundaki enerji tüketimi değerlerine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu.....	73
Şekil 4.22. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 3, akım şiddeti 10 amper.....	74
Şekil 4.23. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 4, akım şiddeti 10 amper.....	75
Şekil 4.24. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 5, akım şiddeti 10 amper.....	75
Şekil 4.25. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 6, akım şiddeti 10 amper.....	76
Şekil 4.26. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 7, akım şiddeti 10 amper.....	76
Şekil 4.27. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimi etkisi, 10 amper akım şiddeti	77
Şekil 4.28. Farklı akım şiddetlerinde başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, pH 5.....	78
Şekil 4.29. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 3, akım şiddeti 10 amper.....	79
Şekil 4.30. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 4, akım şiddeti 10 amper.....	80
Şekil 4.31. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 5, akım şiddeti 10 amper.....	80
Şekil 4.32. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 6, akım şiddeti 10 amper.....	81
Şekil 4.33. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 7, akım şiddeti 10 amper.....	81
Şekil 4.34. Farklı akım şiddetlerinde başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, pH 7	82
Şekil 4.35. Başlangıç fenol konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi, 10 amper akım şiddeti	83

Şekil 4.36. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu	85
Şekil 4.37. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu	85
Şekil 4.38. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu	86
Şekil 4.39. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu	87
Şekil 4.40. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu	87
Şekil 4.41. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu	88
Şekil 4.42. Farklı başlangıç pH değerlerinde destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi, 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu, 10 amper akım şiddeti	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Endüstriyel atık sulardan kaynaklanan fenol konsantrasyonları	7
Çizelge 2.2. Fenolün fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.3. Fenolün kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.4. Fenol ve türevlerinin kullanım alanları	12
Çizelge 2.5. Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır değerleri	16
Çizelge 2.6. Atık suların fenol içeriğine göre altyapı tesislerine deşarjı için limit değerleri	17
Çizelge 2.7. Bazı endüstrilerin fenol açısından alıcı ortama deşarj limitleri	18
Çizelge 2.8. Fenole göre kıta içi su kaynaklarının sınıflandırılması	19
Çizelge 2.9. Fenolün azaltılması için kullanılan alternatif teknolojiler	22
Çizelge 2.10. Elektrokimyasal arıtım prosesinin avantajları	24
Çizelge 2.11. Elektrokimyasal arıtım prosesinin dezavantajları.....	25
Çizelge 2.12. Elektrokoagülasyon prosesinde elektrolit cinsine bağlı oluşan reaksiyonlar	26
Çizelge 2.13. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları	27
Çizelge 2.14. Elektroflotasyon prosesinde oluşan reaksiyonlar	28
Çizelge 2.15. Elektrofenton prosesinin avantaj ve dezavantajları	30
Çizelge 2.16. Elektrooksidasyon prosesinde oluşan reaksiyonlar	33
Çizelge 2.17. Elektrooksidasyon prosesinin avantajları	34
Çizelge 2.18. Elektrooksidasyon prosesinin dezavantajları.....	35
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan atık suyunun konsantrasyona bağlı olarak özellikleri.....	44
Çizelge 3.2. Ti/IrO ₂ /RuO ₂ elektrot kullanılan elektrooksidasyon prosesinde, prosesi etki eden parametrelerin çalışma aralıkları	47
Çizelge 3.3. KOİ analizleri için kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	48
Çizelge 3.4. TF analizleri için kullanılan çözeltilerin hazırlanması	50

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünyada her geçen gün gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, mevcut endüstri dalları ise hızlı nüfus artışı ile kapasitelerini artırmıştır. Bu durum mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlilerinden birisi olan suyun kullanımını artırmış ve dolaylı yoldan çevre kirliliğine gözle görülür veya görülemez oranlarda sebepleri olmuştur. Mevcut durumlarda kullanılan sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Kirletilmiş olarak doğaya verilen suların, doğaya sebep olduğu etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülemez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynak sınırlılığı ve bizden sonraki neslin doğal kaynaklardan faydalanabilmesi için doğal kaynakların korunması gerekliliğini ve dolayısıyla çevreyi koruma bilincini ortaya çıkarmıştır (Koymatcık 2011).

Çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve kullanılmış atık suların doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Bu atık suların arıtımı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım proses yöntemleri veya bu proses yöntemlerinin kombinasyonu ile yapılmaktadır. Arıtım prosesleri yöntemlerinden birisi de Elektrokimyasal arıtım yöntemidir. Elektrokimyasal arıtım proseslerinden elektrooksidasyon yöntemi çalışmada kullanılan yöntemdir. Bu yöntem katı, sıvı ve gazların bulunduğu ortama kolaylıkla uygulanabilmekte ve kirlilik problemlerinin giderimin de kolaylıklar sağlamaktadır (Kısacık 2010).

Çevreye atılan çeşitli endüstriyel atıkların artmasıyla birlikte birçok atık türünde doygunluğa ulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır. Bu atıklardan en önemlilerinden birisi de fenol ve türevleridir. Kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi, kok kömürü üretim endüstrisi, izolasyon sistemleri ile sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmakta olan fenolik reçineler de fenollerden

yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en sık kullanıldığı alanlardan biriside plastik sanayisidir. Fenoller plastik üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Banat *et al.* 2000; Yıldız vd 2007).

Çevre kirliliğine neden olan organik bileşiklerden fenol, biyolojik sistemler üzerinde olumsuz etkilere neden olup sular vasıtasıyla besin zincirine dâhil olmaktadır. Fenollerin 1 ppb'den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirmektedir. Türkiye'de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne (2004) göre, atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartlarında, maksimum fenol miktarı 10 mg/L olarak belirlenmiştir (Balcı 2010). Fenol EPA'ya göre en zehirli 126 kimyasal içerisinde 11. sırada yer almaktadır (Dinçyürek 2006; Balcı 2010).

Çevre ve insan sağlığına büyük zarar veren fenol'ün tayin edilebilmesi önemlidir. Fenol'ün tayin edilebilmesi için kullanılan yöntemleri, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve spektrofotometrik yöntemler şeklinde sıralanmaktadır (Fiamegos *et al.* 2002).

Bahsedilen tayin yöntemlerinden özellikle spektrofotometrik ve kromatografik yöntemler diğer yöntemlere kıyasla tayin sınırı düşük miktarlarda ölçüm yapılmaktadır. Buda bizim daha hassas ve kesin sonuca varmamızı sağlar. Elektrokimyasal yöntemlerde fenol tayini genellikle biyosensörler ya da elektrotlarla gerçekleştirilmektedir (Yıldız vd 2007).

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Endüstriyel prosesler, ekosistemler ve insanlar için olumsuz etkiler nedeniyle (toksiklik, kanserojen ve mutajenik özellikler) hava ve suları kirletebilecek çeşitli moleküller üretir. Fenol, en yaygın organik su kirleticilerinden biridir. Çünkü düşük konsantrasyonlarda bile toksiktir ve aynı zamanda doğal sulardaki varlığı, dezenfeksiyon ve oksidasyon işlemleri sırasında başka bileşiklerin oluşumuna yol açmaktadır.

Endüstriyel atık suların arıtımında en önemli proseslerden olan kimyasal koagülasyon ve kimyasal oksidasyon sık kullanılan teknolojilerdendir. Bu teknolojiler özellikle yüksek kirlilik yüküne sahip organik maddeler, ağır metaller ve toksik bileşikler içeren endüstriyel atık suların arıtımında kullanılmakta olup, proses kontrolü ve işletmesi en hassas proseslerdendir. Elektrooksidasyon yönteminin diğer yöntemler arasında tercih edilme nedeni ise etkili giderim ve çamur oluşumunun az olmasıdır (İlhan vd 2007).

Bu çalışmanın amacı, fenol içerikli sentetik atık suyun özellikleri belirlenerek TF (Toplam Fenol) ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) gideriminde, kimyasal arıtım yöntemlerinden birisi olan elektrooksidasyon yönteminin uygulanabilirliği incelenmiş ve inceleme sonuçları verilmiştir. Elektrooksidasyon yöntemini uygulamak için anot ve katot plakalar kullanılmıştır. Anot plaka olarak Ti/IrO₂/RuO₂, katot plaka olarak ise Ti/Pt elek plakalar kullanılmıştır. Elektrooksidasyon prosesi, yüksek moleküllü organik maddeleri oksitleyerek kirletici giderimi sağlamaktadır. Çalışma esnasında kullanılan kesikli reaktörde yapılan farklı atık su konsantrasyonu (100, 250, 500 mg/L), pH (3, 4, 5, 6, 7), destek elektrolit konsantrasyonları (0, 10, 25, 50, 100 mM) ve akım yoğunluğu (5, 10, 15, 20 A) değerlerinde KOİ ve TF giderim yüzdeleri üzerinde etkileri incelenmiş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fenolün Yapısı ve Kirlilik Kaynakları

Fenol bileşiği, ilk kez 1834 yılında Alman kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge tarafından kömür katranından elde edilmiştir (Busca *et al.* 2008). İlk üretildiği zaman karbolik asit olarak adlandırılmış olup 1841 yılında ise Fransız kimyacı Auguste Laurent kömür katranından fenolü damıtarak adına fenik asit demiştir (Balcı 2010).

Birinci Dünya Savaşı'na kadar fenol üretiminde sadece kömür katranı kullanılmıştır. Fenol, sentetik olarak ilk kez benzenin sülfolanması ve sülfonatın hidrolizi sonucu elde edilmiştir. Bugün ise fenol büyük miktarlarda sentetik yollardan elde edilmektedir. Çok az bir kısmı kömür katranından elde edilmiştir (Balcı 2010).

Fenolün ilk ticari sentezi olan sodyum benzen sülfat ile sodyum hidroksit karışımının yüksek sıcaklıkta eritilmesi işlemi yapıldıktan sonra oluşan fenoksit asitlendirilerek fenol oluşumu sağlanmaktadır (Solomons and Fryhle 2002; Balcı 2010).

Fenol, aromatik ve yanıcı bir bileşiktir. Ortam sıcaklığı ve basıncında, suyu bünyesine çeken kristalimsi bir katıdır. Saf olduğunda, katı fenol beyazdır ancak çoğunlukla kirliliklerin varlığı nedeniyle renklidir. Şekil 2.1'de katı fenol kristalinin görünümü verilmiştir. Fenol, etil alkolde, eterde ve birkaç polar çözücüde ve benzen gibi hidrokarbonlarda fazla çözünmektedir. Suda çözünürlüğü sınırlıdır ve ağır asit olarak davranmaktadır. Sıvı bir fenol, esnek maddelere (lastik vb.), kaplamalara ve bazı plastik şekillere doğru hareket etmektedir. Sıcak sıvı fenol, alüminyum (Al), magnezyum (Mg), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) gibi metallerle doğru hareket etmektedir. Fenol, keskin, katran ya da yanık kablo benzeri bir koku ile karakterize edilmektedir (Jordan *et al.* 2000).

Fenol kömür katranından elde edilmekte; katranın ikinci damıtılmasında (170°C-230°C) elde edilen petrol, daha çok naftalin ve fenolden oluşmaktadır. Naftalin kolayca

billurlaştığı için, karışımdan ayrılması kolay olmakta; ama fenolü geri kalan elementlerden ayırmak için kostik soda çözeltisiyle çekme işlemi yapmak gerekmektedir. Bu işlem sonunda, mineral bir asit ile tepkimeye sokulduğunda fenol verecek olan sodyum fenoksit elde edilmektedir. Fenol damıtılarak ayrıştırılarak billurlaştırılmaktadır (Balcı 2010).

Günümüzde fenolün sentetik olarak üretiminde iki metot daha sık olarak uygulanmaktadır. Bunlar; kümen ya da kumin prosesi ve toluen–benzoik asit prosesleridir. Birleşik Devletlerde fenol üretiminin %98'e varan bir kısmı kümen prosesi ile sağlanmaktadır (Jordan *et al.* 2000).

Sanayi yönteminde daha çok, başlama noktası benzen olan sistemlerden yararlanılmış, fenol doğrudan doğruya sülfolanma (SO_3H) ve klorlanma (Cl^-) gibi köklerin yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir. Fenol elde edilme işlemlerini aşağıdaki maddeler şeklinde sıralayabiliriz;

- **Doğrudan Yükseltgeme ile**

Benzenin yükseltgenmeye direnci ve yükseltgeme sonucu elde edilen fenolün verimi düşmektedir. Bu yüzden tepkime sırasında yüksek sıcaklık ve oksijen basıncı gerekmektedir. Bir kez fenol oluştuktan sonra, öteki türevlerin elde edilmesi kolaylaştırmaktadır. Ama, işlem çok uzun sürdürülürse, aromatik halka bozulabilmektedir. Bu doğrudan yükseltgeme yöntemini kısıtlar ve dolaysız yükseltgemenin oluşmasına yol açmaktadır (Balcı 2010).

- **Benzenin Sülfonlanması ve Hidrolizi ile**

Benzen ilk olarak derişik sülfürik asit ile sülfolanır ve tepkime karışımından sodyum tuzu olarak ayrılmaktadır. Daha sonra, sodyum benzen sülfat 300°C 'de sodyum hidroksit ile eritilmektedir. Sodyum fenatı yansızlaştırmak için mineral asit kullanılır ve fenol elde edilmektedir (Solomons and Fryhle 2002).

- **Benzenin Klorlanması ile**

Bu yöntem, Dow yöntemi diye adlandırılır ve benzen klorürün kostik soda çözeltisi ile hidrolizine dayanmaktadır. Bu yöntemin sanayide kullanılmasının güçlüğü, benzen halkası ile klor arasında oluşan kuvvetli bağdan gelmektedir.

- **Kumin (Kümen) Yöntemi ile**

Son yıllarda geliştirilen bu yöntem, fenol elde etmede kullanılan ana kaynak olmaktadır. İzopropil benzen (ya da kumin) atmosferi, oksijeniyle yükseltgenip su ile parçalanırsa fenol ve aseton veren hidroperoksit elde edilmektedir (Jordan *et al.* 2000).

Fenol, petrol rafinerileri, fenolik reçineler, formaldehit reçineleri, kaprolaktam tekstil ve bazı farmasötik proseslerin üretiminden çıkan atık suyun içinde bulunmaktadır. Toksisitesi ve bozunması zor olduğundan, fenolün varlığı çevre ve insan sağlığı için önemli bir problem haline gelmektedir (Luttrell 2003). Çizelge 2.1’de farklı endüstrilerden kaynaklanan fenol konsantrasyonları verilmektedir.

Fenol, endüstriyel atık sularda (petrokimya, boya, kâğıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir. Günümüzde fenol, dünya çapında yaklaşık 6 milyon ton/yıl hızla üretilmekte ve önemli derecede artış eğilimi göstermektedir (Jordan *et al.* 2000).

Fenol, farklı amaçlı maddelerin yerine kullanıldığında birçok maddenin (örneğin çay, şarap ve tütsülenmiş gıdalar) doğal bileşenleri olup fosil yakıtların ve tütünün yanmasından çıkmaktadır. Fenol, fenol içeren ürünlerin imalatından, kullanılmasından ve bertaraf edilmesinden sonra toprak, hava ve suda bulunabilmektedir. Toprakta bulunan fenol, yeraltı sularına taşınmaktadır. Çevredeki bakterilerin hızla fenolü parçalama süreleri,

- Havada 1-2 gün içinde parçalanmaktadır.
- Suda bir hafta veya daha fazla (9 gün) parçalanma sürmektedir.
- Toprakta ise kalan fenol bakteriler veya diğer mikroorganizmalar tarafından 2-5 gün içinde parçalanmaktadır (ATSDR 2008). Hayvan atıklarında, organik materyallerde bulunmaktadır ve havada benzen fotooksidasyon ürünü olarak oluşturulabilmektedir (Busca *et al.* 2008).

Çizelge 2.1. Endüstriyel atık sulardan kaynaklanan fenol konsantrasyonları (Balcı 2010)

Endüstriyel Kaynaklar	Fenol Konsantrasyonu (mg/L)
Petrol Rafinerisi	40-185
Petrokimya	200-1 220
Tekstil	100-150
Deri	4,4-5,5
Kömür Ocağı	600-3 900
Kömür Dönüşümü	1 700-7 000
Demir Endüstrisi	5,6-9,1
Kauçuk Endüstrisi	3-10
Selüloz ve Kâğıt Endüstrisi	22
Ahşap Koruma Endüstrisi	50-953
Fenolik Reçine Üretimi	1 600
Cam Elyafı Üretimi	40-2 564
Boya Üretimi	1,1
Kömür (Fenol Arıtımı Olmaksızın)	28-12 000
(Fenol Arıtımı ile)	4,5-150
Mineral Yağ Endüstrisi	50-600
Benzen Saflaştırma	210
Azot	250
Kömür Katranı	300
Plastik Fabrikası	600-2 000



Şekil 2.1. Katı fenol kristalinin görünümü

2.2. Fenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Benzen halkasındaki karbon atomlarına bir veya birden fazla hidroksil (OH^-) grubunun doğrudan bağlanmasıyla oluşan organik bileşiklere fenoller denilmektedir. Çizelge 2.2 ve 2.3’de fenolün özellikleri verilmiştir.

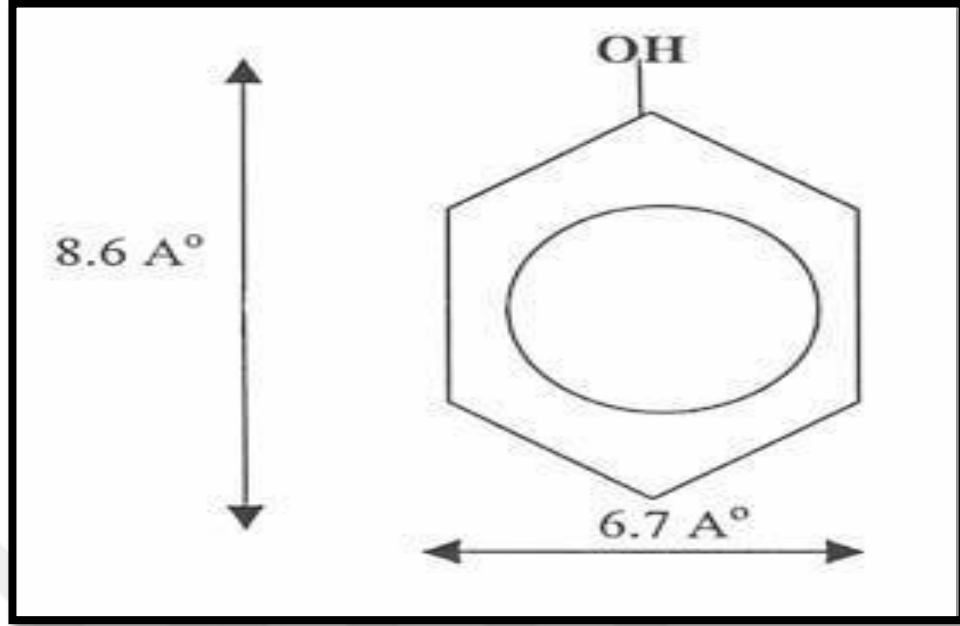
Çizelge 2.2. Fenolün fiziksel özellikleri (ATSDR 2008)

Fiziksel Özellikleri	Açıklama
Görünümü	Renksiz veya beyazdan hafifçe pembeye çalan renkte kristal katı şeklindedir.
Kokusu	Keskin, katran benzeri bir koku ile karakterizedir.

Fenol, hidroksil benzen de denilen, çok yönlü organik bir bileşiktir. Bu nedenle fenol, hidroksi benzenin özel adı olup hidroksi benzenden türemiş bileşik sınıfının da genel adıdır (Solomons and Fryhle 2002). Şekil 2.2’de fenolün kimyasal yapısı verilmiştir.

Çizelge 2.3. Fenolün kimyasal özellikleri (ATSDR 2008)

Kimyasal Özellikleri	Açıklama
Kimyasal Formülü	C ₆ H ₆ O/C ₆ H ₅ OH
Kimyasal Adı	Fenol, Fenik asit, Karbolik asit ve hidroksi benzen olarak da bilinir.
Molekül Ağırlığı (g/mol)	94,11
Kaynama Noktası (Teb) (°C)	181,75
Erime Noktası (Tmelt) (°C)	40,9
Yoğunluk (g/cm ³)	1,06
Suda Çözünürlük (20°C’de) (gfenol/mlH ₂ O)	84 (orta)–9,3/100
Buhar Basıncı (Pa) (20°C’de)	47
Bağıl Buhar Yoğunluğu (hava = 1)	3,2
Buhar / Hava Karışımının 20°C’de (hava = 1) Bağıl Yoğunluğu	1,0
Parlama Noktası (°C)	79 (kapalı kap)
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)	715
Patlayıcı Limitler, Hacimce Havada (hacim%)	1,3–9,5
Log Pow olarak Oktanol/Su Ayırma Katsayısı	1,46



Şekil 2.2. Fenolün kimyasal yapısı (Balcı 2010)

2.3. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları

Fenolün kullanım alanları; petrokimya tesisleri, yağ rafinerileri, plastik fabrikaları, kauçuk sanayisi, cam elyaf üretimi, fenolik reçine üretimi, sentetik fenol üretimi, kok fırınları, azot işleme prosesleri, katran damıtma fabrikaları, orlon yapımı, plastik reçine üretimi ve çorap fabrikaları olarak sıralanabilmektedir (İmren 2011).

Saf bir madde olarak fenol, antiseptik ve gastrik anestezik olarak veteriner tıbbında, tutkalda peptitleştirici madde olarak, mikrop öldürücü ve lokal anestezik özellikleri için bazı krem ve tıraş sabunu hazırlamak için dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Solvent, rafineri ve yağlayıcı üretiminde, bloke izosiyanat monomerler için bloke edici madde olarak, kimyasal analizde reaktif olarak ve birincil bir petrokimyasal ara madde olarak kullanılmaktadır.

En büyük kullanımı (%35 oranında), kontraplak yapıştırıcı, inşaat, otomotiv ve alet sanayiindedir. Düşük maliyetli termoplastik reçineler olan fenolden, formaldehit reçineleri (Bakalit) gibi fenolik reçineler üretilmektedir.

Fenol aynı zamanda polifenoksi ve polisülfon polimerler, korozyona dayanıklı polyester ve polyester polioller üretmek için kullanılmaktadır. Fenol, sürfaktan, gübre, patlayıcı, boya ve boya giderici, tekstil, kauçuk ve plastik gibi plastikleştiriciler ve antioksidanlar, kür ajanları vb. üretiminde kullanılmaktadır. Ksilanol, alkilfenol, klorofenol, anilin ve diğer ikincil ara ürünlere dönüştürülebilmektedir. Fenol aynı zamanda, aspirin gibi farmasötiklerin sentezi için bir yapı taşı olarak da kullanılmaktadır (Busca *et al.* 2008).

1930'lu yıllarda bakalit gibi formaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılan fenol, Birinci Dünya Savaşı yıllarında patlayıcı yapımında kullanılan pikrik asit üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde ise pikrik asit, ilaç, boya ve patlayıcı sanayinde kullanılmaktadır. Aspirin ve boyarmadde üretiminde hammadde olarak kullanılan karboksi fenoller (salisilat), fenollerden elde edilmektedirler. Fenolün ticari olarak en çok kullanıldığı alan, formaldehitler ile girdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları Bisfenol A (difenil propan) üretimidir. Bisfenol A, epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi, izolasyon sistemleri ile yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmakta olan fenolik reçineler de fenollerden yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en sık kullanıldığı alanlardan biri de plastik sanayidir. Fenoller plastik üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Banat *et al.* 2000). Fenol ve türevlerinin kullanım alanları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Fenol ayrıca ev temizleme ürünlerinde ve tüketici ürünlerinde dezenfektan olarak kullanılmaktadır: Ağız gargaraları, diğer tüm gargaralar ve boğaz spreylerinde de kullanılmaktadır (ATSDR 2008).

Fenol ve türevleri, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), tekstil endüstrisi, fiberglas üretimi vb. gibi birçok endüstri alanında da kullanılmaktadır. Klorofenoller, soğutucu, yangın geciktirici, boya, çözen, herbisit ve pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Aksu ve Yener 2001).

Çizelge 2.4. Fenol ve türevlerinin kullanım alanları (Balcı 2010)

Fenol Türevleri	Kullanım Alanları
Fenolik Reçineler	• Kâğıt sanayi • Kauçuk işleme sanayi • Kalıplama • Tabaka haline getirilmiş reçineler • Bağlayıcı olarak • İzolasyon malzemesi
Bifenol A	• Epoksi Reçineler • Polikarbonat reçineler • Fenoksi reçineler • Polisülfon reçineler • Korozyona dirençli poliestерler
Klorofenoller	• Boya sanayi • İlaç sanayi
Sikloheksanon	• Adipik asit • Kaprolaktam • Çözücü olarak
Alkil fenoller	• Fenolik reçineler • Anti oksidanlar • Plastikleştiriciler
Oktil fenoller	• Yüzey aktif maddeler • Plastikleştiriciler • Antioksidanlar
Dallanmış Nonil fenol	• Yüzey aktif maddeler • Yağlama yağı katkıları • Fenolik reçineler
Sodyum fenat	• Salisilik asit; aspirin, boya, ilaç • Anisol; insektisit, parfüm, çözücü
Pikrik asit	• Boya • İlaç • Patlayıcılar
2-,4-Diklorofenoksiasetikasit	• Esterler • Amin tuzları
Dallanmış Dodesil Fenol	• Yağlama yağı katkıları

2.4. Fenolün Çevreye ve Canlılara Etkileri

Fenol ve türevleri çevre kirliliği açısından önemli yer tutmaktadır. Bu kimyasallar, plastikler, boyalar, ilaç ve antioksidan üretimi, kâğıt ve kâğıt hamuru gibi pek çok endüstriyel sürecin bir bileşeni olarak karşımıza çıkmaktadır. Pek çok fenol bileşiği biyolojik sistemler üzerinde zehirli ve tehlikeli etkiye sahip olup sular vasıtasıyla besin zincirine girmektedir. Fenollerin 1 ppb'den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirmektedir. Endüstriyel atıkların yüzey sularına karışması ile tabiatı doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesi de olumsuz yönde etkilenmektedir. Daha çok çiftlik atıkları içerisinde bulunan humik asit, tannin ve lignin gibi doğal fenol polimeri yapıları ek olarak çeşitli pestisitlerden organofosforlu insektisitler, klorlu fenoksi asitlerin parçalanma ürünleri olarak klorlu ve nitrolu bileşikler olarak sulara karışmaktadır (Balcı 2010).

Fenolün sterilize edici etkisi, İngiliz cerrah Joseph Lister tarafından 1865 yılında keşfedilmiştir. Fenolün mikrop öldürücü etkisi, protein denatüre etme yeteneği ile ilişkili görünmektedir. Lipofil özelliklere sahiptir, bu nedenle hidrojen bağlarıyla pil proteinlerine bağlanmaktadır. Öte yandan, fenolün insanlar için sağlıkla ilgili etkileri vardır (Taylor and Chénier 2003). Birçok kullanım, Fenolün üretimi ve taşınması ile birlikte; teneffüs etme, yutma, göz veya deri ile temas ve deriden absorbe etme bu maddenin işçilere maruz kalmasına yol açabilir. Fenol deriden hızla emilir ve temas üzerine cilt ve göz yanmalarına neden olabilmektedir. Komalar, konvülsiyonlar, siyanoz ve ölüm, aşırı maruz kalıktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenol, karaciğer, böbrekler, akciğerler ve vasküler sistemi etkilemektedir. 1 g fenolün yenmesi insan için öldürücü etkisi vardır.

Nazi, imha yöntemlerini kullanma amaçlı fenolün toksisite etkisini, cezaevindekilere fenol enjeksiyonu yaparak teyit etmeye çalışılmıştır. Ölüm birkaç saniyede ortaya çıktığı ve bu yöntemin etkili ve ekonomik olduğu düşünülmüştür (Luttrell 2003). Fenolün kanserojen etkiye sahip olduğunu gösteren hiçbir kanıt bulunamamaktadır (Busca *et al.* 2008).

Bunların dışında fenoller, uzun yıllar zararlı böceklerin ve otların öldürülmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla klorofenol ve kresol gibi fenol türevleri kullanılmaktadır. Fenol, anestezik etkilerinden dolayı, ilaç sektöründe, özellikle merhemlerde, göz ve kulak damlalarında, boğaz pastillerinde ve antiseptik losyonlarda kullanılmaktadır. Fenolün %1-2'lik seyreltik çözeltileri tıpta kaşıntıya karşı ilaç olarak kullanılmaktadır. Ancak derişikliği arttırıldığında deri ve mukozayı tahriş ettiği ve sinir sistemini etkileyen çok zehirli bir madde olduğundan dolayı, fenolün antiseptik olarak kullanımı büyük ölçüde azalmaktadır (Barron *et al.* 2002).

Endüstriyel atık olan fenol bileşigi biyolojik sistemler üzerinde zehirli ve tehlikeli etkiye sahip olup sular vasıtasıyla besin zincirine girmektedir. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşmaktadır (Balcı 2010).

İşyerlerinde imalat süreçlerinde kullanılan fenolün deriyle teması ya da havaya karışması sonucunda ya da bazı tıbbi ürünlerin (pastil ve merhem gibi ağız yoluyla alınan ilaçlar) kullanımından dolayı insanlar fenole maruz kalabilmektedir. Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilerinin olduğu görülmektedir.

Ağız ya da deri yoluyla fenole maruz kalındığında deriye, gözlere ve mukozaya büyük oranda zarar vermektedir. Bu ters etkiler fenolün akut (fenole maruz kalma süresi 14 günden daha az) etkisi olarak bilinmektedir. Kronik maruz kalma sonucunda oluşan etkiler (365 günden daha fazla) ise iştahsızlık, ileri derecede kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, idrarda siyah renk oluşumu, sindirim sisteminde tahriş gözlenmekte, kan basıncındaki değişim sonucu karaciğerde ve böbrekte hasar ortaya çıkabilmekte, sinir sistemini negatif olarak etkilemektedir (EPA 2002; Balcı 2010). Bazı durumlarda absorbe edilen fenolün kandan süzülmesi sırasında böbreklere verdiği zarar ölümcül olabilmektedir. Bu tip fenol zehirlenmelerinin karakteristik belirtisi idrarın yeşil, kahverengi ve hatta siyah renkli oluşudur. Hayvan üzerinde yapılan çalışmalarda da ağız yoluyla fenole maruz kalan hayvanların yavrularında normal olmayan bir gelişme, büyüme geriliği ve kilo kayıpları gözlemlenmiştir (Balcı 2010).

İnsanlar tıbbi ürünler, sigara ve bazı gıdaların tüketimiyle de fenole maruz kalmaktadır. Akciğer, karaciğer ve böbrekte diğer dokulara göre daha yüksek oranda bulunmasına rağmen vücutta büyük oranda dağılır ve atılımı hızlı olmaktadır. Bu nedenle fenolün vücutta önemli bir birikim yaptığı görülmemiştir (USEPA 2000).

Fenole deri yoluyla temas edildiğinde ıslanan elbiseler hemen çıkartılmalı, fenole maruz kalan deri bol sıcak su veya etil alkol çözeltisi ile yıkanmalıdır. Bu işlem ciddi sonuçlar çıkmadan fenolün giderilmesi sağlanmış olunur. Fenolün göz ile temas etmesi halinde ise gözler bol sıcak su ile yıkanmalı ve hemen bir doktora başvurulmalıdır. Fenol ve ilgili bileşikler alıcı ortamda oksijen azalmasına sebep olarak sucul yaşam ve insan üzerinde toksik etki yarattığı için fenol ve birçok türevi tehlikeli kirletici olarak düşünülmektedir. Ayrıca, içme sularının dezenfeksiyonu için yapılan klorlama işlemi sonucunda, çok kötü koku ve tada sahip kanserojen klorofenoller oluşmaktadırlar. Klorofenoller düşük konsantrasyonlar da bile yüksek toksik özellik göstermektedirler ve aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirmektedirler. Bu nedenle sulara deşarjından önce bu tür atık suların arıtılması zorunlu hale gelmektedir (Kuleyin 2007).

WHO, fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0,002 mg/L olarak belirlemektedir. Yaklaşık 2 mg/L'lik fenol konsantrasyonları organları etkileyen özelliğinden dolayı deniz faunası üzerinde toksik etki göstermektedir ve 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır (WHO 1994).

Balıklar için öldürücü derişim değerleri, canlı türüne, sıcaklığına, suda kalma süresine, suda çözünmüş oksijen ve mineral miktarına göre geniş aralıkta değişmektedir (Körbahti ve Tanyolaç 2003).

WHO, içme sularında bulunabilecek maksimum fenol türevlerini; 2-,4-,6-triklorofenol için 200 µg/L, pentaklorofenol için 9 µg/L, 2-klorofenol için 10 µg/L ve 2,4-diklorofenol için 40 µg/L olarak sınırlamaktadır. USEPA'nın Federal Kayıt Listesinde, 11 tane fenol türevi, insan sağlığı açısından tehlikeli kabul edilmiş ve maksimum kabul

edilebilir konsantrasyonları, toksiklik derecelerine göre 60-400 µg/L arasında sınırlamaktadır. Çizelge 2.5’de fenol ve türevleri için sınır konsantrasyon değerleri verilmiştir (WHO 1994).

Çizelge 2.5. Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır değerleri (Balcı 2010)

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tat Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Kons. (µg/L)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/L)
Fenol	100	1	1 000	100	3000	-
2-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5 Triklorofenol	1	<0.1	100	1	2600	x
2,4,6 Triklorofenol	1	1	100	1	-	12
Pentakloro fenol	1	1	1000	100	21	-

Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır.

(x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır. Ayrı tasfiye edilmelidir.

* : Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

Fenoller, deniz hayatı için tehlikeli olmaktadır. Fenollerin deniz sularında bulunmaları sonucu balıklar ve diğer canlı türleri olumsuz etkilenmektedir. Fenolün, deniz sularında serbest amonyak ile beraber bulunması halinde, balıkların bünyelerine geçişi hızlanmaktadır. Ayrıca fenol ve türevleri, sulardaki oksijen ihtiyacını arttırmaktadır (Baykan 2004; Roostaei and Tezel 2004).

2.5. Sularda Fenol ve Bulunma Şekilleri

Atık sularda fenol; endüstriyel proseslerde fenol ve fenol türevleri sıkça kullanılmakta ve bu endüstrilerden çıkan atıklar, atık sulardaki fenolik bileşiklerin kaynağını oluşturmaktadır. Fenol içerikli atık suların oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı üreticileri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır. Fenol içeren atık suların diğer kaynakları arasında, orlon üretimi, kâğıt üretim tesislerinde kostik havalı temizleyiciler, azot işleme, tekstil fabrikaları, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kullanılmış kauçukların geri kazanıldığı tesisler olarak gösterilebilmektedir.

Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Pentaklorofenolün yıllık üretimi 5000 tondur. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için doğaya girip birikebilmektedirler. Ayrıca kazara olan dökülmeler, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisit depolama alanlarından sızıntılar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasındadır (Ünal 2001). Fenol için limit değerler Çizelge 2.6 ve 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Atık suların fenol içeriğine göre altyapı tesislerine deşarjı için limit değerleri (SKKY 2004’e göre belirlenen değerler) (Balcı 2010)

Atık Suların Atık Su Altyapı Tesislerine Deşarjında Fenol Açısından Öngörülen Atık Su Standartları	
Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	20 mg/L
Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	10 mg/L

Çizelge 2.7. Bazı endüstrilerin fenol açısından alıcı ortama deşarj limitleri (Balcı 2010)

Endüstri Tipi	Alıcı Ortama Deşarj Limiti (mg/L) Açısından	
	2 Saatlik Kompozit Numune	24 Saatlik Kompozit Numune
Kömür Hazırlama, Enerji Üretim Tesisleri	1	0,5
Tekstil Sanayi	1	0,5
Petrol Sanayi	2	1
Kimya Sanayi	2	1

İçme sularında fenol; İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün bulunması suyun tadını bozmaktadır. EPA, yüzey sularının 1 ppb'den az fenol içerebileceğini belirtmektedir.

Evsel ve endüstriyel atık sularda, doğal sularda ve içme suyu temini amacı ile kullanılan suların klorlanması kokulu ve hoş olmayan tatla klorofenollerin oluşmasına neden olmaktadır. Kimyasal olarak canlı hücreleri yok etmek için kullanılan klorofenollerin tat ve koku başlangıç değerleri düşüktür. Kokulu birçok klorofenol bileşiğinin (monoklorofenol ve diklorofenol) tat başlangıç değeri olarak içme suyunda 0,1 µg/L'den fazla klorofenoller bulunmamalıdır. Yalnız fenol ve pentaklorürler hariç tutulmalıdırlar. Çünkü bu bileşikler tat başlangıç değeri 100 µg/L olarak belirlenmektedir. Eğer suda 100 µg/L'nin üstünde fenol varsa bu suya klorlama yapılmamalıdır.

Klorofenollerle içme suyunun kirlenip kirlenmediğini anlamak için su kaynağının fenol ve klorlanmış fenolik pestisitle kirlenme durumu araştırılmaktadır. Ham suda fazla miktarda fenol varsa azaltılmalıdır. Bilhassa klorlama işlemine başlamadan önce sudaki az klor fenoller, oksidasyon işlemi ile çok klorlu bileşikler daha etkili bir şekilde aktif kömür absorpsiyonuyla giderilebilmektedir.

Kömür destilasyon ünitelerinden, petrokimya endüstrisinden ve birçok fenol kullanan endüstri atıklarının suya verilmesiyle ham suda fenol bulunmaktadır. Aynı zamanda

nadir de olsa evsel atık sularında da görülmektedir. Fenollü sular klorlandıktan sonra esas reaksiyon ürünü olarak 2 ve 4 klorofenol, 2,4 diklorofenol ve 2,4,6, triklorofenol meydana gelmektedir. 2,4 diklorofenol herbisitlerin (2,4-D) ara ürünü olarak ve pentaklorofenole bağlı olarak oluşmaktadır.

- Fenol için bazı düzenlemeler ve öneriler şunları içerir:

EPA, içme suyundaki fenolün 6 mg/L konsantrasyonda 10 güne kadar maruz kalmasının bir çocuğun herhangi bir olumsuz etkiye neden olmayacağını tespit etmiştir. EPA, içme suyunda 2 mg/L fenole maruz kalmanın herhangi bir olumsuz etkiye neden olmasının beklenmediğini tespit etmiştir (EPA 2002; USEPA 2000). FDA, şişelenmiş içme suyundaki fenol konsantrasyonunun 0,001 mg/L'yi geçmemesi gerektiğini tespit etmiştir. OSHA, 8 saatlik bir çalışma günü boyunca havadaki ortalama 5 ppm fenol miktarını yasal olarak sınırlamaktadır (ATSDR 2000). Çizelge 2.8'de fenol içeriğine göre su kaynaklarının kalite sınıflandırma değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. Fenole göre kıta içi su kaynaklarının sınıflandırılması (Balcı 2010)

Kıta İçi Su Kaynaklarına göre Kalite Parametreleri				
Parametre	1. Sınıf	2. Sınıf	3. Sınıf	4. Sınıf
Fenolik Maddeler (mg/L)	0,002	0,01	0,1	>0,1

2.6. Fenolün Azaltılması için Kullanılan Alternatif Teknolojiler

Fenoller doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik (DNA'ya zarar veren), mutajenik (kanserojen etkiye neden olan) ve hepatotoksik (karaciğere zarar veren) etkiler göstermekte, respirasyon (solunum) ve fotosentez mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Tüm bu nedenlerle fenollerin çevre açısından bulundukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem

taşımaktadır. Fenolün geri kazanımı gerek suların arıtımı gerekse endüstrinin çeşitli kollarında kullanılan bir madde olarak, üretim ekonomisine yeniden kazandırılmasını sağlamakla birlikte oldukça pahalı bir işlemdir. Yalnızca fenol arıtımının önerildiği durumlarda biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma; biyo filtreler, aktif çamur yöntemi, uzun havalandırmalı aktif çamur sistemleri ve doğal sulama yatakları şeklinde farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir. Biyolojik arıtım, çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanarak giderilmesi işlemidir. Bir çok bakteri ve fungus aromatik bileşikler karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilmektedir. Yeterli bir biyolojik arıtma verimi elde edebilmenin temel koşulu toksik madde konsantrasyonunu belirli bir seviyede tutmaktır. Yapay biyolojik arıtma yöntemleri için 150-160 mg/L'lik fenol konsantrasyonu limit olarak verilirken, doğal biyolojik arıtma (sulama ve filtre yatakları) için aynı limit 125-500 mg/L olarak verilmektedir (Balcı 2010).

Çeşitli atıklardaki fenol uzaklaştırma prosesleri olarak, aktif çamur prosesleri gibi biyolojik yöntemler ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu proseslerin, fenolün yeniden kazanımı konusunda zorlukları bulunmaktadır. Aktif karbon kullanarak adsorpsiyon işlemleri, iyon değiştirme prosesleri ve katı ekstraksiyon prosesleri, yüksek oranlarda arıtmalar için kullanılabilir. Membran filtrasyonu, iyon değişimi/adsorpsiyon metotları, ozonlama/biyolojik yöntemler ve katyonik maddeler ile yapılan koagülasyon işlemi fenol uzaklaştırmada kullanılan metotlar olarak sıralanmaktadır (Sharp *et al.* 2006).

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi ya da daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Kimyasal oksidasyon, serbest ya da bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyişle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanmaktadır. Klor (Cl_2), ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat (KMnO_4) ve kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) en sık kullanılan oksidanlardandır. Ozon güçlü bir oksitleyicidir. Atık sulardaki organik maddeler ve mevcut mikroorganizmalarla kolayca reaksiyona girmektedir. Endüstriyel atıkların

arıtılmasında ozon en çok fenol giderme, tat ve koku giderme ve siyanür (CN^-) giderme amaçları ile kullanılmaktadır. Ozonla arıtma etkili fakat pahalı bir yöntemdir. Kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kireç) en çok kullanılan reaktiftir. KOİ gidermede pek etkili değildir (%20-40 oranlarında). Ancak ağır metal uzaklaştırmada (%90-99 oranlarında), bulanıklık, askıdaki katı madde ve yağların giderilmesinde çok etkili bir yöntemdir.

Adsorpsiyon kısaca, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması olarak tanımlanmaktadır. Üzerinde tutundukları katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilmektedir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon en çok kullanılan adsorbenttir. KOİ, amonyak (NH_3) ve azot (N) uzaklaştırmada yaklaşık %50-70 oranlarında verim sağlamaktadır. Adsorbent olarak kullanılan diğer maddelerle de bu değere yakın verimler elde edilmektedir. Bunlar; zeolit, kaolin, aktif alümina, bentonit gibi adsorbentlerdir. Fenoller için kullanılan sorbentler genelde iyon değiştiriciler ve yüksek yüzey alana sahip adsorbentlerdir. Bunlara örnek olarak, stiren divinilbenzen kopolimer, iyon değiştirici reçineler verilebilmektedir (Hruby *et al.* 2004).

Fenol içeren atık su, fenolün toksisitesinden dolayı açık suda arıtılmadan uygulanmayabilir. Aynı zamanda içki ve gıda işleme sularında tatların farklılaşmasına katkıda bulunmaktadır. Bu bileşiklerin bazılarının zehirli doğası nedeniyle EPA, yüzey sularında fenolün 1 ppb'nin altında bir su arıtma standardı koymaktadır. İtalya'da, Avrupa Birliği'nin önerileri ile mutabakata varılmaktadır. İçilebilir ve maden sularındaki fenollerin limiti 0,5 ppb, atık su emisyon limitleri ise 0,5 ppm ve kanalizasyon sistemi için 1 mg/L olarak belirlenmektedir (152/2006 sayılı kanun) (USEPA 2000; EPA 2002; Busca *et al.* 2008).

Fenol içeren atık suların arıtmalarında, biyolojik yöntemler, organik çözücüler ile ekstraksiyon, adsorpsiyon prosesleri, kimyasal oksidasyon ve koagülasyon, flokülasyon gibi fiziksel ve kimyasal metotlar sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler tek başına uygulanabilse de, genellikle arıtım tesislerinde bu yöntemlerin iki ya da daha fazlası bir arada

uygulanmaktadır (Koymatcık 2011). Çizelge 2.9'a fenolün azaltılması için kullanılan alternatif teknolojiler verilmiştir.

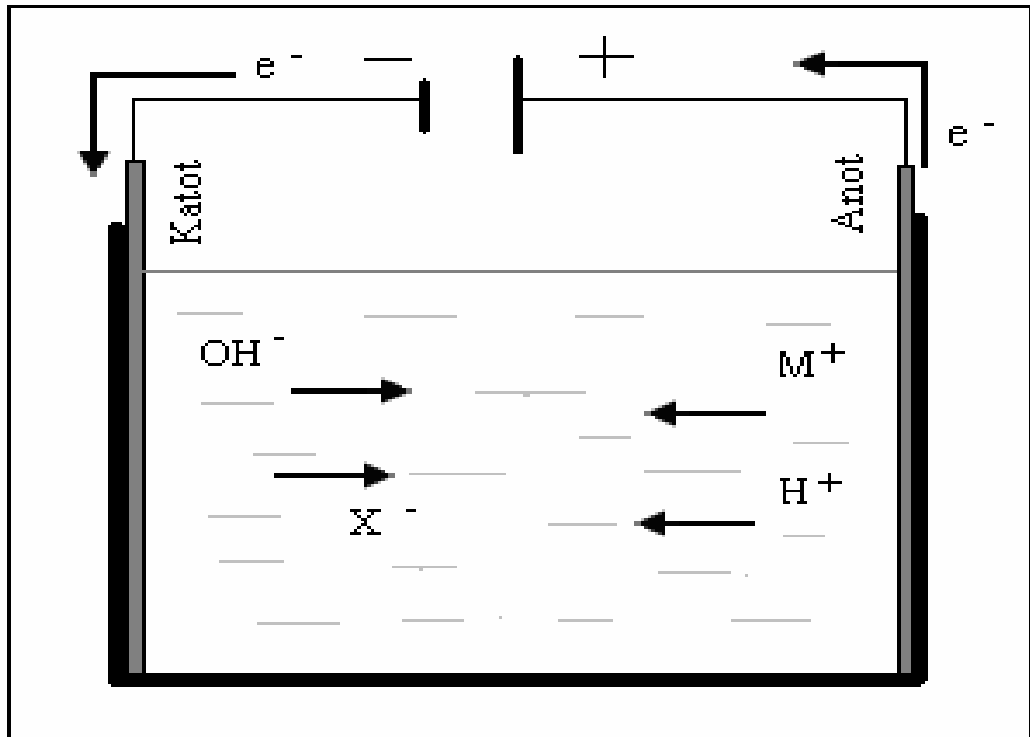
Çizelge 2.9. Fenolün azaltılması için kullanılan alternatif teknolojiler (Busca *et al.* 2008)

Fenolün Su Çözeltilerinden Ayrılması için Kullanılan Teknolojiler	Su Çözeltilerinde Fenolün Yok Edilmesi için Kullanılan Teknolojiler	Gaz Halindeki Akımlardan Fenolün Azaltılması	
		Fenol Geri Kazanımına veya Konsantrasyona İzin Veren Teknolojiler	Fenol Yok Etme Teknolojileri
Buhar Distilasyonu ile Ayrırma	Suda Çözünen Fenolün Hava veya Oksijen ile Oksidasyonu	Yoğuşma	Termal Oksidasyon
Ekstraksiyon ile Ayrırma	Kimyasal Oksidantlarla Islak Oksidasyon	Sıvılarda Emilim	Katalitik Oksidasyon
Adsorpsiyon ile Ayrırma	Elektrokimyasal Oksidasyon	Katılarda Adsorpsiyon	Fotokatalitik Yok Olma
Membran Pervaporasyonuy la Ayrıştırma	Fotokatalitik Oksidasyon	Membran Ayrımı	Biyo Filtreleme
Membran Bazlı Solvent Özütleme ile Ayrıştırma	Fazöltik Suyun Fenol Gazlaştırması		Gaz Halindeki Akımlardan Fenol Çıkarmak için Kombine İşlemler
	Elektrik Deşarjlarının Fenolün Bozunmasına Uygulanması		
	Biyokimyasal İndirgeme		
	Kombine ve Ardışık Süreçler		

2.7. Elektrokimyasal Arıtım Prosesleri

Su arıtımında elektrik kullanımı ilk olarak 1889 yılında İngiltere’de önerilmiştir (Chen 2004). Mineral zenginleştirme için elektroliz uygulamasının patenti 1904 yılında (Elmore 1905; Chen 2004), alüminyum (Al) ve demir (Fe) elektrotlarla elektrokoagülasyon sisteminin patenti ise 1909 yılında ABD’de alınmıştır (Chen 2004). İçinde elektroliz uygulaması mineral zenginleştirme 1904 yılında Elmore tarafından patentlenmiştir (Elmore 1905).

Elektrokimyasal arıtım (Elektroliz) prosesleri, elektrik iletkenliğinin olduğu elektrot elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen bir bileşiği bileşenlerine ayırmak veya elektrolit çözeltideki katyonları katot olarak Şekil 2.3’de gösterildiği gibi seçilen uygun plaka üzerine kaplamak amacıyla kullanılan ve elektron transferi dışarıdan desteklenen prosesler olarak tanımlanmaktadır (Avcu 2010). Çizelge 2.10 ve 2.11’de elektrokimyasal arıtım prosesinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.



Şekil 2.3. Elektroliz hücresi (Kurt 2007)

Sermaye yatırımı ve pahalı elektrik arzı nedeniyle, elektrokimyasal su veya atık su teknolojileri o zamanki dünyada geniş uygulama alanı bulamamaktadır. Bununla birlikte, ABD ve eski SSCB'de sonraki yarım yüzyıldaki kapsamlı araştırma, bol miktarda bilgi toplamış ve içme suyu arzının giderek artan standardı ve atık su deşarjı ile ilgili katı çevre düzenlemeleri ile elektrokimyasal teknolojiler son yirmi yılda dünya çapında önemini tekrar kazanmıştır. Günümüzde elektrokimyasal teknolojiler sadece maliyet açısından diğer teknolojilerle kıyaslanabilir nitelikte olmayıp, aynı zamanda daha verimli ve daha kompakt bir hale gelmektedir. Bazı durumlarda, elektrokimyasal teknolojiler, ısıya dayanıklı kirletici içeren atık suların arıtımında vazgeçilmez bir adım haline gelmektedir (Chen 2004).

Çizelge 2.10. Elektrokimyasal arıtım prosesinin avantajları (Akbulut 2000; Mollah 2001)

Elektrokimyasal Arıtım Prosesinin Avantajları

- Basit araç gereç gerektirmektedir. Ayrıca basit işletme parametreleri ile iyi bir verim elde edilebilmektedir.
 - Atık suların elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle arıtılmasıyla renk ve koku giderim sağlamaktadır.
 - Elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle birçok kirletici bir arada giderilmektedir. Yani alternatif proseslerde belli kirleticileri gidermede birkaç proses ard arda kullanılabilir. Ancak elektrokimyasal prosesler de bu kirleticiler tek bir prosesle giderilebilmektedir.
 - Elektrokimyasal arıtım prosesleri düşük bakım maliyeti ve iş gücü gerektirmektedir.
 - Düşük enerji ihtiyacından dolayı gereken enerji kolayca karşılanabilmektedir.
 - Yüksek sıcaklıklar proses için bir problem oluşturmamaktadır.
 - Daha az kimyasal madde kullanılmaktadır.
-

Çizelge 2.11. Elektrokimyasal arıtım prosesinin dezavantajları (Akbulut 2000; Mollah 2001)

Elektrokimyasal Arıtım Prosesinin Dezavantajları

- Elektrot, atık su içindeki çözünmüş maddelerin oksidasyonu sonucu oksitlenmektedir.
 - Birçok yerde elektrik maliyeti yüksektir (Ancak kullanılması gereken enerji çok düşük olduğundan yüksek bir maliyet oluşturmaz).
 - Atık sudaki süspanse maddelerin yüksek iletkenliğe sahip olması istenilmektedir.
 - Bazı çalışmalarda çözünebilir maddeler hidroksit şeklinde çökebilmektedir.
-

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunmaktadır (Ihara *et al.* 2004). Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atık su arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, elektrotların yerleşimi, uygulanan akım, elektriksel gerilim, pH, arıtım süresi, kontrol parametreleri ve prosesin tipi) (İlhan vd 2007).

2.7.1. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon; alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+2} , Fe^{+3}) gibi çözünebilen ve yumaklaştırıcı özelliğe sahip metal elektrotları kullanılarak kirlilik giderimi yapıldığı elektrokimyasal arıtım yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Fil 2014). Çizelge 2.12’de prosesde oluşan reaksiyonlar, Çizelge 2.13’de prosesin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.12. Elektrokoagülasyon prosesinde elektrolit cinsine bağlı oluşan reaksiyonlar (Kurt 2007; İlhan vd 2007; Kul 2015)

Fe	Anotta	$4\text{Fe}_{(s)} \rightarrow 4\text{Fe}^{+2}_{(aq)} + 8e^{-}$ $4\text{Fe}^{+2}_{(aq)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 8\text{H}^{+}_{(aq)}$
	Katotta	$8\text{H}^{+}_{(aq)} + 8e^{-} \rightarrow 4\text{H}_{2(g)}$
	Toplam reaksiyon	$4\text{Fe}_{(s)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$
Fe	Anotta	$\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{+2}_{(aq)} + 2e^{-}$ $\text{Fe}^{+2}_{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
	Katotta	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$
	Toplam reaksiyon	$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$
Al⁺³	Anotta	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3}_{(aq)} + 3e^{-}$
	Çözeltide	$\text{Al}^{+3}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+}_{(aq)}$
	Toplam reaksiyon	$n\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$

Çizelge 2.13. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları (Kurt 2007; Kul 2015)

Avantajları	Dezavantajları
• Daha az bakım gerektiren elektroliz hücresinin kontrolü kolay ve reaktiflerin alıkonma süreleri kısadır. • Arıtılmış su temiz, renksiz ve kokusuz, oluşan çamur ise kolaylıkla çöktürülebilir ve susuzlaştırılabilir yapıdadır. • Oluşan yumaklar daha büyük boyutlarda, daha az su tutmalarının yanı sıra asitlere karşı daha kararlı olduklarından filtrasyon ile daha hızlı ayrılabilir. • Suda çözünmüş katı madde içeriği kolaylıkla giderilebilir. Suyun yeniden kullanımı göz önüne alındığında daha düşük geri kazanım maliyeti sağlamaktadır. • Kimyasal madde gereksinimi olmadığından ikincil bir kirlenmeye sebep olmamaktadır. • Oluşan gaz kabarcıklarının su yüzeyine çıkmasıyla, kirleticileri çözeltinin üst kısmına doğru taşıyabilir ve bu sayede kirleticiler kolaylıkla ana çözeltiden ayrılabilir. • Güneş panellerinin sisteme entegre edilmesiyle elektrik bulunmayan kırsal alanlarda da kullanılmaktadır.	• Yükseltgenmenin bir sonucu olarak çözünen anot materyalinin düzenli aralıklarla yenilenmesi gerekmektedir. • Elektrik kullanımı çoğu yerde pahalı olabilmektedir. • Katot yüzeyinde, geçirimsiz bir oksit tabakasının oluşumu sistem veriminin azalmasına neden olabilmektedir. • Arıtım için yüksek iletkenliğe sahip atık su kullanılması gerekmektedir. • Jelimsi yapıdaki hidroksit, zaman zaman çözünme eğiliminde olabilmektedir. • Anot ve katot bölgelerinde oluşan reaksiyonlar birbirleri üzerinde girişim yapabilmektedir. • İletkenliği zayıf olan sularda reaksiyon süresi uzayabilmektedir.

2.7.2. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, atık suda bulunan arıtılması gerekli kirliliklerin (organik ve çözünmüş çok küçük partikül halindeki süspansiyon maddeler) elektrik akımı kullanılarak, elektrotlarda suyun elektrolizi sonucu oluşan gaz kabarcıkları (H_2 ve O_2 gazı) ile birleşerek su yüzeyinde toplanması ve yüzeyde oluşan çamurun bir sıyrıcı yardımıyla uzaklaştırıldığı elektrokimyasal arıtım yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Fil 2014).

Elektrokoagülasyon da meydana gelen olayların aynısı burada da gerçekleşmektedir. Oluşan floklar çökebilecek ağırlıkta olmadıkları zaman yüzeyde toplanmaktadırlar. Bu durumda floklar yüzeyden sıyırma ile alınıp atık su deşarjı ile yüzey altından yapılmaktadır.

Ayrıca elektroliz esnasında katot ve anot reaksiyonları sonucu meydana gelen gaz çıkışı da önemlidir. Gaz kabarcıkları oluşan flokları yüzeye taşıyarak onların yüzmesini sağlamaktadır (Kurt 2007). Çizelge 2.14’de proseste oluşan reaksiyonlar verilmiştir.

Çizelge 2.14. Elektroflotasyon prosesinde oluşan reaksiyonlar (Kul 2015)

Anotta	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ $2OH^- \rightarrow H_2O_2 + 2e^-$ $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
Katotta	$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

2.7.3. Elektroflokülasyon

Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon kirlilik giderim yöntemlerini içeren hibrit bir prosestir. Elektroflokülasyon prosesinde anot materyali olarak Fe veya Al levha, katot materyali olarak çelik levha kullanımı tercih edilmektedir. Anotta Fe ve Al, Fe^{+2} ve Al^{+3} iyonlarına yükseltgenirken, katotta suyun elektrolizi sonucu H^+ iyonu ve $OH\cdot$ radikali oluşmaktadır. Fe^{+2} ve Al^{+3} iyonları ile $OH\cdot$ radikali reaksiyona girerek çökelebilen, $Fe(OH)_2$ ve $Al(OH)_3$ floklarına dönüşmektedirler. Bu flokların çökmesiyle birlikte de su ortamındaki kirliliklerin giderimi sağlanmış olunur. Bu giderim yöntemine elektroflokülasyon yöntemi denilmektedir (Chen 2004; Fil 2014).

2.7.4. Elektrofiltrasyon

Elektrofiltrasyon prosesin de ortama uygun şiddette elektrik akımı uygulanır ve mineral tanelerine çekim kuvveti hareketi kazandırılmaktadır. Bu hareketle beraber taneler süzme ortamından uzaklaştırılmaktadır. Zamanla süzme ortamı üzerinde biriken katı tanelerini uzaklaştırmak için, süzme işlemi kesintiye uğratılır ve filtre ortamında tersten temiz su geçirilerek kirlilik giderimi gerçekleştirilmektedir (Fil 2014).

2.7.5. Elektrofenton

Elektrofenton prosesi oksijenle doyurulmuş ve elektrokimyasal işlem sürecinde katottan sürekli oksijen geçirilen ve Fe^{+2} içeren sulu çözeltide H_2O_2 ve takiben $OH\cdot$ radikalinin olduğu elektrokimyaya dayalı yeni bir ileri oksidasyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Liu *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2007). Prosesin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.15’de verilmiştir.

Çizelge 2.15. Elektrofenton prosesinin avantaj ve dezavantajları (Fil 2014)

Avantajları	Dezavantajları
H ₂ O ₂ ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilmektedir. Bunun sonucunda nakliye ve depolama ihtiyacı ortadan kaldırılmaktadır.	H ₂ O ₂ katot ara yüzeyinde birikebildiğinden dolayı kısmen bozulabilmektedir.
Seyreltik H ₂ O ₂ çözeltisi işlem sırasında güvenliği arttırmaktadır.	Yüksek derişimler de protonlar elektronlar ile yarışır ve hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır.
Üretim prosesi ılımlı, sıcaklık ve basınçta basitçe gerçekleştirilmektedir.	
Fe ⁺² katotta tekrar üretilmektedir.	
Oksijen veya hava gönderilmesi tepkime çözeltisinin karışımını arttırmaktadır.	

Fenton reaksiyonları, metal katalizörler elektroliz ortamında elektrotlardan (anot: Fe) sağlanarak da gerçekleştirilebilmektedir (Kurt 2007).

2.7.6. Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal tepkimeler elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerdir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir (Kısacık 2010). Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti ara yüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekmektedir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve özellikleri etkileyen etkenler önemli olup, Bu etkenler; elektrot potansiyeli, elektrodun türü ve elektro katalizör, ortam bileşimi, sıcaklık, elektrot yüzeyine adsorpsiyon koşulları, elektrotun fiziksel hali, ortam pH'sı vb. olarak sıralanmaktadır. Elektrot türünün belirlenmesinde elektro katalitik özellik önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Solmaz 2009).

Elektrokimyasal bir sistemde anotta elektron verilerek (yükseltgenme) gerçekleşen olaya elektrooksidasyon denilmektedir. Anotta gerçekleşen bu olay sonucunda birçok yükseltgenme ürünleri oluşabilmektedir.

Elektrooksidasyon işleminde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Bundan dolayı bu işlemde etkili olan parametrelerin başında anotun katalitik aktivitesi gelmektedir. Akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Ayrıca anotta atık suda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da oluşabilmektedir.



Klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle bazı organik bileşikleri oksitleyebilir. Yapılan çalışmalarda atık su tipine bağlı olarak farklılık gösterse dahi elektrooksidasyon işleminde ortalama %90 oranında KOİ giderimi elde edilebilmektedir (İlhan vd 2007; Kısacık 2010).

Anot reaksiyonları:



Anotta yükseltgenme olup, Oksidasyon reaksiyonları hakimdir.

Katot reaksiyonları:



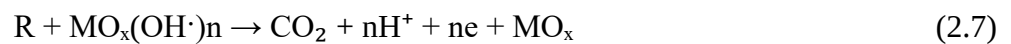
Katotta indirgenme olup, Redüksiyon reaksiyonları hakimdir (Kurt 2007).

Elektro oksidatif arıtım, biyolojik olarak zor bozulabilen organik moleküllerin azaltılması ve bazı endüstriyel atık suların dezenfeksiyonu için çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemler olarak kabul edilmektedir (Saracco *et al.* 2001; Brillas *et al.* 2004; Polcaro *et al.* 2005; Fino *et al.* 2005; Carlesi Jara *et al.* 2007).

Organik maddeler, elektrooksidasyon işlemiyle ortamdan uzaklaştırılabilir veya bir başka organik maddeye dönüşebilmektedir. Organik moleküllerin, elektrooksidasyonda elektrot metalinin katalitik etkisi önemlidir. Elektrooksidasyon işleminde, organik moleküller elektrot yüzeyine adsorblanır ve elektron transferinin gerçekleşmesi ile başka ürünlere dönüşebilmektedir. Ürünler son basamak olan CO₂ ve H₂O olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilmektedir. Bu durumda oluşan ara ürünler elektrooksidasyonu sürdürebilir ya da kararlı ürünlerin oluşmasıyla sonlanabilmektedir (Kısacık 2010).

Elektrooksidasyon; grafit (Sathish and Viswanath 2005; Sundarapandiyar *et al.* 2010), kaplanmış titanyum (Kong *et al.* 2006; Santos *et al.* 2010), platin (Fino *et al.* 2005; Carbonio *et al.* 2009), bor kaplı elmas (Domínguez *et al.* 2010) gibi çözünmeyen bir anot malzemesi kullanılarak organik maddelerin direk veya dolaylı yollardan oksitlenmesi esasına dayanmaktadır.

Elektroliz süresince aktif oksijenin iki oksit türü anot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilir (MO_x). Bunlardan ilki elektrokimyasal çevrimden sorumlu olan kimyasal olarak adsorplanmış aktif oksijen (MO_{x+1}), diğeri elektrokimyasal parçalanmadan sorumlu olan fiziksel olarak adsorplanmış oksijendir (OH[•]) (Kul 2015).



Burada; R, organik bileşikler; n, anot yüzeyinde adsorbe edilmiş olan OH⁻'nin sayısıdır. Elektrokimyasal çevrim sürecince organik maddeler sadece belli oranda parçalanır ve ardı sıra gelecek bir biyolojik arıtım gerektirmektedir. Aksine elektrokimyasal dönüşümün son ürünleri CO₂ ve su tam bir arıtımın olduğunun göstergesi olarak kabul edilmektedir (Kul 2015).

Elektrooksidasyon prosesleri için literatürde; Ti/Pt-Ir, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır (Cabeza *et al.* 2007). Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır.

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak anot bölgesinde çıkan gazlar (O₂ ve Cl₂) ve oluşan H₂O₂ ve OH⁻ ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (Kurt 2007). Çizelge 2.16'da oluşan reaksiyonlar verilmiştir.

Çizelge 2.16. Elektrooksidasyon prosesinde oluşan reaksiyonlar (Kul 2015)

Anotta	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $6\text{HOCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 12\text{H}^+ + 1,5\text{O}_2 + 6\text{e}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Çözeltide	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$
Katotta	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$

Anot malzemesi elektrooksidasyon yöntemini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Anotların katalitik aktivitesi ve korozyona karşı olan direnci elektrooksidasyonu etkileyen en önemli faktörlerdendir. Yüksek organik içerikli atık suların elektrooksidasyonunda çeşitli anot malzemeler çalışılmaktadır. Üçlü Sn-Pd-Ru oksit kaplı titanyum (SPR), titanyum üzeri karışık metal oksit kaplı titanyum, titanyum üzeri rutenyum oksit kaplama (Ti/RuO₂), titanyum üzeri iridyum oksit kaplama (Ti/IrO₂), PbO₂ ile kaplı titanyum (Ti/PbO₂), grafit, SnO₂ kaplı titanyum (Ti/SnO₂), platin kaplı titanyum (Ti/Pt), bor kaplı elmas (BDD), vb. elektrotlar olarak kullanılmaktadır (Kul 2015). Prosesin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.17 ve 2.18’de verilmiştir.

Çizelge 2.17. Elektrooksidasyon prosesinin avantajları (Van hege 2002)

Elektrooksidasyon Prosesinin Avantajları
Sadece elektronlar kullanılarak istenilen kimyasal maddeler elde edilebildiğinden, kimyasal bir reaksiyon oluşturmak için herhangi bir kimyasal madde eklemeye gerek kalmaz. Bu durum kimyasal madde depolama ve taşıma problemi ortadan kaldırmaktadır.
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 arıtilamayan toksik kirletici içeren atıksuların arıtılması sağlanabilmektedir.

Çizelge 2.18. Elektrooksidasyon prosesinin dezavantajları (Van Hege 2002)

Elektrooksidasyon Prosesinin Dezavantajları
• 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 azalabilmektedir.

Yüksek organik kirlilik içeren atık suların arıtımında elektrokimyasal proseslerin performansını etkileyen faktörler ön arıtım, anot malzemesi, pH, akım yoğunluğu, elektrolit türü ve konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir (Fil 2014).

Elektrooksidasyon ile önemli ölçüde KOİ giderimi sağlanırken hemen hemen tüm amonyak azotu ve özellikle renk giderilebilmektedir. Tüm giderim verimleri ve enerji tüketimi özellikle akım yoğunluğu, iletkenlik (gerekirse elektrolit ilave edilmeli), pH, anot materyali ve ön arıtımla çok yakından ilgilidir (Deng and Englehardt 2007).

Anotta, denklemler gereğince açığa çıkan O₂ gazı en temel oksidant olarak işlevselliğini kirlilik ortamında yaptığı gibi, ortamdaki diğer iyonlarda anot reaksiyonları gereğince yükseltgenerek, diğer oksidant formları oluşturabilmektedir. Bu duruma bariz bir örnek olarak Cl⁻ iyonu gösterilebilmektedir.

Anot:



Cl_2 gazı kimyasal oksidant olarak kullanılan ilk maddedir ve suda hipoklorit (OCl^-) oluşturarak kimyasal oksidasyon ve dezenfeksiyon yapmaktadır (Panizza 2003).



2.8. Fenol Gideriminde Elektrokoksiasyon Yönteminin Tercih Edilme Nedeni

Atık suyun biyolojik arıtımı, çok çeşitli bileşiklerin azaltılması için dünyadaki en yaygın proseslerden biridir. Bununla birlikte, aromatik bileşikler gibi bazı organik kirleticiler, geleneksel biyolojik yöntemlere kıyasla dirençli ve toksiktir. Endüstriyel atık sularda bulunan en yaygın kirletici maddelerden bazıları benzen, fenol ve türevleri (kloro-fenol ve nitrik-fenoller), anilinler, benzokinon ve hidrokinon olarak sıralanmaktadır (Pinheiro *et al.* 2004).

Fenol, özellikle, geri kalıcı organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında, yüksek refrakterlik ve istikrar nedeniyle ve petrol rafinerileri ve plastikler, zirai ilaçlar ve ilaç fabrikaları gibi çeşitli endüstriyel tesislerde geniş bir şekilde var olması nedeniyle sektörde en çok çalışılan moleküller arasında yer almaktadır. Fenton ve photo-fenton reaksiyonları gibi ileri oksidasyon prosesleri (AOP) (Maciel *et al.* 2004), ozonlama (Turhan ve Uzman 2008), ıslak hava oksidasyonu (WAO) (Stüber *et al.* 2005), katalitik ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu (CWHPO) (Martínez *et al.* 2007) ve katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO) (Busca *et al.* 2008) yöntemleri bu maddenin arıtımında kullanılabilecek etkili yöntemlerdendir. Bununla birlikte, elektrokimyasal bozunma, özellikle düşük hacimli uygulamalarda, iç verimliliğinin yüksek olması nedeniyle (Anglada *et al.* 2009; Wang *et al.* 2012) kusursuz organik maddeleri sudan uzaklaştırmak için bir diğer cazip prosedür olarak tanımlanmaktadır.

Yukarıda belirtilen sınıflamaya göre, elektro-oksidasyonun AOP ailesine ait olduğu düşünülmektedir. Çünkü $\text{OH}^\cdot$ kökleri, en güçlü oksitleyici ajanlardan bazıları elektro katalitik materyallerin yüzeyinde üretilmektedir. Yıllar boyunca bu özel uygulama için birçok katalizör geliştirilmiştir. Bunlar;

- Pt (Fino *et al.* 2005),
- IrO_2 (Jara *et al.* 2007),
- RuO_2 (Di Giulio *et al.* 2007),
- PbO_2 (Fino *et al.* 2005),
- SnO_2 (Chen *et al.* 2005) ve
- Bor kaplı elmas (BDD) (Souzo and Ruotolo 2013; Hernández 2014) dır.

Eloksaldan elde edilen TiO_2 -NT'ler son on yılda büyük ilgi görmektedir. Çünkü eşsiz özellikleri, onları enerji üretimi (boya duyarlı güneş pilleri (Lamberti *et al.* 2013; Pugliese *et al.* 2014)), su arıtma (Hernández *et al.* 2015; Hernández *et al.* 2016), algılayıcı cihazlara depolama (Li-iyon piller (Ortiz *et al.* 2009; Lamberti *et al.* 2015)), süper kapasitörler (Lu *et al.* 2012), gaz algılama (Yoriya *et al.* 2006) ve moleküler sensörler (Lamberti *et al.* 2015) gibi çeşitli alanlardaki aktif elementler olarak yararlı kılmaktadır. TiO_2 -NT'nin temel avantajları, yarı boyutlu düzenek ile ilgili olmaktadır (Yaklaşık $40 \text{ m}^2/\text{g}$). Üstün elektron taşıma özellikleri arasında iyi bir uzlaşmaya yol açmakta ve tüm farklı uygulama alanlarında performans artırma ile sonuçlanmaktadır (Roy *et al.* 2011). Diğer sentez yaklaşımlarına kıyasla, elektrokimyasal anotlama basit ve kullanışlı bir teknik olarak ayrılabilir.

2.9. Önceki Çalışmalar

Massa *et al.* (2017), iki substrat üzerinde, yani metalik titanyum ve titanyum nano tüpleri (TiO_2 -NT) üzerinde farklı mangan oksitlerinin (MnO_x) elektrokspansiyonu bu çalışmada tanımlanmaktadır. X-Işını Kırınımı (XRD) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi, mangan, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM) analizi elektrolitik parametrelerine ve kalsinasyon koşullarına

bağlı olarak numunelerin morfolojideki evrimlerini göstermeye yardımcı olmaktadır. Üstelik kesit FESEM görüntüleri, anodik olarak çökelen numuneler için NT (nano tüpler) içerisindeki mangan oksitlerin penetrasyonunu göstermektedir. Elektrotların elektrokimyasal özellikleri, siklik voltametri (CV) ve doğrusal tarama voltametri (LSV) ile araştırılmıştır. Hem kalsinasyon hem de TiO_2 -NT üzerinde elektrolitiğinin, akım yoğunluğunda belirgin bir artış sergileyen daha kararlı elektrotlara yol açtığını göstermektedir. Önerilen nano yapısına uygun düşük hızlı fenol bozunumunun etkinliği araştırılmaktadır. Katodik olarak elektroforez edilmiş mangan oksitler (α - MnO_2), %26,8 fenol dönüşümü ile anodik olarak elektrolitik mangan oksitler (α - Mn_2O_3) en aktif faz olarak bulunmaktadır. Bunun yerine, RHE'ye karşı 2,9 V'luk bir son işleme potansiyeline sahip daha yüksek stabilite göstermektedirler. TiO_2 -NT ara katmanı, her durumda, 5 saatlik bir reaksiyon süresinden sonra nihai (ulaşılmış) potansiyelde yaklaşık 1-1,5 V'luk bir düşmeye katkıda bulunmaktadır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve hızlandırılmış ömür boyu testler, hem yük transfer özelliklerini (reaksiyonun kinetiğini) hem de MnOs filmlerinin yapışmasını iyileştirerek katkıda bulunan TiO_2 -NT'lerin yararlı etkisini doğrulamaktadır. Sonuç olarak, titanyum ve titanyum nanotüpleri üzerine çökelen MnOx elektronunu sentezleyerek tamamen karakterize edilmiş ve test edilmiştir. FESEM, XRD ve XPS araştırmaları yoluyla bildirildiği üzere, mangan oksitlerin farklı morfolojilerine ve fazlarına yol açan çeşitli teknikler kullanılmıştır. Titanyumda α - MnO_2 , fenolün elektro degradasyonu için en yüksek aktiviteyi gösterirken, titanyum nano tüplerindeki α - Mn_2O_3 reaksiyon sırasında en yüksek kararlılığı sağlamaktadır. Bu çalışmada, TF ve KOİ dönüşümlerine ulaşılmasa da, optimize edilmiş substratlar üzerinde mükemmel performanslar elde edilmiştir. Bununla birlikte, elektrooksidasyonların, literatürün çoğunda kabul edilenlere göre çok düşük akım yoğunluklarında gerçekleştirildiğinin altını çizmesi önemlidir. Ayrıca, bu sonuçlar, diğer elektrostatik çöktürme sürelerinden dolayı, bildirilen diğer sentezlerden daha düşük olan çökelmiş materyalin miktarı ile ilişkili olarak ifade edilmektedir.

Li *et al.* (2009), Elektrokimyasal yaklaşım fenolün etkili bir şekilde uzaklaştırılması için yeni bir prodestir. Bu çalışmada, Ti/RuO_2 -Pt ve Ti/IrO_2 -Pt anotları kullanılarak akım

yoğunluğunun, NaCl dozunun, fenol elektroliz performansı üzerindeki ilk fenol konsantrasyonunun etkisi araştırılmaktadır. Fenol, Ti/RuO₂-Pt ve Ti/IrO₂-Pt anotlarında kolayca mineralize edilmektedir. Bununla birlikte, Ti/IrO₂-Pt anodunda bozunması önemli derecede yavaş etki göstermektedir. Destek elektrolit olarak her iki anotta NaCl ile komple TOC giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ti/RuO₂-Pt anodunun, Ti/IrO₂-Pt anotundan daha yüksek bir oksijen evrim potansiyeline sahip olduğu ve bu da elektrokimyasal bozunum için mevcut verimliliği artıracığı bulunmaktadır. Dahası, HOCl, destek elektrolit olarak sodyum klorür ile hızla oluşmakta ve bu fenolün oksidasyonu üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Destek elektrolit olarak NaCl ile, RuO₂-Pt kaplamanın spesifik anod yüzey işlemi, anodiyum, elektroliz işlemi sırasında üretilen HOCl tarafından hızlı organik oksidasyon için görülüp katalitik bir işlevle sağlanmıştır. Ti/RuO₂-Pt anodu için, fenol konsantrasyonu, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda destek elektrolit olarak 0,3 g/L NaCl ile 30 dakika elektrolizden sonra 8 mg/L'den başlayarak sıfıra gerilemiştir. Anlık akım verimliliğinin (ICE), ilk basamakta ve son adımda nispeten daha yüksektir. Yüksek konsantrasyonlu fenol çözeltisi düşük konsantrasyonuna kıyasla ICE için, daha büyüktür.

Wang *et al.* (2009), Fenol, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnOx ve Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ anotlarında mineralize edilebilmektedir. Anot materyalinin elektrokimyasal özelliği ve mikroyapısı fenolün elektrokatalitik bozunumunun reaksiyon hızını ve akım verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Reaksiyon oranı, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnOx anotlarında nispeten yavaşken Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ anotunda en yavaş olan reaksiyon hızı, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ anotunda en hızlı olduğu analiz edilmiştir. Anlık akım verimliliği de aynı sırayı göstermektedir.

Siddiqui and Malack (2016), Elektrokimyasal oksidasyon ile fenol bozunumunun yolu AISI 304 paslanmaz çelik elektrotları kullanarak sulu bir solüsyonda incelenmektedir. Sulu çözeltide NaOH oluşumuna bağlı olarak pH'daki artışın, önerilen bozunma mekanizması için kritik olduğu bulunmuştur. Çünkü fenolün deprotonasyonu pH 10'da gerçekleşmiştir. Deprotonasyon sonucunda üretilen fenoksi anyonu rezonans stabilize

edilmiştir. Paslanmaz çelik anottan salınan Fe^{+3} iyonları (Lewis katalizörü) ve sodyum kloridin elektrolizi ile oluşan klor gazı, 2-,4-,6-sübstütie edilmiş fenoksi anyonunun klorlanması klorofenollerin sorumlu olduğu bulunmuştur. Yukarıda belirtilen koşullar altında fenolün muhtemel bozunma yolunu aydınlatmak için mekanizma önerilmiştir.

Li *et al.* (2015), bu çalışmada, geçiş katmanı kalıplama işleminde farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve kalay ve manganezin farklı molar oranları kullanılarak fenol elektrooksidasyonu sırasında Mn katkılı $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/b-PbO}_2$ elektrotlarının elektrokimyasal kapasitansındaki değişiklikler araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, 550°C 'lik bir sinterleme sıcaklığında ve 4:1'lik bir Sn/Mn mol oranında elde edilen elektron ekleme ve ekstraksiyonu için en uygun gözenek yapısının elde edildiği gösterilmektedir. 1.0, 1.5 ve 1.8 mA/cm^2 'lik şarj-deşarj akım yoğunluklarında spesifik kapasitans için 30.30, 11.11 ve 6.96 mF/cm^2 değerlerinin önemli değerleri, atık su arıtımı için darbeli güç kaynağında elektrodun uygulanması için önemli bir öneride bulunulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj testleri, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Mn/b-PbO}_2$ 'nin Cs değerinin $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/b-PbO}_2$ elektrodundan önemli bir derecede yüksek olduğunu ortaya koyulmuştur. Son olarak, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, bu iki elektrotun şarj-depolama kapasitesindeki tutarsızlığı araştırmak için yürütülmektedir. Sonuçlar, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Mn/b-PbO}_2$ elektrodunun, sırasıyla, 1,96 ve 1,85 X değerlerine kıyasla, 2,53 X'den daha büyük bir R_s ve 1,31 X'den daha düşük R_{ct} 'ye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Mn, MnOx 'un elektrik iletkenliğinde azalmaya ve elektron yakalama kapasitesinde artışa bağlı olmaktadır. Bu çalışmada, atık su arıtımında darbeli güç kaynağının kullanılmasına yönelik yeni bir strateji sunmakta ve aktif madde olarak elektrolitik dioksitli elektrokimyasal kapasitörler hakkında daha fazla araştırma yapmak için büyük öneride bulunmaktadır.

Makgae *et al.* (2008), karışık metal oksitler $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ ve $\text{RhO}_2\text{-IrO}_2$, bir Ti alt tabakasına sol jel teknikleri kullanılmıştır. Ti karışık metal oksitler taramalı elektron mikroskobu kullanılarak morfoloji açısından karakterize edilmektedir. $\text{Ti/SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$, $\text{Ti/Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ ve $\text{Ti/RhO}_2\text{-IrO}_2$ elektrotlarındaki fenolün

çevrimsel voltametrik tepkileri değerlendirilmiş ve Ti/Ta₂O₅-IrO₂ (+100 mV), Ti/SnO₂-RuO₂ (+200 mV) ve Ti/RhO₂-IrO₂ (-100 mV) için anlamlı düşük potansiyeller gösterilmiştir. Sulu çözelti ve ara maddeleri içindeki fenolün parçalanması, toplu elektroliz ile incelenmiş ve Ti karışımli metal oksitler üzerinde fenolün elektrokatalitik oksidasyonu için bir kinetik model geliştirmek için kantitatif olarak HPLC analizi ile değerlendirilmiştir. Halka bileşikler, benzokinon/hidrokuinon, katekol ve kısa zincirli organik maddeler olan karboksilik asitler, fenolün elektrokatalitik oksidasyonu için ara ürün olarak tanımlanmıştır. Bu elektrotlarda fenolün dönüştürülmesi için temel kinetik veriler elde edilmiş ve fenol konsantrasyonuna göre sahte birinci mertebeden kinetiklere uygun olarak ilerlediği bulunmuştur.

Carvalho (2007), karatoz (zeolit/grafit) ve biyokompozit (jelatin/HRP/zeolit/grafit) elektrotları karşılaştırıldığında, yeşilimtırak peroksidaz (HRP) ve zeolit içeren, grafit ile karıştırılmış jelatin partikülleriyle birlikte hareketsizleştirilen yeni bir biyo-kompozit elektrot ifade edilmiştir. Elektrolit difüzyon özelliklerinde ve jelatin üzerinde birlikte zeolitleştirilen enzim elektro-aktif olup fenolün elektrooksidasyonun aracı olarak işlev görmektedir. Çeşitli HRP/zeolit oranları test edilmiş ve en iyi sonuç, 1:100 mHRP/mzeo biyokompozit elektrotta elde edilmiştir. Bu sonuçlar fenolün yalancı homojen oksidasyonunda daha önce görüldüğü gibi HRP-zeolit etkileşimlerinin varlığını teyit etmektedir. Grafit astarı karnabahar peroksidazı (HRP) içeren yeni biyokompozit elektrot ve grafit ile karıştırılmış jelatin partikülleriyle birlikte hareketsizleştirilmiş zeolit olarak ifade edilmiştir. Bileşimi (zeolit/grafit) ve biyokompozit (jelatin/HRP/zeolit/grafit) elektrotlar, elektrotların difüzyon özellikleri üzerinde bir gelişme göstermiş, jelatin üzerinde zeolit ile birlikte hareketsizleştirilen enzimin elektro-aktif olduğunu ve aracın fenolün elektrooksidasyonunda arabulucu olduğu bulunmuştur. Çeşitli HRP/zeolit oranları test edilmiş ve en iyi sonuç 1:100 mHRP/mzeo biyokompozit elektrot ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar, daha önce fenolün psödo-homojen oksidasyonunda olduğu gözlemlendiği gibi, HRP-zeolit etkileşimlerinin olduğu doğrulamıştır.

Yavuz ve Koparal (2006), bu çalışmada, fenolün elektrokimyasal oksidasyonu, rutenyum karışık metal oksit elektrot kullanılarak bir paralel plaka reaktörde gerçekleştirilmiştir. İlk pH, sıcaklık, destek elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu, akış hızı ve başlangıç fenol konsantrasyonunun uzaklaştırma verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Damıtılmış su ve fenol ile hazırlanan model atık su bir peristaltik pompa ile elektrokimyasal reaktöre tekrar devri daim yaptırılmıştır. Destek elektrolit olarak sodyum sülfat kullanılmıştır. Çalışma esnasında, Microtox® biyolojik tahlil ile model atık suyun toksisitesini ölçmek için kullanılmıştır. Çalışma sonucunda ilk fenol konsantrasyonu 200 mg/L ve KOİ 480 mg/L için sırasıyla %99,7 ve %88,9 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada 1,88 kWh/g fenol'ün spesifik enerji tüketimi kaldırılmışelde edilmiş ve 15 mA/cm² akım yoğunluğunda kütle aktarım katsayısı $8,62 \times 10^{-6}$ m/s'ye ulaşılmıştır. Organik kirleticilerin oksidasyonu için kullanılan elektrokimyasal oksijen miktarı olarak tanımlana (EOD) 2,13 g O₂/g fenol olarak elde edilmiştir. Elde edilen optimum deneysel şartlarda petrol rafinerisi atık suyunun elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde çalışılmıştır. Petrol rafinerisi atık suyu için 20 mA/cm² akım yoğunluğunda %94,5 fenol giderimi ve %70,1 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Feng and Li (2003), Fenolün elektriksel degradasyonu, karbon dioksit için mineralizasyon için beş tipik anotda veya toksik aromatik bileşiklerde ön tedavi yöntemi olarak değerlendirilmiştir. Ru'nun oksitleriyle veya Ru, Sn ve Sb ile veya Ti metal yüzeyinde sırasıyla Ru, Sn, Sb ve Gd ile kaplanan ısıl birikimle üç çeşit RuO₂ bazlı elektrot hazırlanmıştır. Başka bir elektrot olarak Ti/PbO₂, Ti üzerinde kaplanmış PbO₂ ile elektro çökeltme yöntemi ile hazırlanmıştır. Karşılaştırma için bir Pt elektrot seçilmiştir. Tipik beş elektrodun özellikleri, siklik voltametri, SEM ve fenol için bozunma perfonması araştırılmıştır. Üç RuO₂ elektrodunun fenol bozunumunun performansı: Ti/Sb-Sn-RuO₂-Gd > Ti/Sb-Sn-RuO₂ > Ti/RuO₂-PbO₂ kaplama, RuO₂ bazlı elektrotlara ve Pt elektroduna göre daha üstün olduğu bulunmuştur. Aromatik halka açılması, araştırılan elektrotların hepsinde gerçekleşip elektrolizin, benzokinon, maleik asit, vb. gibi farklı ara maddelerde sabitlendiği varsayılmıştır. Sadece beta-PbO₂

anot mevcut deneysel koşullar altında CO₂'ye mineralizasyonu sağlanmıştır. Deneysel analize dayalı olarak, fenolün elektrokimyasal paręalanma yolu önerilmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler ticari olarak (Merck ve Sigma) temin edilmiştir.

3.1.2. Sentetik fenol çözeltisi

Çalışmada kullanılan sentetik fenol çözeltisi Merck firmasından temin edilen fenol ve saf suyun karışımından elde edilmiş ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Sentetik fenol çözeltisinin görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyisel çalışmada kullanılan atık suyunun konsantrasyona bağlı olarak özellikleri

Sentetik Fenol Atık Suyun Özellikleri	
Parametreler	Analiz Sonuçları
KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)(mg/L)	156 - 550
TF (Toplam Fenol) (mg/L)	113 - 499
İletkenlik (µS/cm)	250-500
pH	5,56 - 5,80



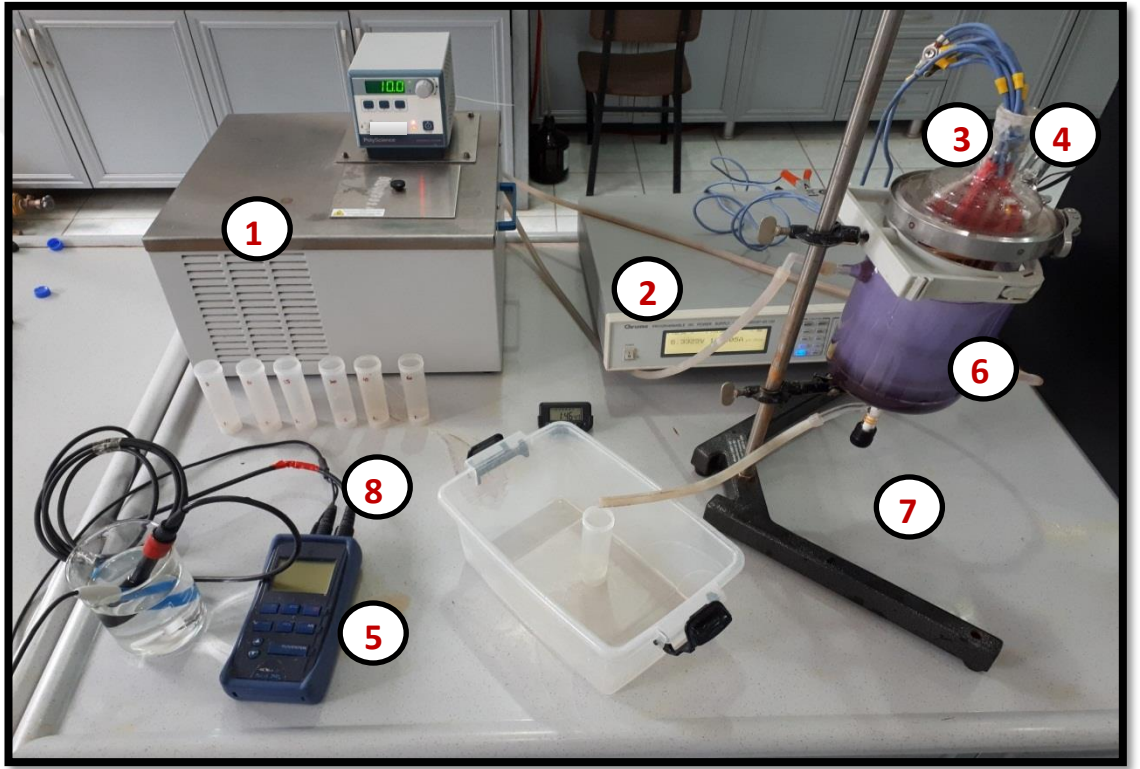
Şekil 3.1. Sentetik fenol çözeltisi

Elektrooksidasyon prosesinin gerçekleştiği reaktöre atık suyun ilavesinden önce pH ve iletkenlik ayarlaması için bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp istenilen değerlere ayarlanmı ve sistem başlatılmıştır.

3.1.3. Deney sistemi

Bu çalışmada, elektrooksidasyon prosesi ile sentetik fenol çözeltisinden KOİ ve TF giderimini araştırmak için sırasıyla fenol konsantrasyonu, pH, destek elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğu parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Fenol çözeltisinin elektrooksidasyon prosesi ile arıtımı için kullanılan elektrolitik hücre 1 L'lik 11 cm iç çap ve 21 cm derinliğe sahip ceketli reaktör camdan yapılmıştır. Anot materyali olarak Ti/IrO₂/RuO₂ elek plaka, katot materyali olarak Ti/Pt elek plakalar kullanılmıştır. Plakaların toplam yüzey alanı yaklaşık 700 cm² olarak hesaplanmıştır. Ohmik kayıpları engellemek için plakalar arası mesafe 0,5 cm olarak seçilmiş ve toplam 5 anot ve 5 katot olmak üzere 10 plaka ile çalışılmıştır. Bütün deneylerde kullanılan atık

suyun hacmi 1 L olup deneysel çalışmalarda kullanılan anot ve katotlar birbirlerine paralel olacak şekilde konumlandırılmıştır. Doğru akım güç kaynağı (Chroma Programmable DC Power Supply Model 62024P-40-120) kullanılarak sisteme elektrik sağlanmış ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözelti multi parametre ölçer cihazıyla (Multi 340i) pH ve iletkenlik ayarlanarak hazırlanmıştır. Deneysel düzenek Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Fenol giderim çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

*1: Sabit sıcaklık sıvı sirkülatörü (Poly Science-Temperature Controller), 2: Doğru akım güç kaynağı (Chroma Programmable DC Power Supply Model 62024P-40-120), 3: Katot plaka (Ti/Pt), 4: Anot plaka (Ti/IrO₂/RuO₂), 5: Multiparametre ölçer cihazı (Multi 340i), 6: Ceketli reaktör, 7: Magnet, 8: Numune kabı

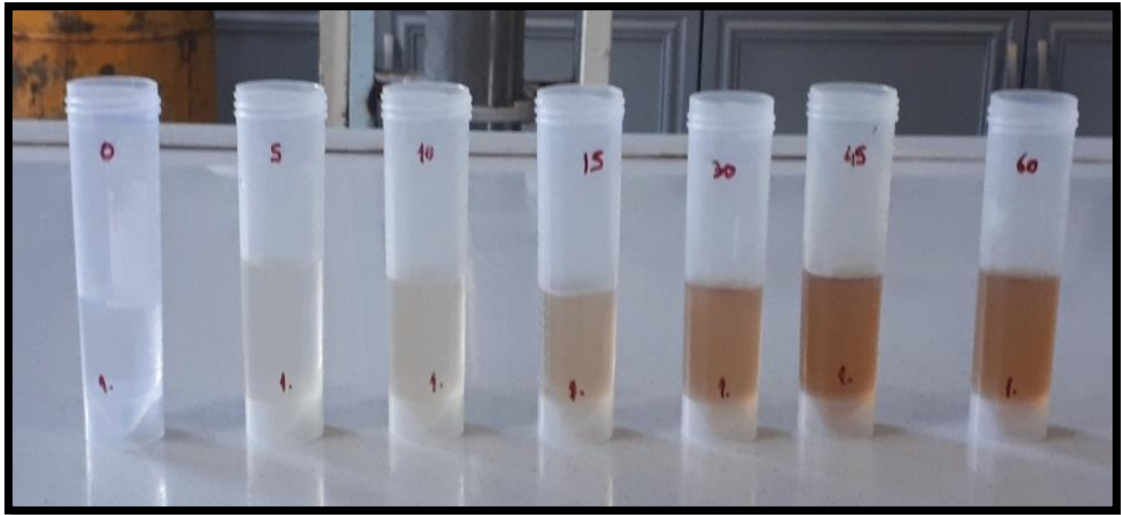
3.1.4. Deney şartları ve çalışma aralıkları

Fenol çözeltisinin elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılabilirlik çalışmaları Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt plakalar kullanılarak atık su konsantrasyonu, pH değeri, destek elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi parametreler kullanılarak uygun zaman

aralıklarında numune alınıp KOİ ve TF konsantrasyonlarını belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. Deney şartları ve çalışma aralıkları Ti/IrO₂/RuO₂ için sırasıyla Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Ti/IrO₂/RuO₂ elektrot kullanılan elektrooksidasyon prosesinde, prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları

Parametre	Parametre Aralığı
Zaman (sa)	1
Atık su Konsantrasyonu (mg/L)	100, 250, 500
pH	3, 4, 5, 6, 7
Destek elektrolit konsantrasyonu (mM)	0, 10, 25, 50, 100
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	5, 10, 15, 20



Şekil 3.3. Sentetik fenol atık suyunun oksitleme işlemi esnasındaki görünümü

3.2. Yöntem

3.2.1. KOİ konsantrasyonlarının belirlenmesi

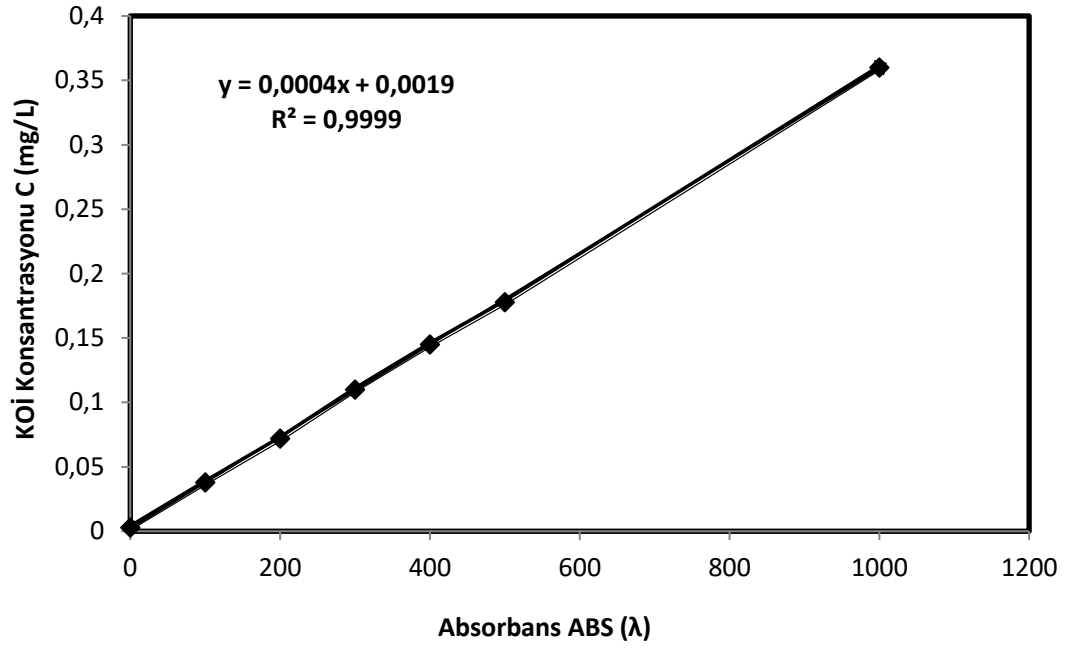
Doğal ve atık sularda kirliliğin bir ölçüsü olarak kullanılmakta olan KOİ için analizler standart metotlarda belirtilen kapalı sistem yöntemine göre yapılmıştır (Anonymous 1999). Analizler için Çizelge 3.3'te reaktiflerin ve standartların hazırlanışı verilen çözeltiler kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. KOİ analizleri için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Potasyum Hidrojen Ftalat (KHP)	120°C'de sabit tartıma getirilmiş 0,850 g KHP saf suda çözülerek 1000 mL'ye tamamlanır ve çözelti hazır hale getirilir. Hazırlanan bu stok çözelti standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılır.
Parçalama Çözeltisi	33,3 g Civa Sülfat 700 mL saf su ve 167 ml derişik sülfürik asit içinde çözülür. 105°C'de 2 saat kurutulmuş 10,216 g potasyum dikromat ilave edilir. Çözelti 1 L'ye saf su ile tamamlanır.
Asit Çözeltisi	10,12 g gümüş sülfat 1 L sülfürik asit içerisinde çözülür. 1 gün önce çözelti kullanmadan bekletilir.

Kalibrasyon eğrisini hazırlamak için model kirletici olarak KHP çözeltisi (1000 mg KOİ/L) kullanılarak seri çözeltiler oluşturulmuş, daha sonra 1,5 mL örnek alınarak borosilikat tüplere konulmuştur. Üzerine 1 mL parçalama çözeltisi, 2 mL asit çözeltisi ilave edildikten sonra 148°C'de bir termoreaktörde (WTW CR 3200 - WTW CR 2200) 2 saat kaynatılmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 600 nm dalga boyunda spektrofotometre (Merck Spectroquant® Prove 300) yardımıyla absorbans değerleri

okunarak Şekil 3.4 ve 3.5’de verilen standart KOİ eğrisi oluşturulmuş ve seri çözeltilerin görünümü verilmiştir. Deneyler süresince zamanla alınan örneklerde standart KOİ eğrisi kullanılarak konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Analizlerde kullanılan standart KOİ eğrisi



Şekil 3.5. KOİ kalibrasyon eğrisi hazırlamak için kullanılan seri çözeltiler

3.2.2. Toplam fenol (TF) tayini

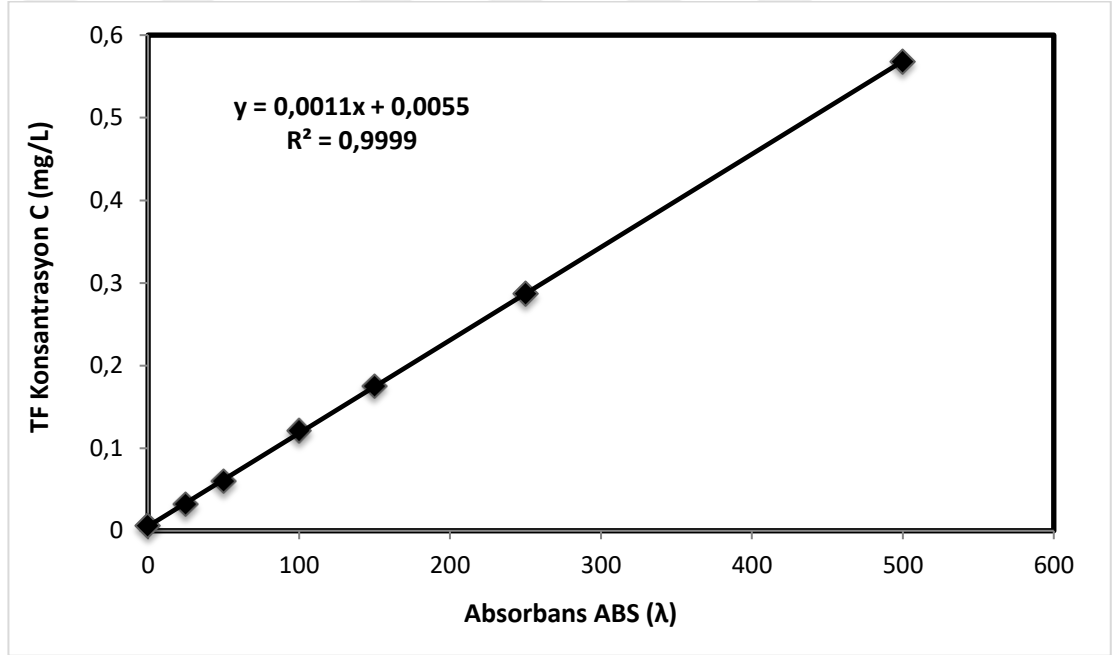
Toplam Fenol konsantrasyonlarını belirlemek için spektrofotometrik bir yöntem olan Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır (Obanda and Owuor 1997). Folin-Ciocalteu yöntemi ile TF konsantrasyonlarını belirlemek için Çizelge 3.4'te hazırlanışı verilen çözeltiler kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. TF analizleri için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Stok gallik asit çözeltisi	Stok gallik asit çözeltisini hazırlamak için ilk olarak 0,5 gr ağırlığındaki gallik asitin 10 mL etanol içerisinde çözünmesi sağlanır. Daha sonra bu çözeltinin üzerine 100 mL'ye kadar saf su ilave edilerek çözelti hazır hale getirilmiş olur. Hazırlanan bu stok çözelti standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
Folin Ciocalteu reaktifi	Ticari olarak temin edilmiştir.
Sodyum karbonat çözeltisi	200 gr susuz sodyum karbonat 800 mL saf su içinde çözülüp, kaynama noktasına çıkana kadar ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra 3-4 gr kadar susuz sodyum karbonat kristali eklenmiş ve 24 sa beklenmiştir. Daha sonra çözelti adi filtre kağıdı ile süzölmüş ve saf su ile 1 L'ye tamamlanarak hazır hale getirilmiştir.

5 gr/L konsantrasyonunda hazırlanan stok gallik asit kullanılarak 50-500 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda seri çözeltiler hazırlanmış ve daha sonra bu seri çözeltilerden 50 µL örnek alınarak borosilikat tüplere konulmuştur. Üzerine 3,95 mL saf su, 0,25 mL folin reaktifi ilave edilerek şişelerin ağzı sıkıca kapatılmış ve vorteksle iyice karıştırılması sağlanmıştır. Numuneler 0,5-8 dk arasında bekletildikten sonra da

hazırlanmış olan sodyum karbonat çözeltisinden 0,75 mL ilave edilmiştir ve tekrar vorteksle karıştırılmıştır. Bütün bu işlemlerin sonunda hazırlanmış olan bu numuneler 30 dk 40°C’de veya 2 saat 20°C’de bekletildikten sonra spektrofotometre (Merck Spectroquant® Prove 300) yardımıyla 765 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunarak Şekil 3.6 ve 3.7’de verilen standart TF eğrisi oluşturulmuş ve seri çözeltilerin görünümü verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi hazırlandıktan sonra deneyler süresince zamanla alınan numuneler için Folin-Ciocalteu yöntemi için anlatılan prosedür uygulanmıştır. Son olarak standart TF eğrisi kullanılarak toplam fenol konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan standart TF eğrisi



Şekil 3.7. TF Kalibrasyon eğrisi hazırlamak için kullanılan seri çözeltiler

3.2.3. Diğer ölçümler

KOİ ve TF dışında zamanla alınan numuneler içerisinde farklı değerlerin ölçümü de yapılmıştır. Elektrooksidasyon prosesi kullanılarak sentetik fenol atık suyunun arıtmaya çalışıldığı denemelerin tamamında çıkış suyu değerlerinin belirlenmesinin yanı sıra sentetik fenol atık suyunun pH, iletkenlik, sıcaklık, volt ve akım yoğunluğu değişimleri de sürekli takip edilmiştir. Zamanla alınan numunelerin pH ve iletkenlik değerleri multi parametre ölçer (WTW Multi 340i) kullanılarak belirlenmiştir. Sıcaklık değişimlerini deney süresince takip edebilmek amacıyla multi parametre ölçer (WTW Multi 340i) ve manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3004 safety) kullanılmıştır. Bunun yanı sıra sabit akım verilen sistemde voltaj değişimleri ayarlanabilir güç kaynağı (Chroma Programmable DC Power Supply Model 62024P-40-120) kullanılarak sürekli olarak takip edilmiştir.

3.3. Deneyisel Verilerin Hesaplanması İçin Kullanılan Eşitlikler

3.3.1. Giderim (arıtma) veriminin hesaplanması

$$\text{Giderim Kesri, } X_o = \frac{C_o - C_t}{C_o} \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de, C_o başlangıçta atık sudaki kirletici konsantrasyonunu (mg/L), C_t ise t anında atıksuda kalan kirletici konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

3.3.2. Akım şiddetinin hesaplanması

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.2)$$

Denklem 3.2’de, J akım yoğunluğunu (mA/cm²), I uygulanan akım şiddetini (amper), A aktif elektrot yüzey alanını (cm²) göstermektedir.

3.3.3. Enerji tüketiminin hesaplanması

$$W = \frac{V \times I \times t}{v} \quad (3.3)$$

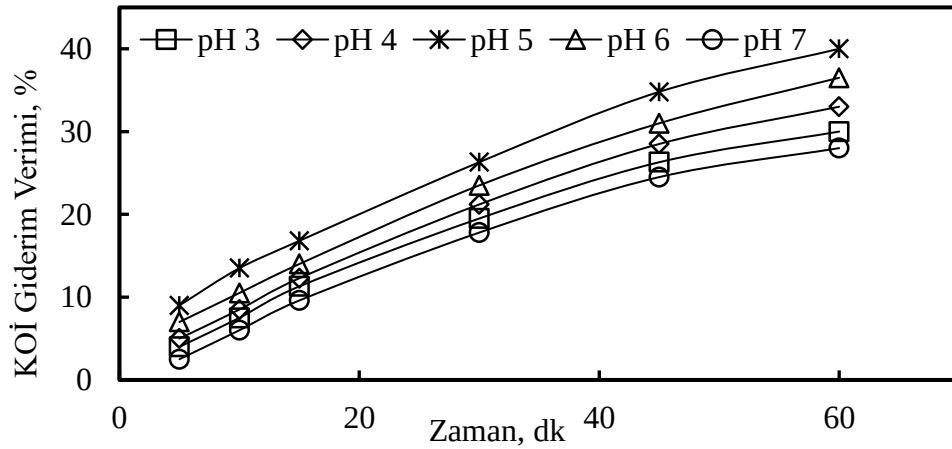
Denklem 3.3’de, W enerji tüketim değerini (kW.sa/m³), I uygulanan akım şiddetini (A), V sistemde oluşan potansiyel farkı (V), t zamanı (sa) ve v reaktördeki toplam çözelti hacmini (m³) göstermektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Atık Su Başlangıç pH Değerinin KOİ ve TF Giderim Verimine Etkisi

Başlangıç pH'sının elektrooksidasyon prosesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 250 mg/L fenol içeren numuneler üzerinde sabit akım şiddeti (10 Amper) ve farklı başlangıç pH değerlerinde (3, 4, 5, 6 ve 7) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Proses verimi, belirli sürelerde alınan numunelerde yapılan TF ve KOİ konsantrasyonları ölçülerek belirlenmiş, bunun yanında reaksiyon süresince elektriksel iletkenlik, pH, elektrik potansiyeli ve sıcaklık değişimleri de belirlenmiştir. Reaksiyon süresince tüketilen elektrik miktarı ise arıtılan atık su hacmi ve giderilen fenol ağırlığına bağlı olarak ifade edilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

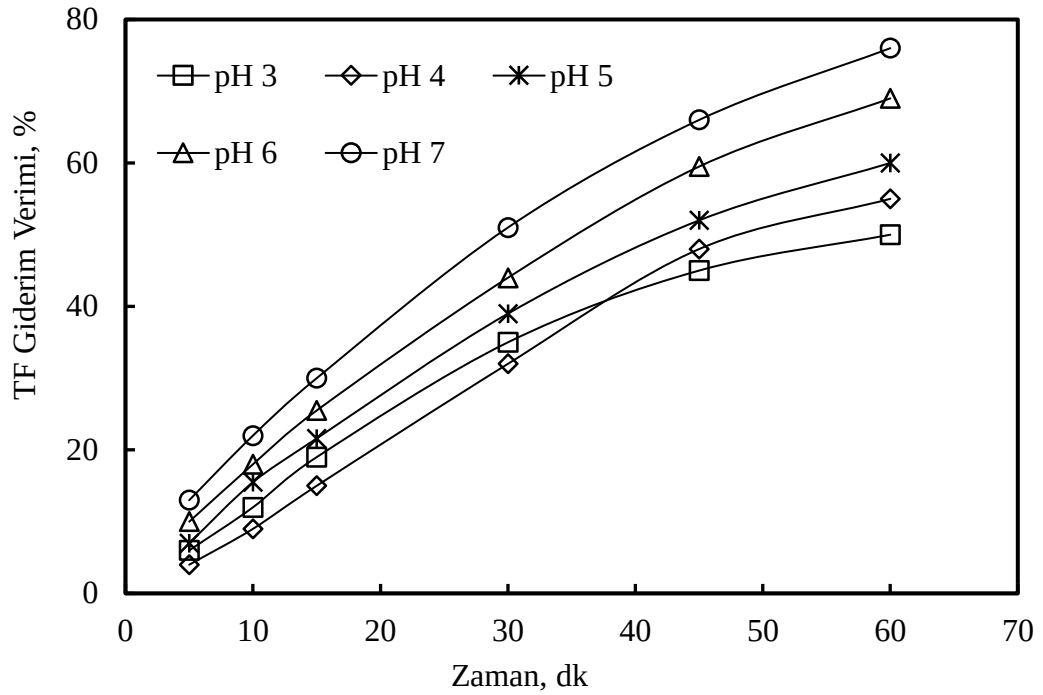
Başlangıç pH değeri yaklaşık olarak 5,60 olan fenol çözeltisinin 10 A sabit akım şiddeti altında farklı başlangıç pH değerlerine göre KOİ giderim verimindeki değişimin incelenmesi için 250 mg/L fenol konsantrasyonuna sahip çözeltinin pH değerleri 3, 4, 5, 6 ve 7'ye ayarlanarak başlangıç pH değerlerinin KOİ giderim verimlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Başlangıç pH değişiminin KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

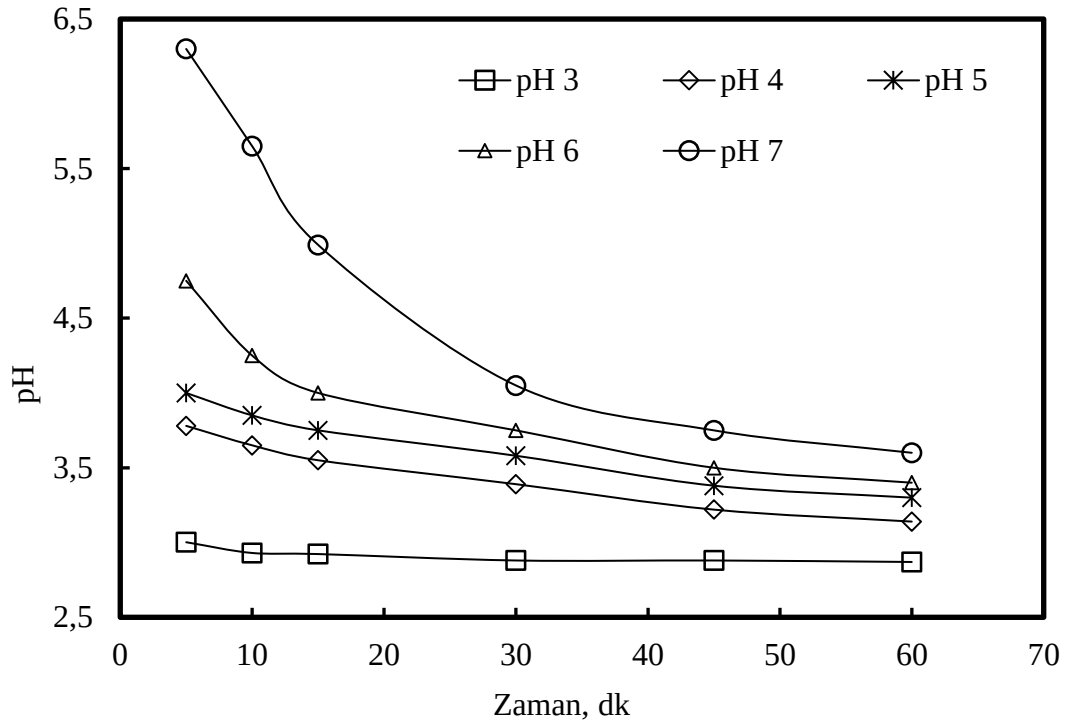
Şekil 4.1 incelendiğinde 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda en yüksek KOİ giderim veriminin başlangıç pH değeri 5 olan denemede yaklaşık %40 olarak elde edildiği görülmektedir. KOİ giderim verimi, başlangıç pH değeri 6 olan denemede %36.5, ve başlangıç pH değeri 4 olan denemede %33, başlangıç pH değeri 3 olan denemede %30 ve başlangıç pH değeri 7 olan denemede yaklaşık %28 olarak tespit edilmiştir. Belirtilen deney şartlarında yüksek KOİ giderim verimleri elde edilememiş olsa bile başlangıç pH değişiminin etkisi bariz bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte yapılan bir tez çalışmasında fenolün elektro/ Fe^{+2} /persülfat ile giderimi incelenmiş ve çalışmada en yüksek fenol giderimi için pH 3, 4.5 ve 10 değerleri incelenmiş ve giderim veriminin başlangıç pH değerinin 3 olduğu şartlarda elde edildiği belirtilmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonundaki çıkış pH değerleri pH 3, 4.5 ve 10 için sırasıyla 2.74, 3.04 ve 3.41 olarak tespit edilmiştir (Şepçi 2014). Antepfıstığı atık sularının grafit elektrot ile elektrooksidasyon yöntemi arıtımı için gerçekleştirilen çalışmada başlangıç pH değerleri 3-10 aralığında incelenmiş ve en iyi KOİ gideriminin pH 3'te elde edildiği görülmüştür. Aynı çalışmada anot elektrot malzemesi olarak $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ kullanılması durumunda en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değerinin 5.3 olduğu tespit edilmiştir (Fil 2014). Bu çalışmada elde edilen pH değeri ile Baybars Ali FİL tarafından yapılan çalışmada elde edilen pH değeri ile uyum içerisinde.

250 mg/L fenol içeren çözeltinin elektrooksidasyon prosesi ile gideriminde 10 A sabit akım şiddeti altında 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca meydana gelen toplam fenol giderim verimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



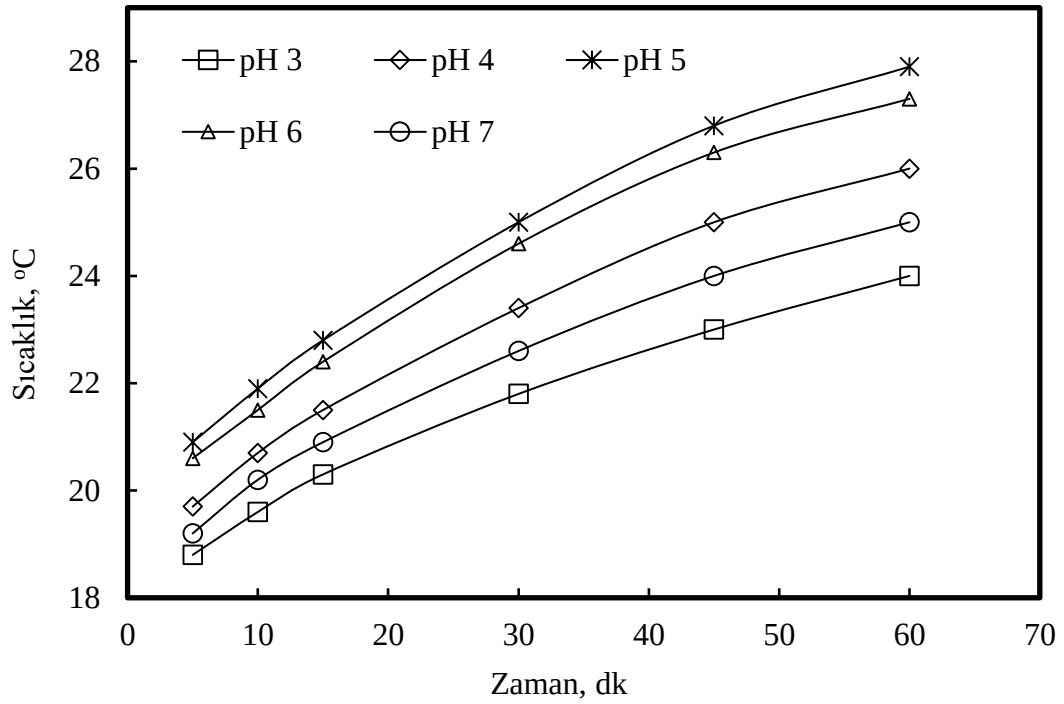
Şekil 4.2. Başlangıç pH değişiminin TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Şekil 4.2 incelendiğinde 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda en yüksek TF giderim veriminin başlangıç pH değeri 7 olan denemede yaklaşık %76 olarak gerçekleştiği görülmektedir. KOİ ve TF giderim verimlerinin gösterildiği Şekil 4.1 ve 4.2 birlikte incelendiğinde en yüksek KOİ ve TF giderim verimlerinin elde edildiği pH aralıklarının farklı olduğu görülür. Bu sonuçlar, fıstık işleme sanayi atık sularının elektrokoagülasyon prosesi ile gideriminin incelendiği çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir (Yılmaz ve Köksal 2017). En yüksek KOİ ve toplam fenol giderim verimlerinin farklı pH aralıklarında elde edilmesinin sebebi, fenolün anot potansiyelinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyon süresince fenolün farklı yapıdaki türevlerine dönüşmesi KOİ ve TF giderim verimlerinin farklı pH aralıklarında gerçekleşmesine yol açtığı düşünülmektedir. Başlangıç pH değerinin etkilerinin incelendiği çalışmada, reaksiyon süresince gerçekleşen pH değişimleri kaydedilmiş ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Başlangıç pH değişiminin KOİ ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen pH değişimi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

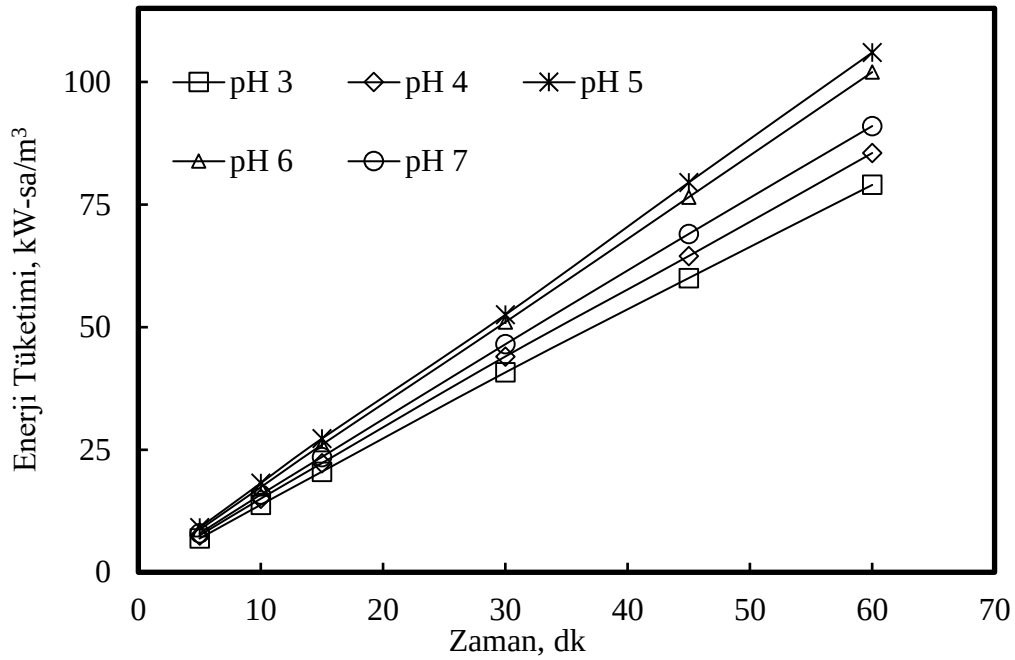
İncelenen bütün başlangıç pH değerlerinde, reaksiyon süresince pH değeri düşme eğilimindedir. Yüksek başlangıç pH değerlerinde reaksiyon süresince gerçekleşen düşme eğilimi daha yüksektir. Başlangıç pH değeri 7 olan denemede 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH değeri 3,6'ya kadar düşerken, başlangıç pH değeri 3 olan denemede reaksiyon süresi sonunda ortaya çıkan pH değeri 2,9 civarındadır. Elde edilen pH değişimi sonuçları incelenen bütün asidik ve nötral başlangıç pH değerlerine karışın elektrooksidasyon reaksiyonunun hep asidik şartlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Elektrooksidasyon prosesi ile gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon süresince incelenen bütün pH değerlerinde reaksiyon süresince ortaya çıkan çözelti sıcaklığında meydana gelen değişimler kaydedilmiş ve Şekil 4.4'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Başlangıç pH değişiminin KOİ ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen sıcaklık değişimi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Şekil 4.4 incelendiğinde, çalışılan bütün pH değerleri için reaksiyon başlangıcında çözelti sıcaklığının yaklaşık 18°C olduğu ve reaksiyon süresince bütün pH değerleri için sıcaklık artışının söz konusu olduğu görülmektedir. Başlangıç pH değeri 5 olan deneme için en yüksek sıcaklık artışı gerçekleşirken, en düşük sıcaklık artışı başlangıç pH değeri 3 olan deneme için gerçekleşmiştir. Bu durum, çözeltinin farklı pH değerlerinde farklı elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. 250 mg/L fenol içeren çözeltinin pH değeri yaklaşık 5,6 civarındadır. Çözeltinin pH değerinin değiştirilebilmesi için ilave edilen asit ve baz çözeltinin elektriksel iletkenlik değerinin değişmesine sebep olmaktadır. Elektriksel iletkenlik değeri farklılaşan çözelti, sabit akım şiddeti altında farklı elektriksel dirençlere maruz kalmaktadır. Bu durum da, uygulanan sabit elektrik enerjisinin farklı miktarlarda ısı enerjisine dönüşümüne yol açmakta ve reaksiyon süresince başlangıç pH değerleri farklı olan çözeltilerin 10 A sabit akım şiddeti altında farklı miktarlarda ısınmasına sebep olmaktadır.

Elektrooksidasyon prosesi ile gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon süresince incelenen bütün pH değerlerinde reaksiyon süresince ortaya çıkan potansiyel fark değerlerinde meydana gelen değişimler kaydedilmiş ve bu değerler yardımıyla ortaya çıkan enerji tüketimi değerleri hesaplanarak Şekil 4.5'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Başlangıç pH değerlerinin KOİ ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan enerji tüketimi değişimi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/l fenol konsantrasyonu

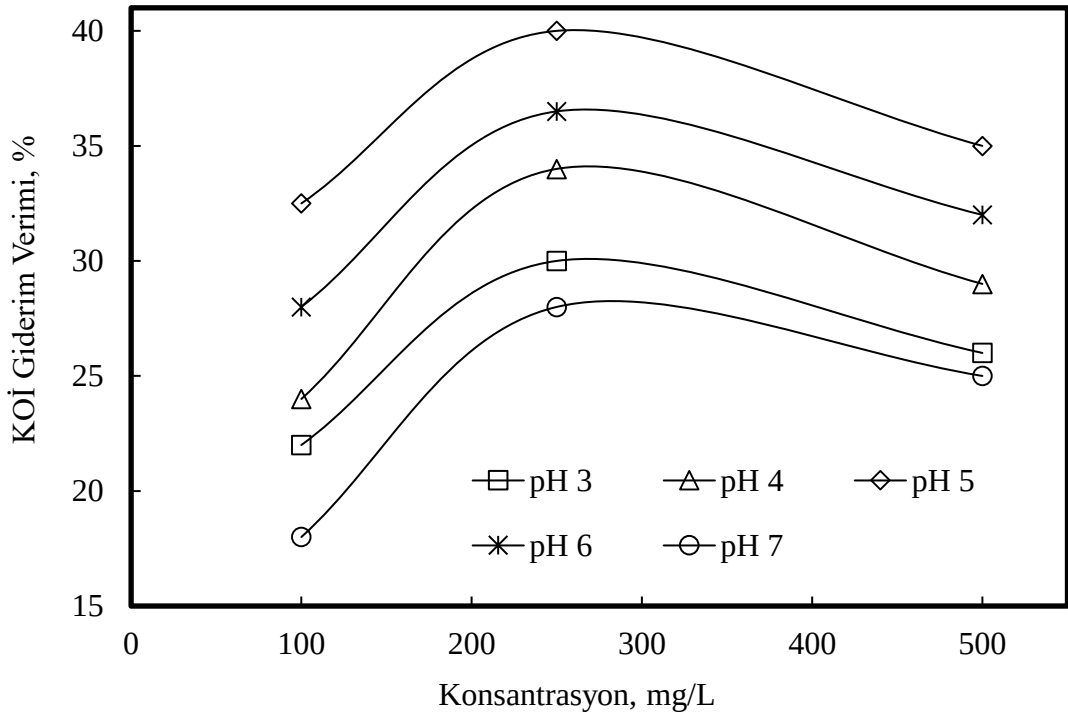
Reaksiyon süresince ortaya çıkan potansiyel fark değerleri yardımıyla elde edilen enerji tüketimi değerleri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji tüketimi, } E, \text{ kW} - \text{sa/m}^3 = \frac{I \cdot V \cdot t}{v} \quad (4.1)$$

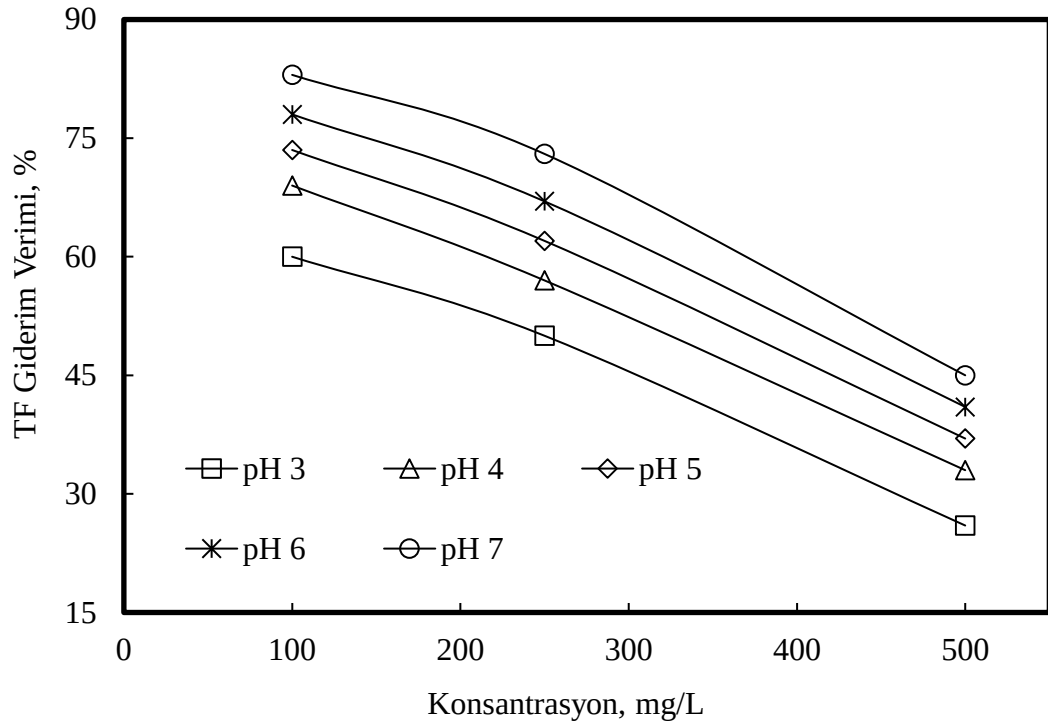
Eşitlik 4.1'de görüldüğü gibi enerji tüketimi değeri birim hacme birim zamanda uygulanan enerji miktarı olarak ifade edilmektedir. Sabit akım şiddeti altında enerji tüketimini etkileyen en önemli parametre sisteme uygulanan potansiyel fark değeridir. Uygulanan potansiyel fark değerinin artması enerji tüketimi değerinin artmasına sebep

olmaktadır. Şekil 4.5 incelendiğinde en yüksek enerji tüketimi değeri başlangıç pH değeri 5 ve 6 olan denemelerde elde edilmiştir. Sabit akım şiddeti altında reaksiyonun 60. dakikasında pH 5 için 10.6, pH 6 için 10.2, pH 7 için 9.1, pH 4 için 8.5 ve pH 3 için 7.7 V değerinde potansiyel farklar oluşmuştur. Uygulanan potansiyel fark değerlerindeki değişim farklı başlangıç pH değerlerinde çözeltinin farklı elektriksel iletkenlik değerlerinden kaynaklanmaktadır. Bu farklılık reaksiyon süresi sonunda pH 5 denemesi için 106 kW-sa/m³'lük enerji tüketimi değerinin ortaya çıkmasına sebep olurken, pH 3 denemesi için bu değerin 77 kW-sa/m³ değerinde kalmasına yol açmıştır.

Fenol içeren çözeltilerin başlangıç pH değerlerinin KOİ ve TF giderim verimleri üzerine etkilerinin incelendiği denemelerde 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonundan başka 100 ve 500 mg/L konsantrasyonlara sahip çözeltilerle de denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edile sonuçlar 60 dakikalık reaksiyon süresi esas alınarak aşağıda gösterilmiştir.

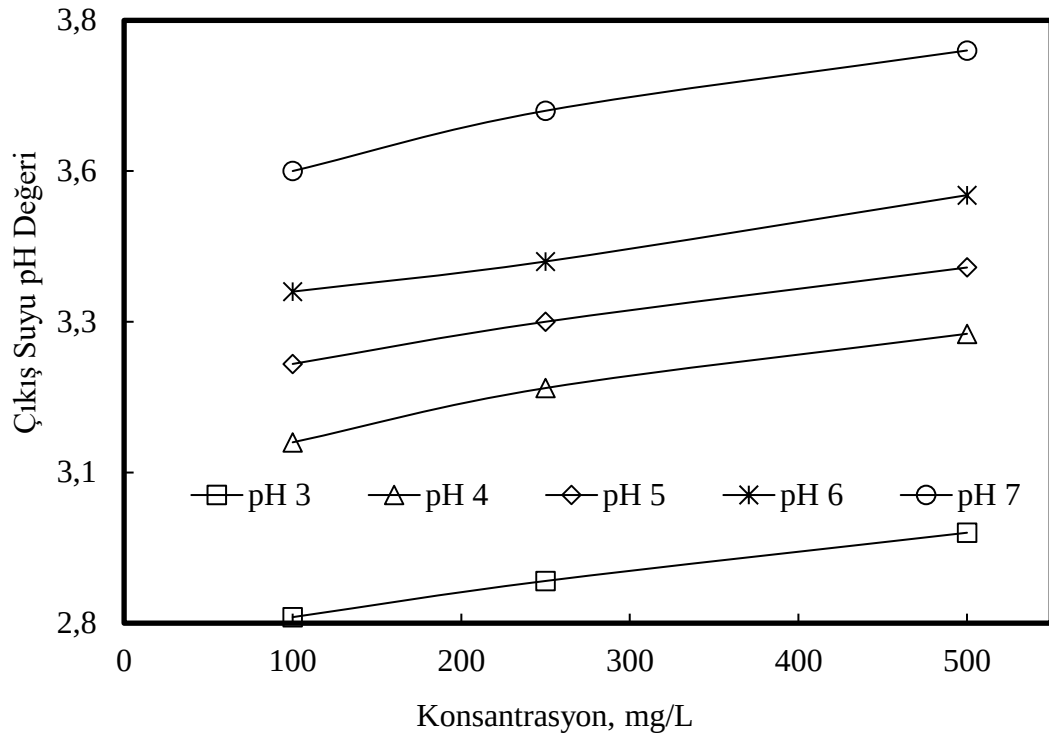


Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu



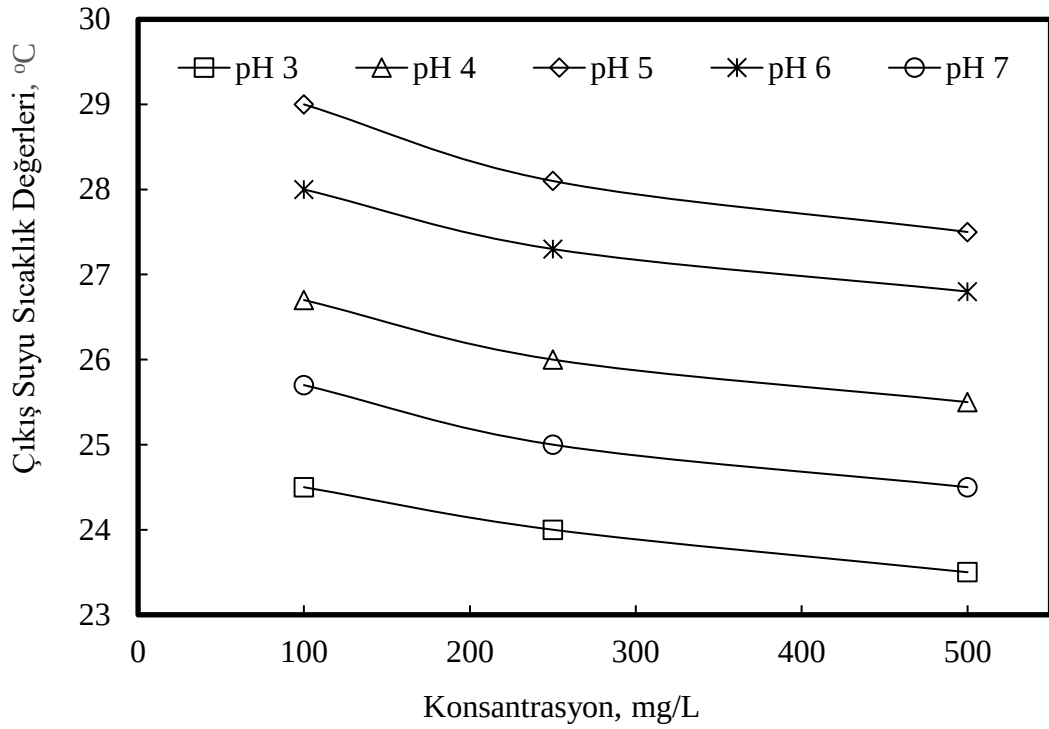
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin toplam fenol giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Şekil 4.6 ve 4.7 incelendiğinde, yüzdesel olarak farklı olsa da, her bir konsantrasyon için en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değerinin 5 olduğu, en yüksek toplam fenol giderim veriminin ise 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda olduğu gibi pH 7 olduğu görülmektedir. Gerçekleştirilen denemeler sonucunda başlangıç pH değerinin KOİ ve TF giderim verimlerine etkisinin başlangıç konsantrasyonu değerinden bağımsız olduğu anlaşılmıştır.



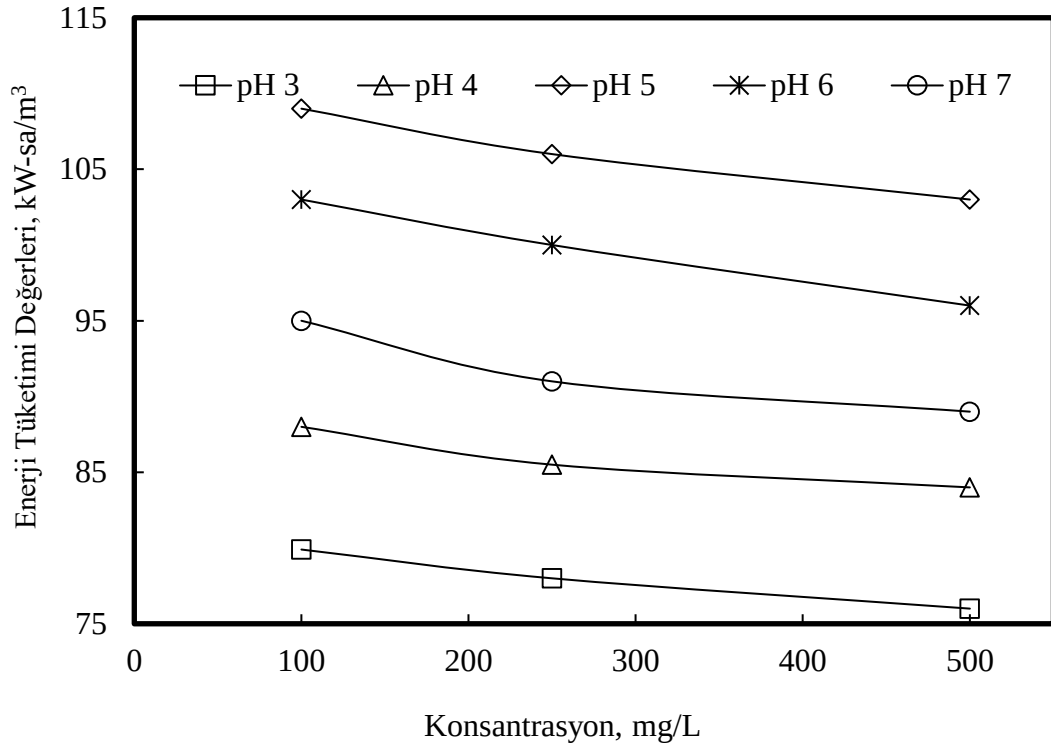
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin çıkış suyu pH değişimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Çalışılan her bir başlangıç fenol konsantrasyonu için 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda çıkış suyu pH değerinin asidik pH değerlerinde olduğu Şekil 4.8'den görülmektedir. Artan başlangıç fenol konsantrasyonu çıkış suyu pH değerinin çalışılan bütün pH değerleri için arttığını göstermektedir. En yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği pH 5 başlangıç pH değerinde gerçekleştirilen denemede, 10 A sabit akım şiddeti altında 100 mg/L fenol konsantrasyonu için 3.23, 250 mg/L fenol konsantrasyonu için 3.30 ve 500 mg/L fenol konsantrasyonu için 3.39 çıkış suyu pH değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin çıkış suyu sıcaklık değişimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak çıkış suyu sıcaklık değerlerinin incelendiği Şekil 4.9'da en yüksek sıcaklık değerlerinin çalışılan bütün başlangıç fenol konsantrasyonları için başlangıç pH değerinin 5 olduğu denemelerden elde edildiği görülmektedir. Başlangıç fenol konsantrasyonunun çıkış suyu sıcaklık değerlerine önemli etkilere sahip olmadığı görülmektedir. Başlangıç pH değerinin 5 olduğu denemelerde çıkış suyu sıcaklık değerlerinin en yüksek olmasının sebebi bu pH değerinde çözeltinin en düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmasından dolayı reaksiyon süresince en yüksek elektriksel direnç değerinin ortaya çıkmasıdır. Artan elektriksel direnç değeri elektrik enerjisinin daha büyük oranlarda ısı enerjisine dönüşmesine ve dolayısı ile çözelti sıcaklığının daha fazla artmasına sebep olacaktır. İncelenen bütün başlangıç pH değerlerine bağlı olarak 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ortaya çıkan enerji tüketimi değerleri Şekil 4. 10'da grafiksel olarak gösterilmiştir.



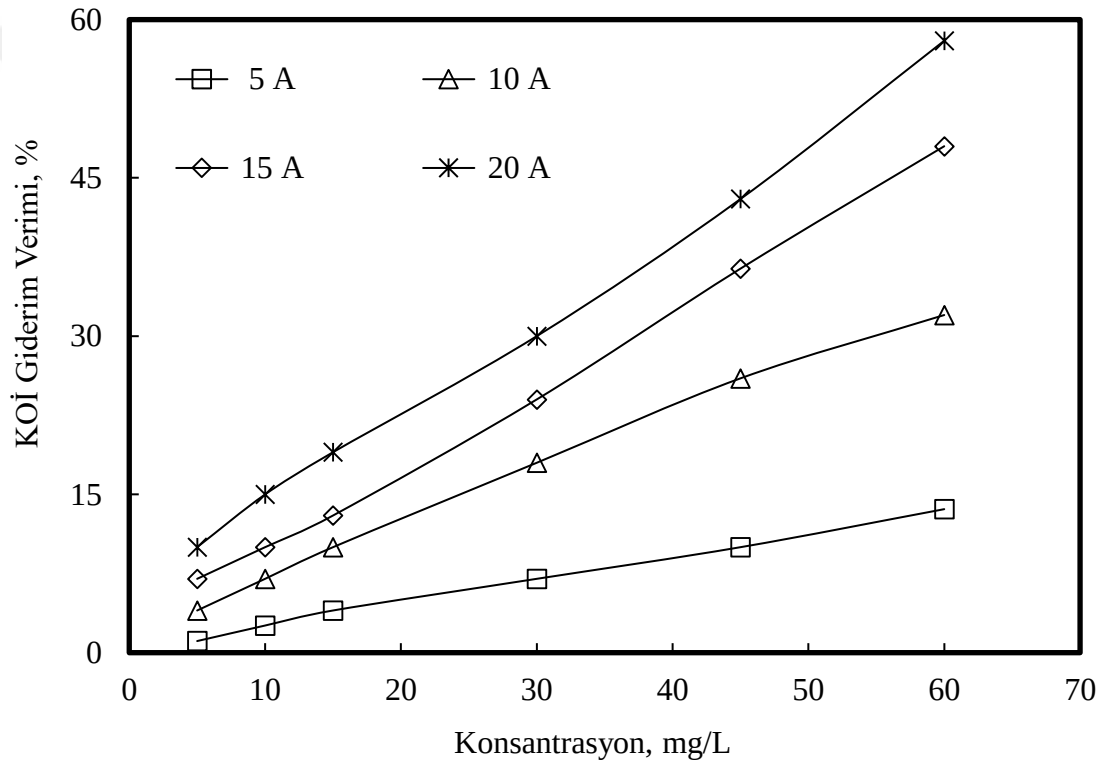
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler için başlangıç pH değişiminin reaksiyon sonu enerji tüketimi değişimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Çıkış suyu değerlerinde yaşanan değişim gibi en yüksek enerji tüketimi değeri de başlangıç pH değeri 5 olan denemelerde elde edilmiştir. 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH 3 için 78, pH 4 için, 85.5, pH 5 için 106, pH 6 için 100 ve pH 7 için 91 kW-sa/m³ değerinde enerji tüketimi sonuçları ortaya çıkmıştır. Başlangıç pH değeri 5 olan denemede en yüksek enerji tüketimi değerinin ortaya çıkmasının sebebi çalışılan bütün başlangıç pH değerleri için en yüksek potansiyel fark değerinin 10.6 V olarak pH 5 denemesinde elde edilmesindendir. Sabit akım şiddeti altında artan potansiyel fark değeri Eşitlik 4.1 gereği enerji tüketimi değerlerinin de artmasına yol açmaktadır.

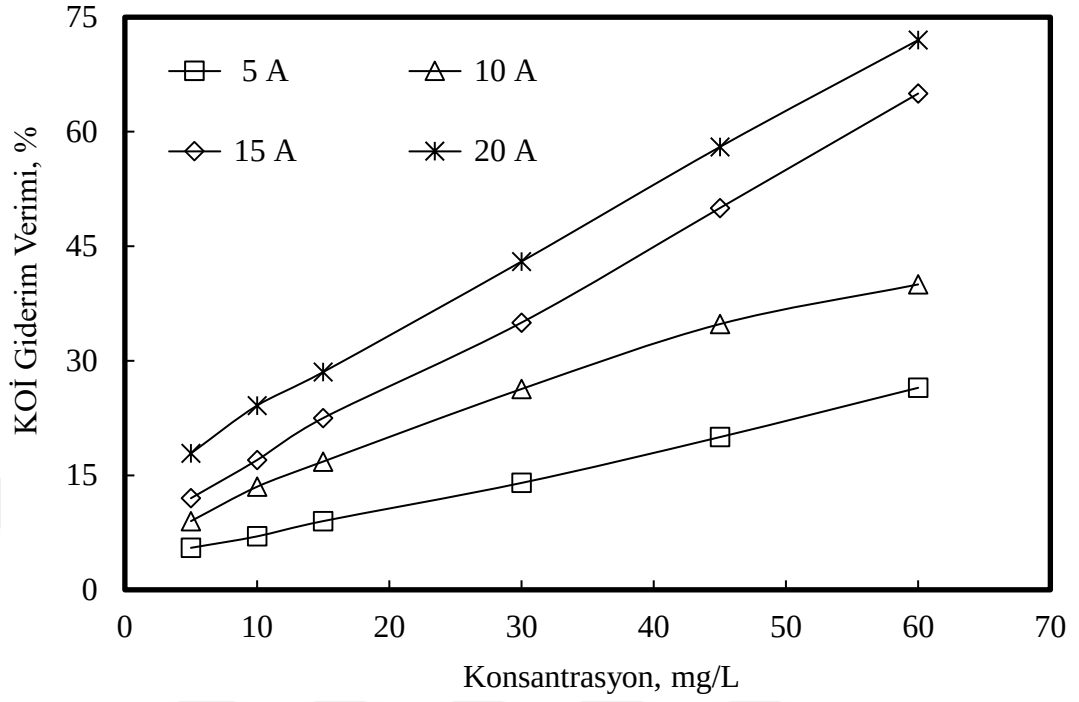
4.2. Akım Şiddeti Değerinin KOİ ve TF Giderim Verimine Etkisi

Akım şiddeti reaktör içerisine elektrokimyasal olarak üretilen oksidant madde miktarının girişini ve elektriksel alan şiddetinin büyüklüğünü tespit ettiği için,

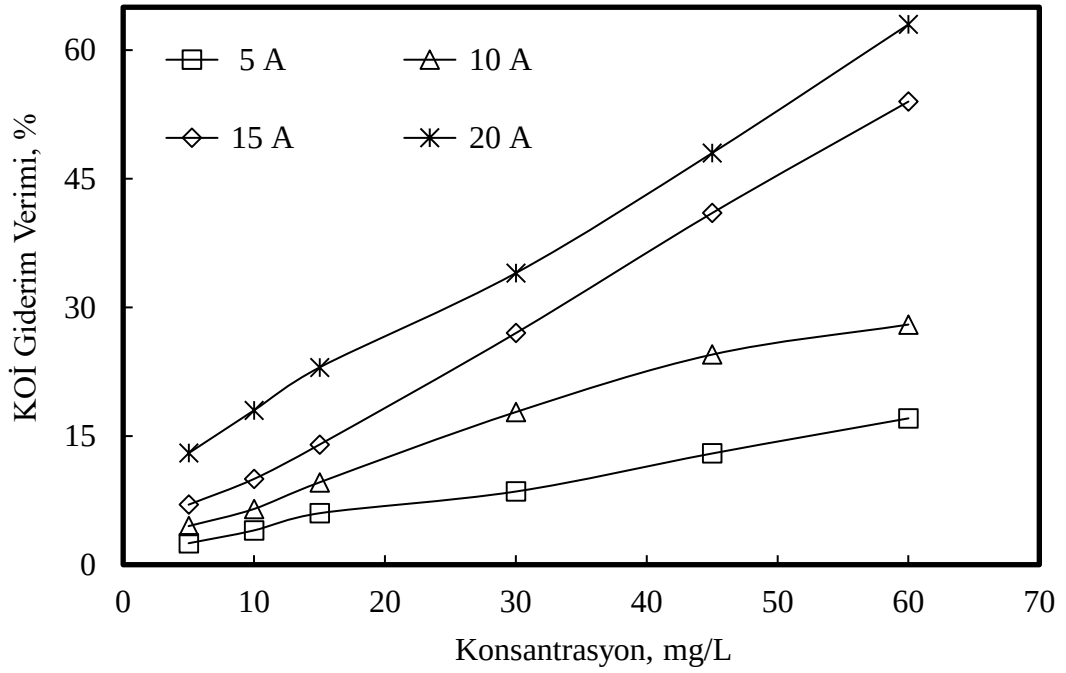
elektrooksidasyon yöntemi ile kirletici giderim verimi incelenirken dikkate alınması gereken önemli parametrelerden biridir. Fenol içeren atık sularından KOİ ve TF giderim verimi üzerine akım şiddetinin etkisi incelenirken yaklaşık 250 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözelti ile 5, 10, 15 ve 20 A akım şiddetlerinde denemeler yapılmış ve çözelti başlangıç pH değeri en iyi pH değerinin tespiti için kullanılan pH aralığından olan 3, 5 ve 7 olarak alınmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar KOİ giderimi ve TF giderim verimi olarak aşağıdaki şekillerde grafiksel olarak gösterilmiştir.



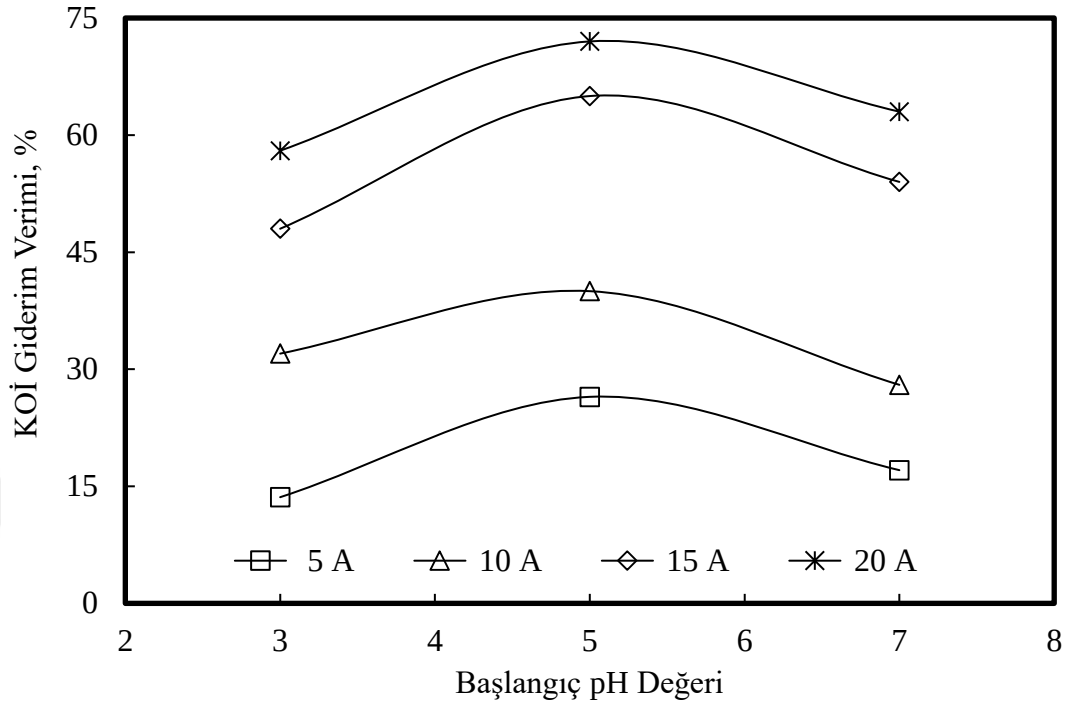
Şekil 4.11. Akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, başlangıç pH Değeri 3, 250 mg/L fenol konsantrasyonu



Şekil 4.12. Akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, başlangıç pH Değeri 5, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

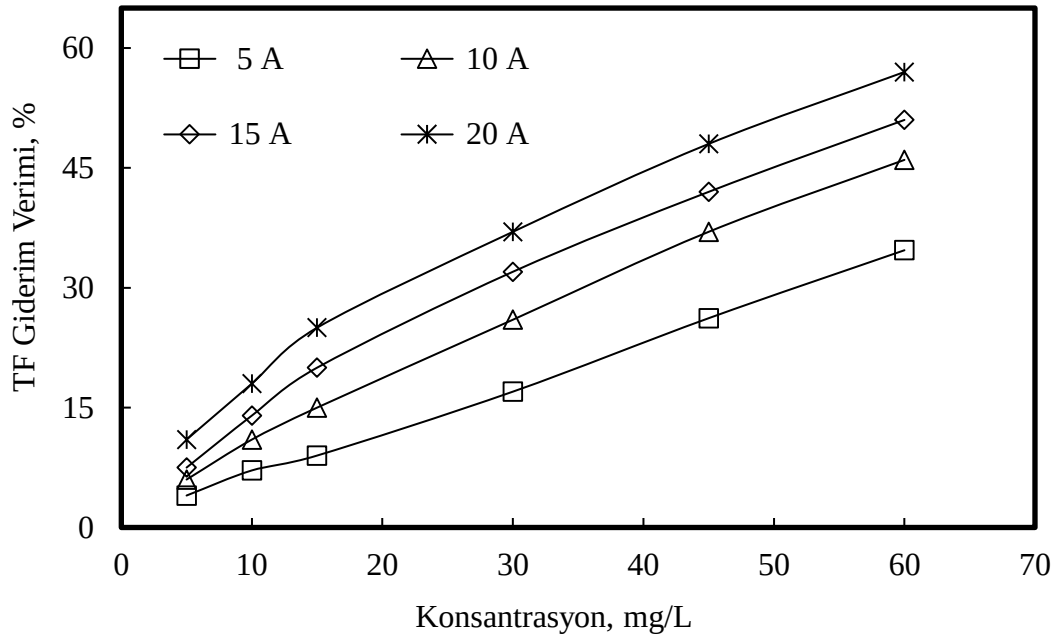


Şekil 4.13. Akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 7, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

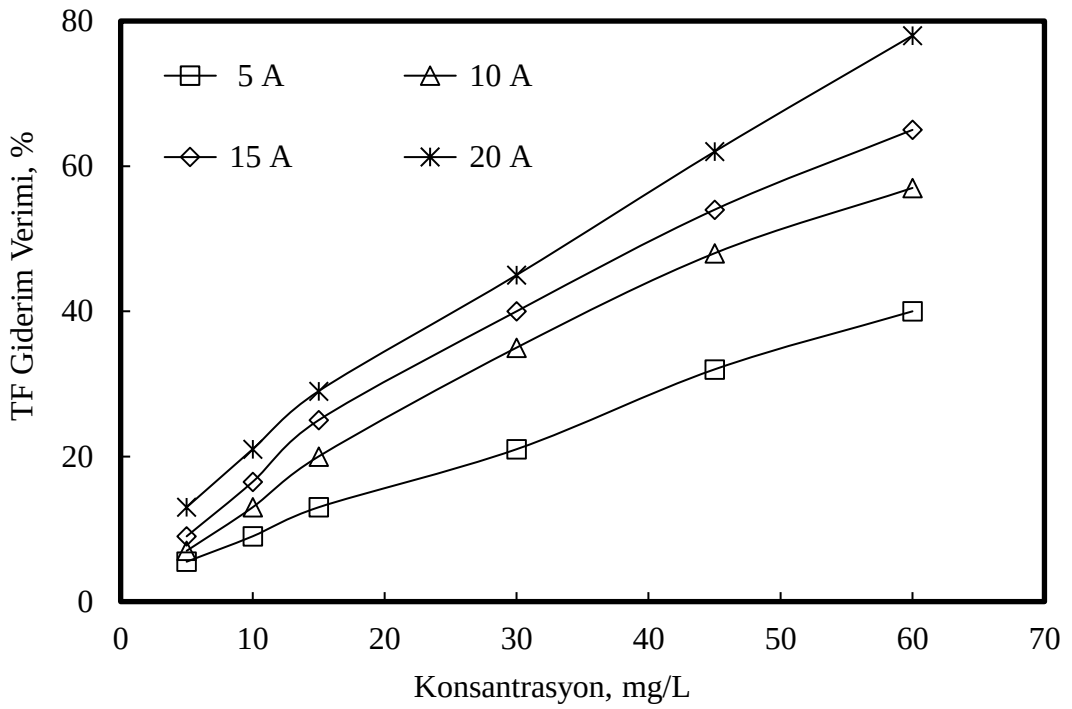


Şekil 4.14. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin KOİ giderim verimine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

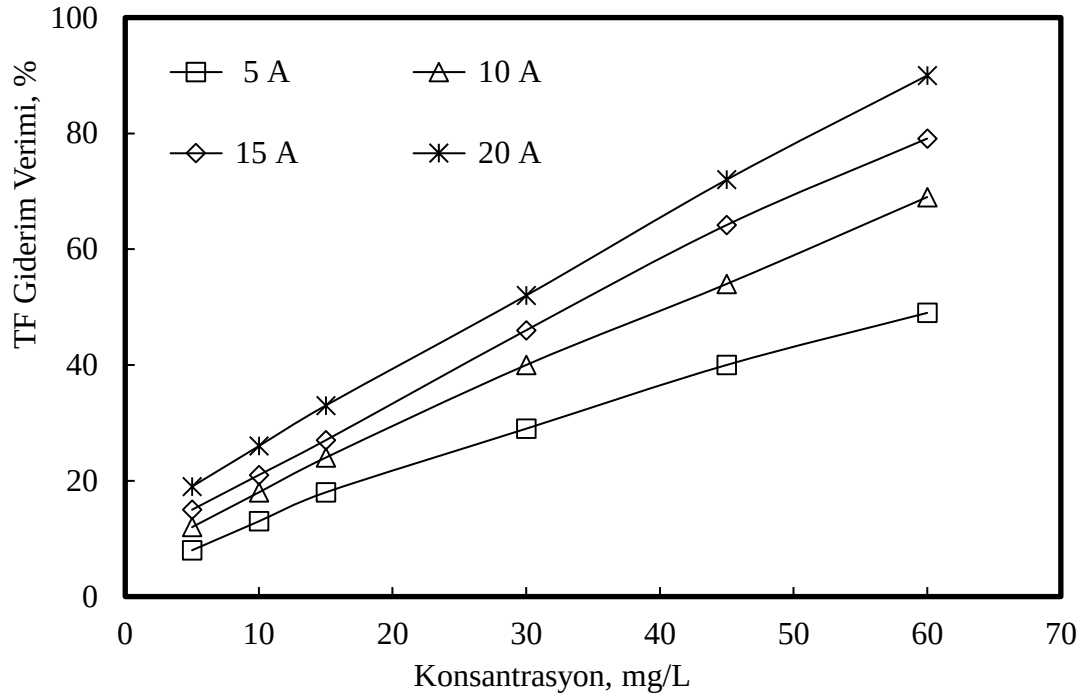
Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13 incelendiğinde çalışılan pH 3, pH 5 ve pH 7 başlangıç değerlerinin tümü için artan akım şiddetinin KOİ giderim verimini önemli bir şekilde artırdığı görülmektedir. İncelenen her üç başlangıç pH değeri için 20 A sabit akım şiddetinde en yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. En yüksek giderim verimlerinin elde edildiği başlangıç pH değeri 5 olan denemede 20 A sabit akım şiddeti altında reaksiyon süresi sonunda %72'lik KOİ giderim verimi elde edilirken, aynı şartlar altında 5 A sabit akım şiddeti ile gerçekleştirilen denemede yaklaşık %27'lik KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sisteme uygulanan akım şiddetinin 5 A'den 20 A'e artması KOİ giderim veriminin yaklaşık 3 kat artmasına sebep olmuştur. Artan akım şiddeti reaktöre uygulanan elektriksel alanı artırmakta, bu durumda anot yüzeyinde oluşan serbest radikallerin artmasına sebep olmaktadır (Kul 2015).



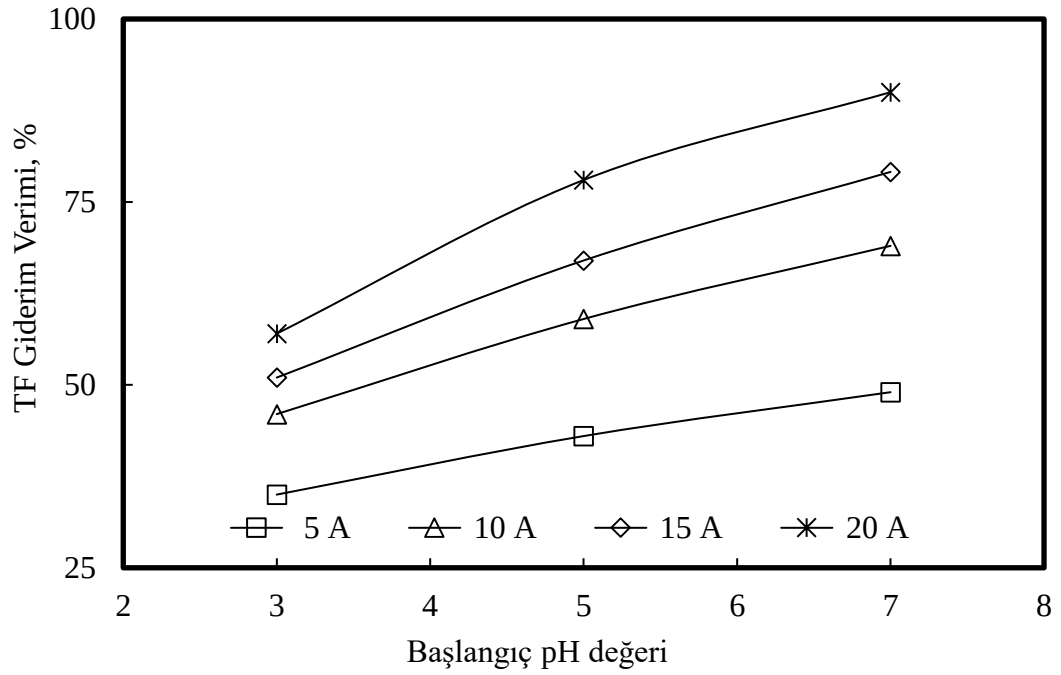
Şekil 4.15. Akım şiddetinin toplam fenol giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 3, 250 mg/L fenol konsantrasyonu



Şekil 4.16. Akım şiddetinin TF giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 5, 250 mg/L fenol konsantrasyonu



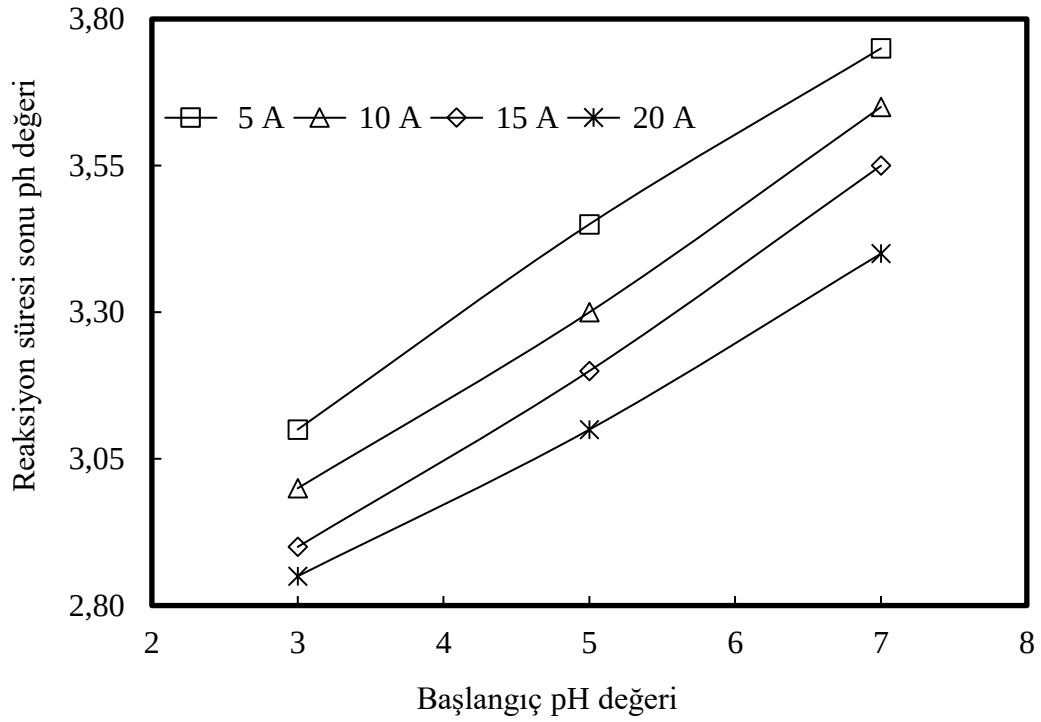
Şekil 4.17. Akım şiddetinin TF giderim verimine etkisi, başlangıç pH değeri 7, 250 mg/L fenol konsantrasyonu



Şekil 4.18. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin TF giderim verimine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

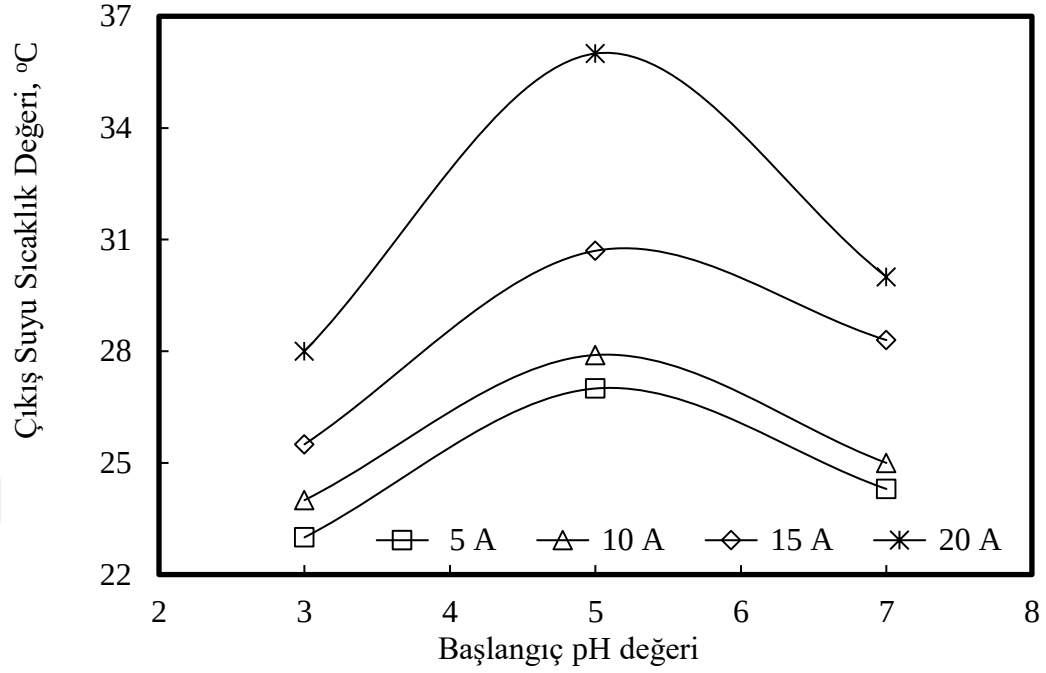
Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17 farklı başlangıç pH değerlerinde 5-20 A aralığında değişen akım şiddeti değerlerinde TF giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Her üç pH değerinde de artan akım şiddeti değeri TF giderim veriminin artmasına sebep olmuştur. Artan akım şiddeti değeri elektrokimyasal reaktörde elektriksel alan şiddetinin ve elektrokimyasal olarak üretilen oksidant miktarını ve oksidasyon kapasitesini artırdığından dolayı sabit kirletici miktarının daha fazla giderilmesine sebep olmaktadır. Şekil 4.18’de ise incelenen bütün başlangıç pH değerleri için reaksiyon süresi sonunda ortaya çıkan toplam fenol giderim verimleri görülmektedir. Şekil 4.18’den de görüldüğü gibi toplam fenol giderim verimi hem başlangıç pH değerinin artması hem de uygulanan akım şiddeti değerinin artması ile artış göstermektedir. Toplam fenol giderimi için akım şiddetinin artması ile gerçekleşen artışın sebebi KOİ giderimi için gerçekleşen artışa sebep olan mekanizmalardır.

Akım şiddetindeki değişimin KOİ ve TF giderimine etkilerinin incelendiği 5, 10, 15 ve 20 A sabit akım şiddetlerinde gerçekleştirilen denemelerde 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda sistemde ortaya çıkan pH, sıcaklık, elektriksel iletkenlik ve bu değere bağlı olarak ortaya çıkan potansiyel fark değerleri kaydedilmiştir. Bu değerler ile elde edilen değişim sonuçları grafiksel olarak verilmiştir. Başlangıç pH değerinin reaksiyon süresi boyunca göstermiş olduğu değişim Şekil 4.19’da, çözelti sıcaklığının reaksiyon süresi boyunca göstermiş olduğu değişim Şekil 4.20’de, uygulanan potansiyel fark değerine bağlı olarak birim hacim başına birim zamanda ortaya çıkan enerji tüketimi miktarındaki Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de gösterilen sonuçlar 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu temel alınmıştır.



Şekil 4.19. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin reaksiyon süresi sonundaki pH değerine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

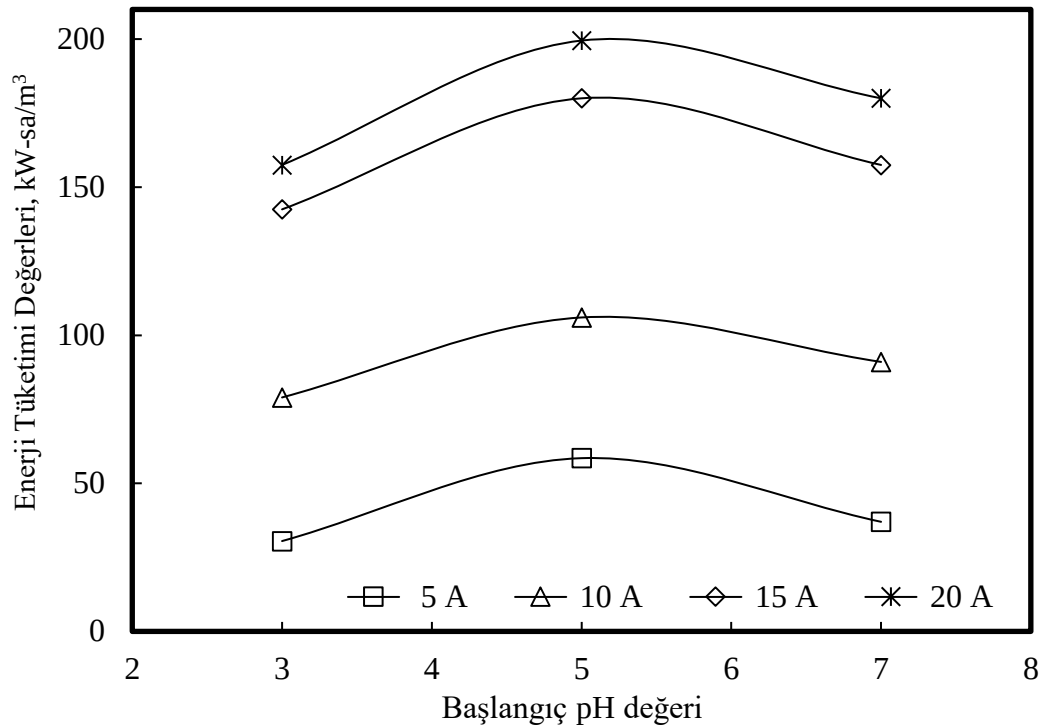
Şekil 4.19 incelendiğinde, akım şiddetinin 5 A'den 20 A'e artması sonucundan incelenen bütün başlangıç pH değerleri için reaksiyon süresi sonundaki pH değerlerinde artış gözlenmektedir. Çıkış suyu pH değerinin başlangıç pH değerinden bağımsız olarak artış göstermesi pH değişiminin an etkeninin artan akım şiddeti olduğunu göstermektedir. Akım şiddeti değerindeki artış sabit hacimdeki 250 mg/L konsantrasyona sahip fenol çözeltisinin daha büyük elektriksel alan maruz kalmasına ve dolayısıyla artan elektriksel alan altında daha fazla elektrokimyasal parçalanmaya maruz kaldığını göstermektedir. Akım şiddetinin fenolik çözeltiden KOİ ve TF giderim verimine etkilerinin araştırıldığı denemelerden elde edilen reaksiyon süresi sonundaki sıcaklık değerleri incelenerek sabit fenol konsantrasyonu için grafiksel olarak Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin reaksiyon süresi sonundaki çıkış suyu sıcaklık değerine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Elektrokimyasal reaksiyonlarda elektrolitin içerdiği elektriksel iletkenlik değeri sabit akım şiddeti altında ortaya çıkacak olan elektriksel direnç değerini belirler. Farklı elektriksel iletkenlik değerlerine sahip çözeltiler ile sabit akım şiddeti altında gerçekleştirilen denemelerde ortaya çıkan farklı elektriksel direnç değerlerinin sebebi başlangıç elektriksel iletkenlik değerlerinin farklı olmasıdır. Akım şiddetinin etkilerinin incelendiği denemelerde, hem farklı başlangıç pH değerine dolayısıyla farklı başlangıç elektriksel iletkenlik değerlerine sahip çözeltilerle denemeler gerçekleştirilmiştir hem de aynı başlangıç pH değerlerine dolayısıyla aynı başlangıç elektriksel iletkenlik değerlerine sahip çözeltilerle denemeler gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç pH değerine sahip çözeltilerde reaksiyon süresi sonunda ortaya çıkan sıcaklık farklılıkları yukarıda belirtilen ifadeler ile açıklanabilir. Aynı elektriksel iletkenlik değerine sahip çözeltilerle yapılan denemelerde ortaya çıkan sıcaklık farkı ise, sabit elektriksel iletkenlik altında akım şiddetinin artmasından kaynaklanmaktadır. Artan akım şiddeti sisteme uygulanan elektriksel direncin artmasına yol açmaktadır. Artan elektriksel direnç ise sisteme uygulanan elektrik enerjisinin belirli bir kısmının ısı enerjisine dönüşmesine sebep olmaktadır. Akım şiddetinin artması sisteme uygulanan elektriksel

direnci daha fazla artırdığından dolayı, reaksiyon süresi sonunda çözelti sıcaklığının daha fazla olmasına yol açmaktadır. Şekil 4.20 incelendiğinde, başlangıç pH değerinin 5 olduğu denemelerde, 5 A akım şiddeti için çıkış suyu sıcaklığı 27°C olarak kaydedilirken, bu değer 20 A akım şiddeti için 36°C olarak ölçülmüştür. Aynı denemelerden elde edilen enerji tüketimi değerleri Şekil 4.21’de gösterildiği gibidir.



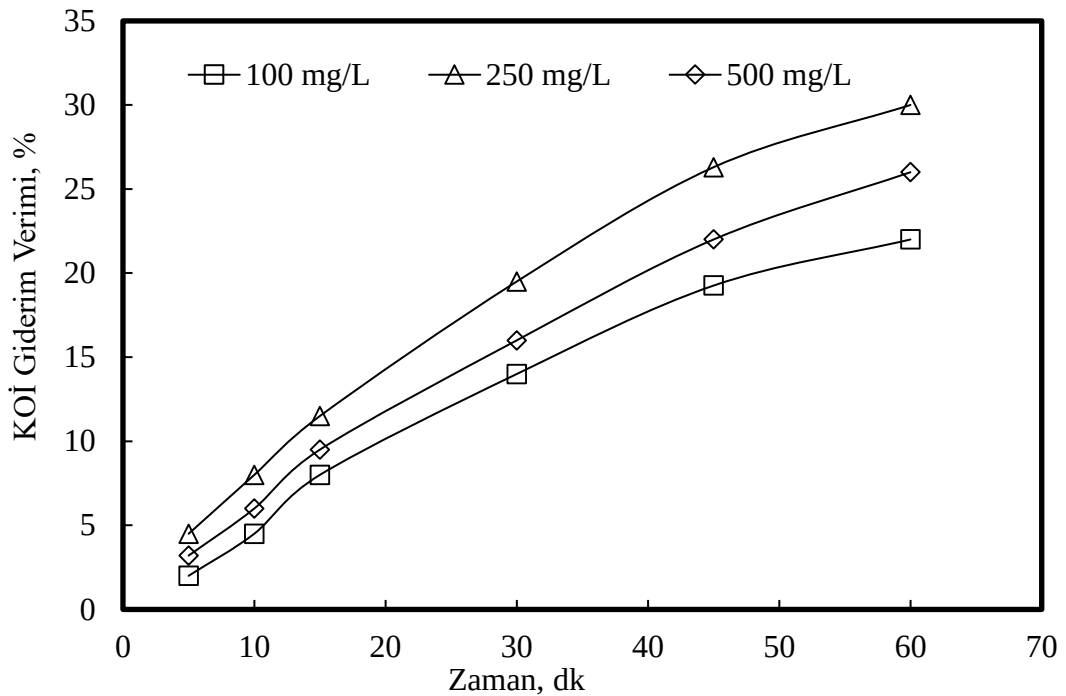
Şekil 4.21. Farklı başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin reaksiyon süresi sonundaki enerji tüketimi değerlerine etkisi, 250 mg/L fenol konsantrasyonu

Enerji tüketimi değerleri çalışılan bütün başlangıç pH değerlerinde aynı eğilimi göstermek şartıyla, artan akım şiddetine bağlı olarak artış göstermektedir. Başlangıç pH değeri 5 olan denelerde, 5 A akım şiddeti için enerji tüketimi değeri reaksiyon süresi sonunda 58,5 kW-sa/m³ değerinde iken, akım şiddetinin 20 A’ye artırılması bu değerin yaklaşık 200 kW-sa/m³’e ulaşmasına yol açmıştır. Bu sonuçların daha anlaşılır olabilmesi için belirtilen akım şiddetleri için sistemde ortaya çıkan potansiyel fark değerleri sırasıyla, 11 V ve 13.5 V olarak ölçülmüştür. Artan akım şiddeti değerine bağlı olarak ortaya çıkan elektriksel direnç, yüksek akım şiddetlerinde daha büyük

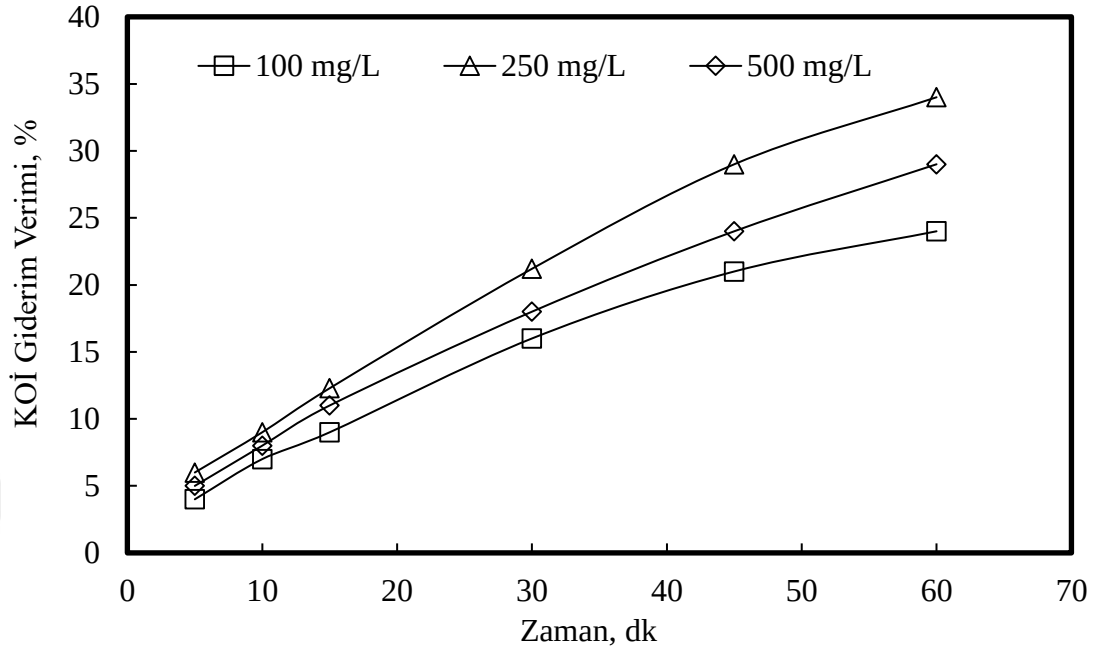
potansiyel fark değerlerinin oluşmasına yol açmaktadır. Eşitlik 4.1 dikkate alındığında hem akım şiddetinin artması ve bu artışa bağlı olarak potansiyel fark değerlerinin artış göstermesi enerji tüketimi değerlerinin artmasına sebep olmuştur.

4.3. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Sistem Değişkenleri Üzerine Etkisi

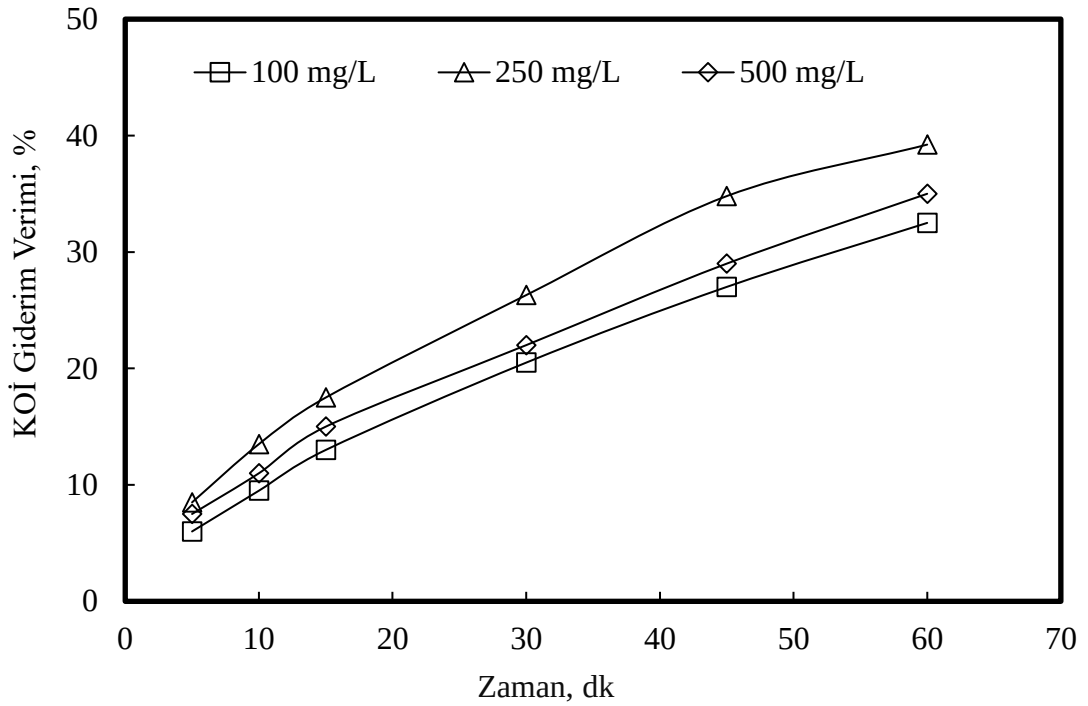
Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ ve TF giderme verimi üzerine etkisi incelenirken 100, 250 ve 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonlarına ve 3, 4, 5, 6 ve 7 başlangıç pH değerlerine sahip çözeltiler, 5, 10, 15 ve 20 A akım şiddetlerinde denemeler yapılmış ve bu denemelerde destek elektrolit kullanılmamış ve sıcaklık değerlerine müdahale edilmemiştir. Denemeler boyunca fenol çözeltilerinin başlangıç pH değerleri derişik HNO₃ ve NaOH ile ayarlanmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki şekillerde grafiksel olarak gösterilmiştir. KOİ ve TF giderim verimleri için 10 A sabit akım şiddeti ile yapılan denemelerden elde edilen veriler kullanılmıştır.



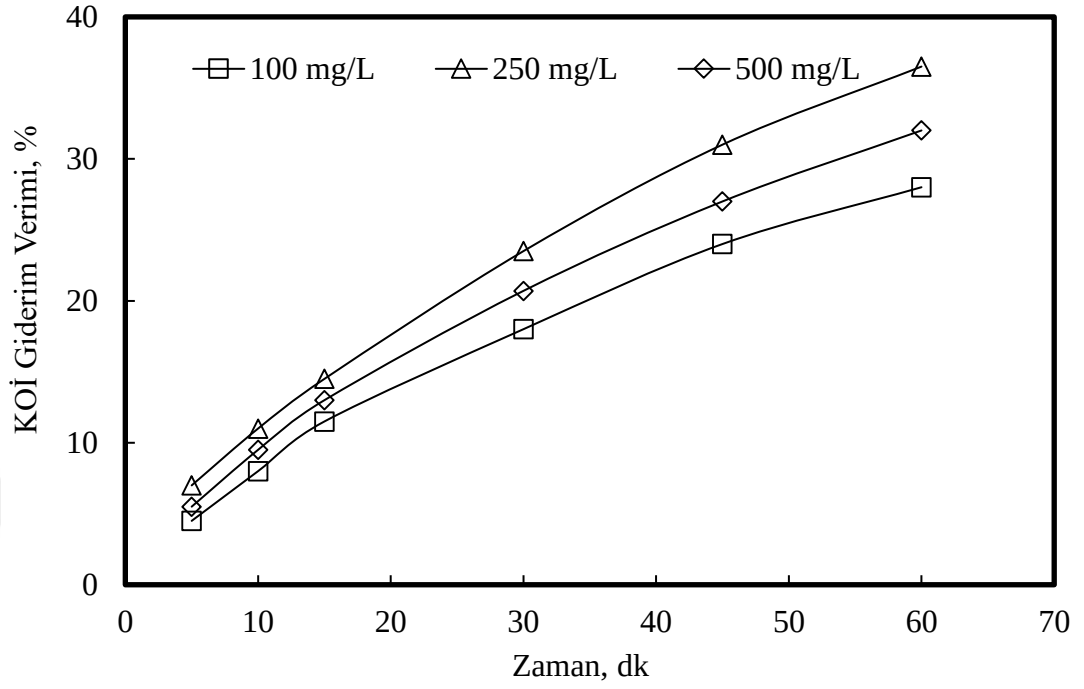
Şekil 4.22. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 3, akım şiddeti 10 amper



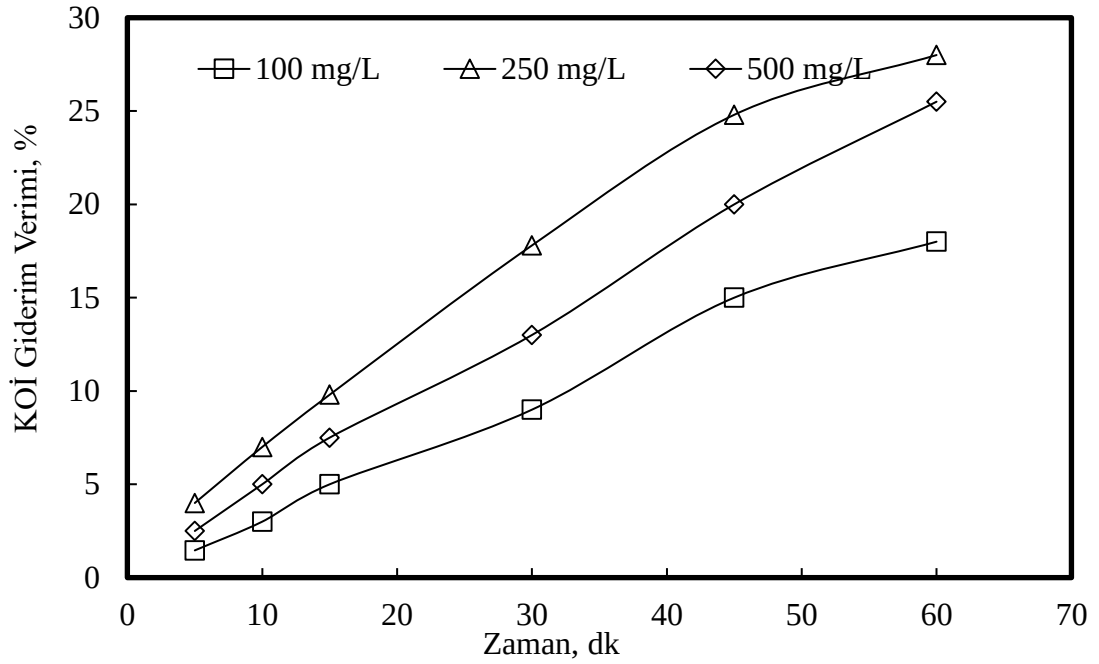
Şekil 4.23. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 4, akım şiddeti 10 amper



Şekil 4.24. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 5, akım şiddeti 10 amper

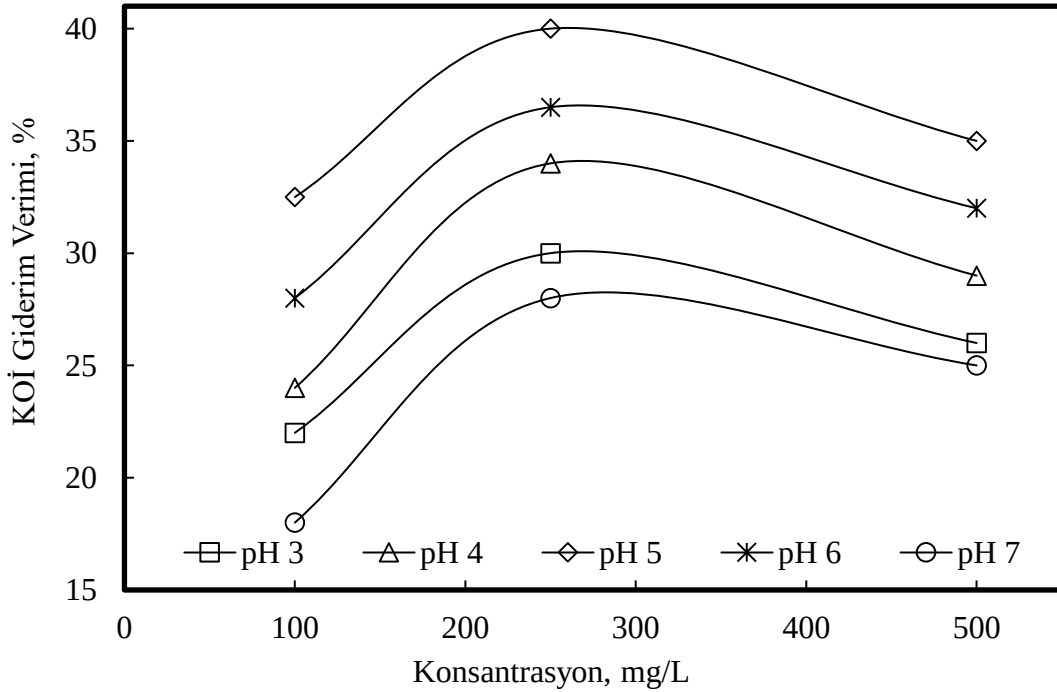


Şekil 4.25. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 6, akım şiddeti 10 amper



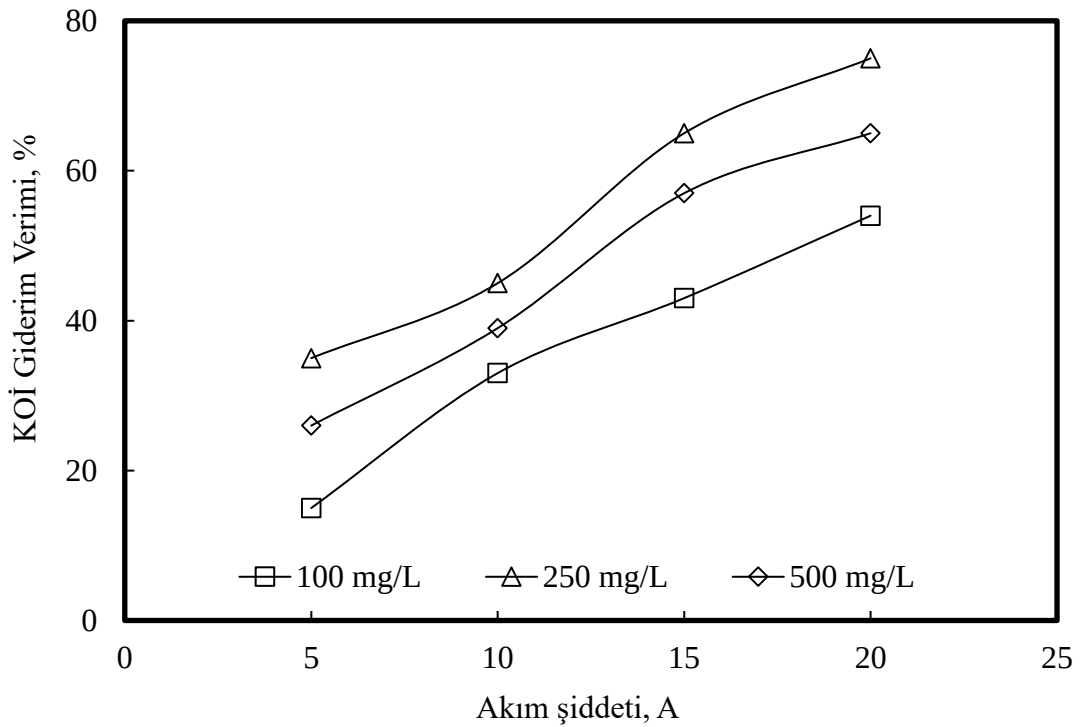
Şekil 4.26. Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 7, akım şiddeti 10 amper

Şekil 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26 incelendiğinde farklı başlangıç pH değerlerine sahip bütün grafiklerde başlangıç fenol konsantrasyonunun 100 mg/L'den 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonuna artması giderim verimini değişen oranlarda artırmıştır. Başlangıç fenol konsantrasyonunun 500 mg/L'ye artırılması ise bütün başlangıç pH değerlerinde 250 mg/L fenol konsantrasyonu için elde edilen giderim verimlerinden daha düşük KOİ giderim verimi elde edilmesine yol açmıştır. Artan konsantrasyona bağlı olarak KOİ giderim verimindeki azalış sabit akım şiddeti altında oluşturulan elektriksel alan ve oksidasyon potansiyelinin değişmemesine rağmen kirletici miktarındaki artış olarak açıklanabilir. Fenol konsantrasyonunun artması reaktör içerisinde oluşturulan sabit birim oksidant miktarı başına daha fazla kirletici düşmesine sebep olmuştur ve daha düşük konsantrasyonda tam arıtma ile sonuçlanmayan reaksiyonun veriminin daha düşük değerlerde kalmasına sebep olmuştur. incelenen bütün pH değerleri için reaksiyon süresinin sonundan elde edilen başlangıç fenol konsantrasyonuna bağlı KOİ giderim verimleri Şekil 4.27'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimi etkisi, 10 amper akım şiddeti

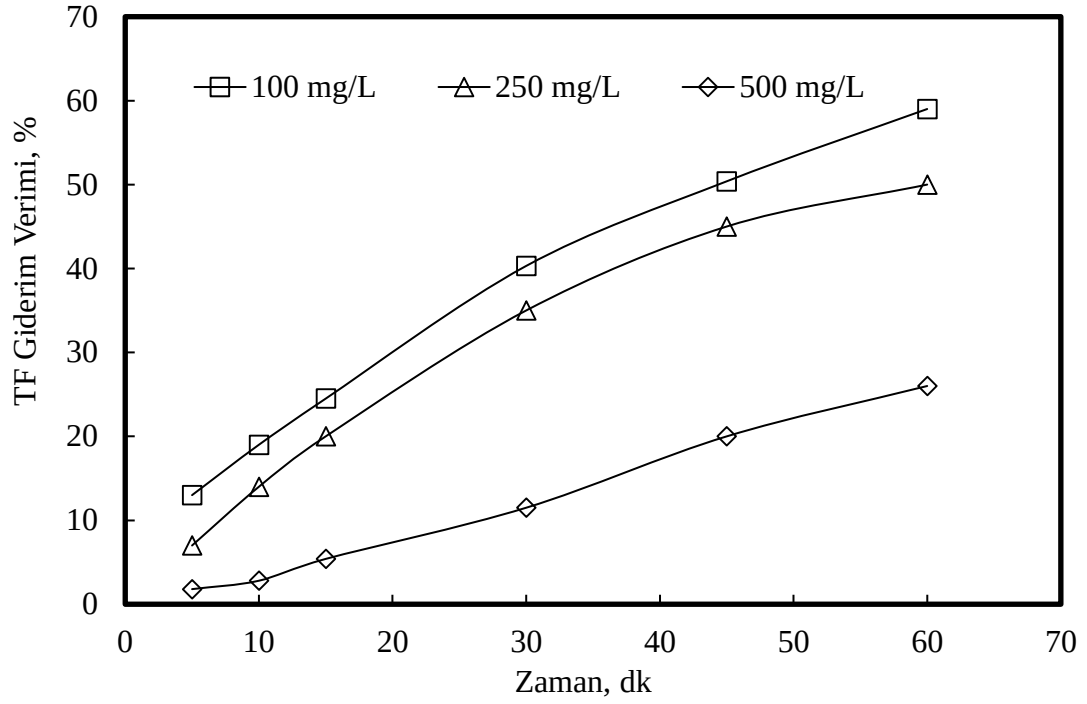
En iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği çözelti başlangıç pH değeri olan pH 5 için 100, 250 ve 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonlarında 5, 10, 15 ve 20 A akım şiddetleri için elde edilen deneysel sonuçlar aşağıdaki Şekil 4.28’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



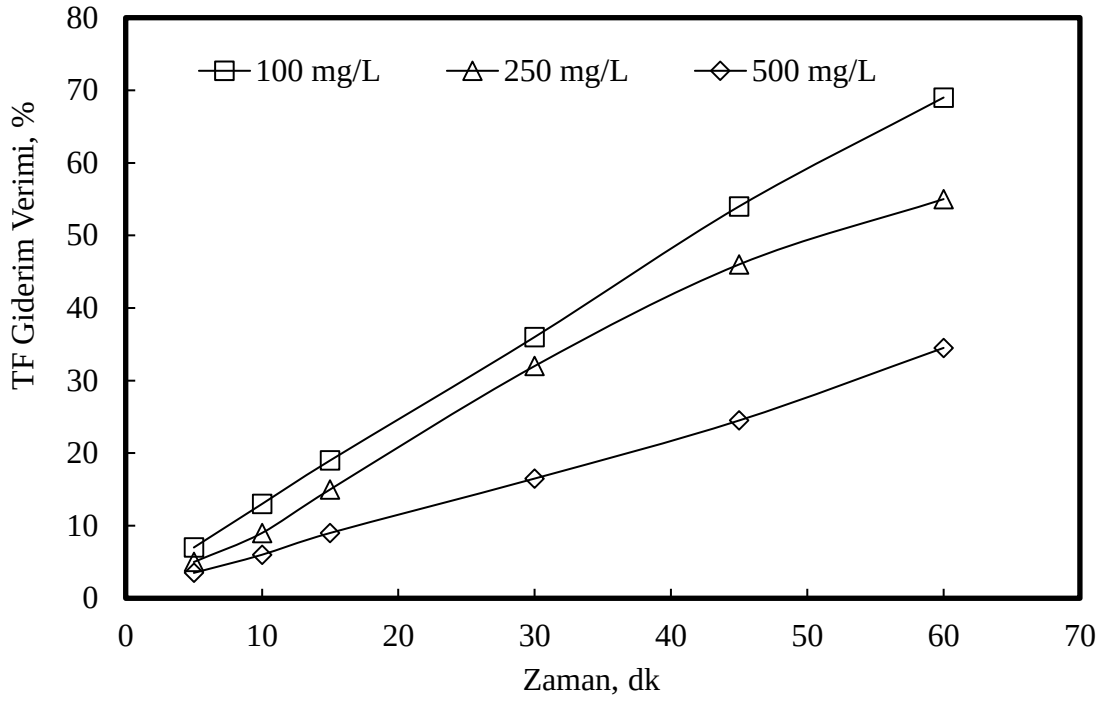
Şekil 4.28. Farklı akım şiddetlerinde başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, pH 5

Sisteme uygulanan akım şiddetindeki artış, başlangıç pH değişiminde yaşanan değişimin benzer eğilimini göstererek 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunun en yüksek KOİ giderim verimini gerçekleştirdiğini göstermektedir. KOİ giderim verimleri düşükten en yükseğe doğru sıralandığında sırası ile 100, 500 ve 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin olduğu görülmektedir. En düşük başlangıç fenol konsantrasyonunda en yüksek KOİ giderim veriminin elde edilememesinin temel sebebinin çözeltinin elektriksel iletkenlik değerinin düşük olması dolayısıyla sistemde oluşan dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir. Konsantrasyonun TF giderim

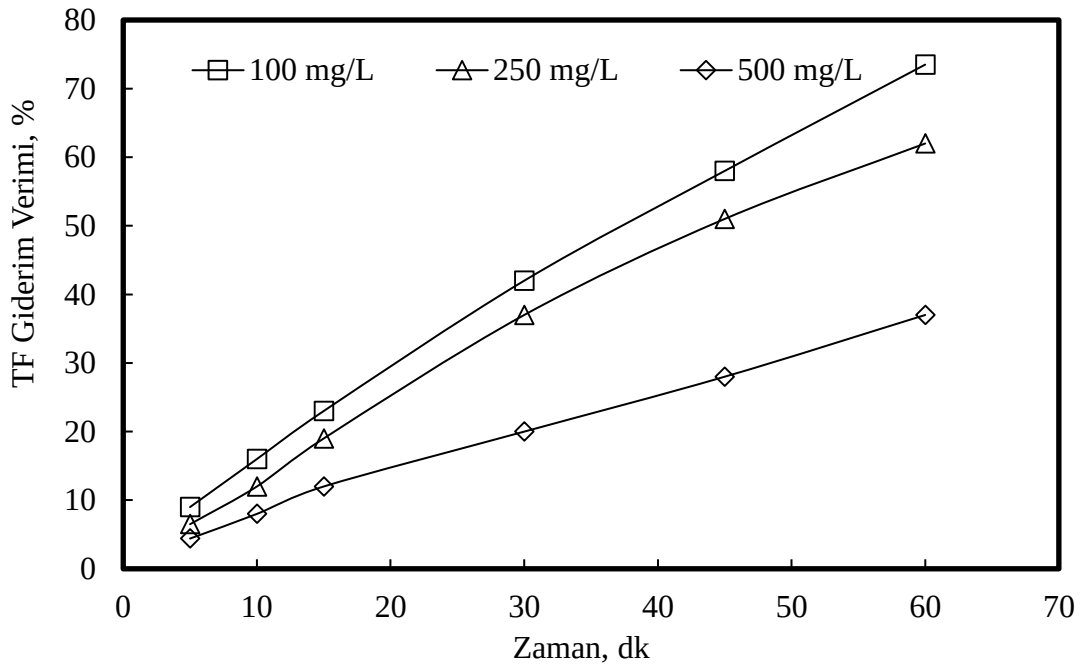
verimine etkisinin gösterildiği sonuçlar aşağıdaki Şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



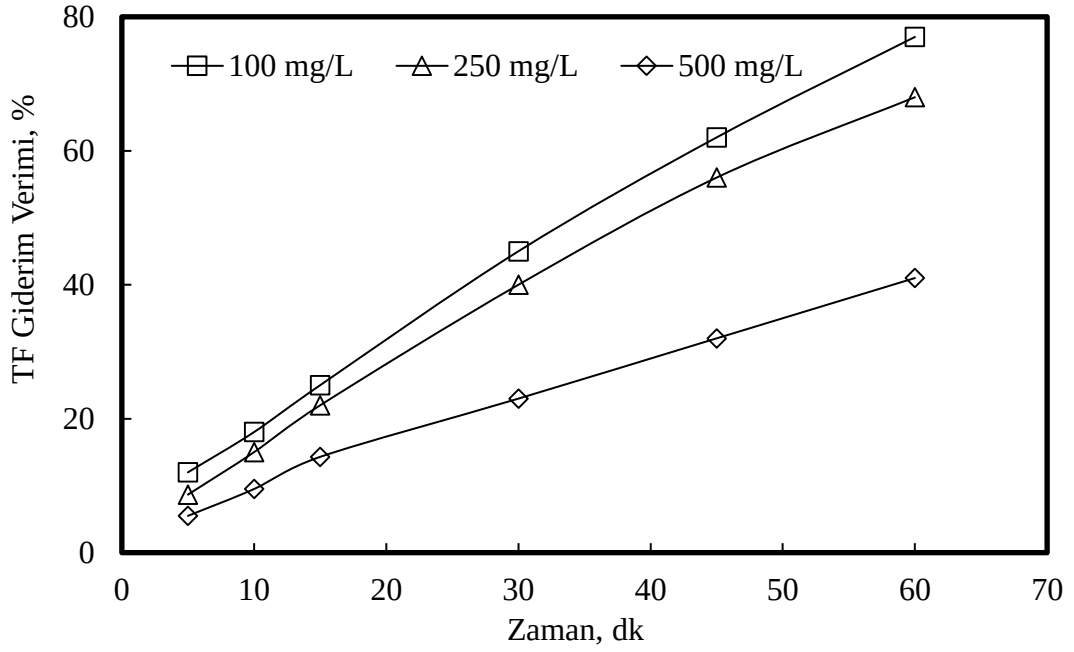
Şekil 4.29. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 3, akım şiddeti 10 amper



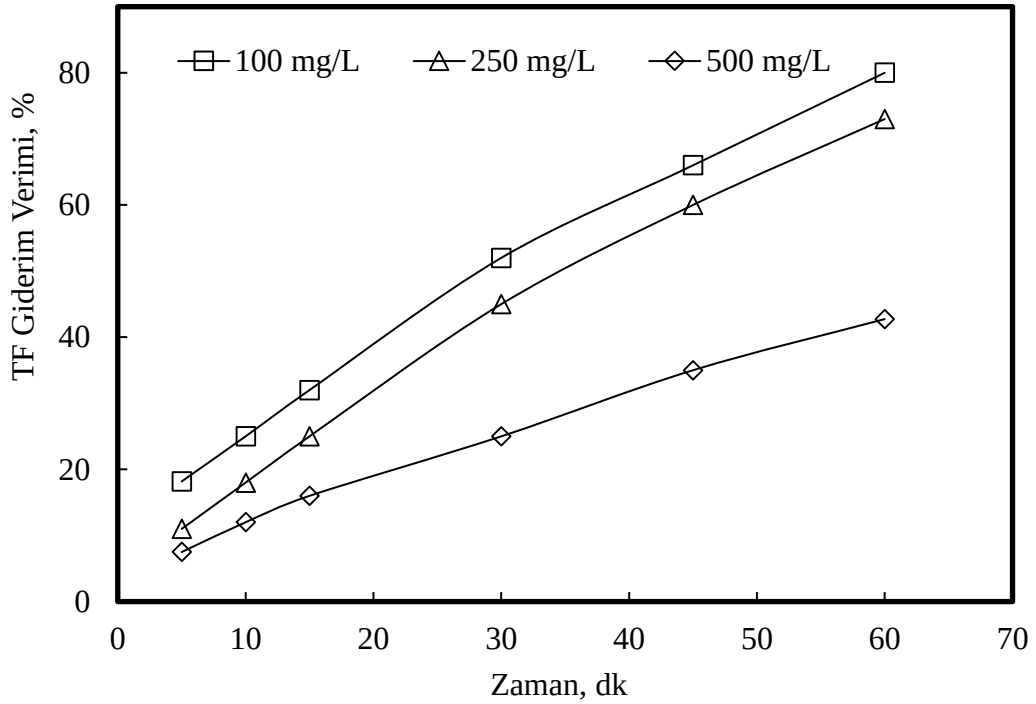
Şekil 4.30. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 4, akım şiddeti 10 amper



Şekil 4.31. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 5, akım şiddeti 10 amper

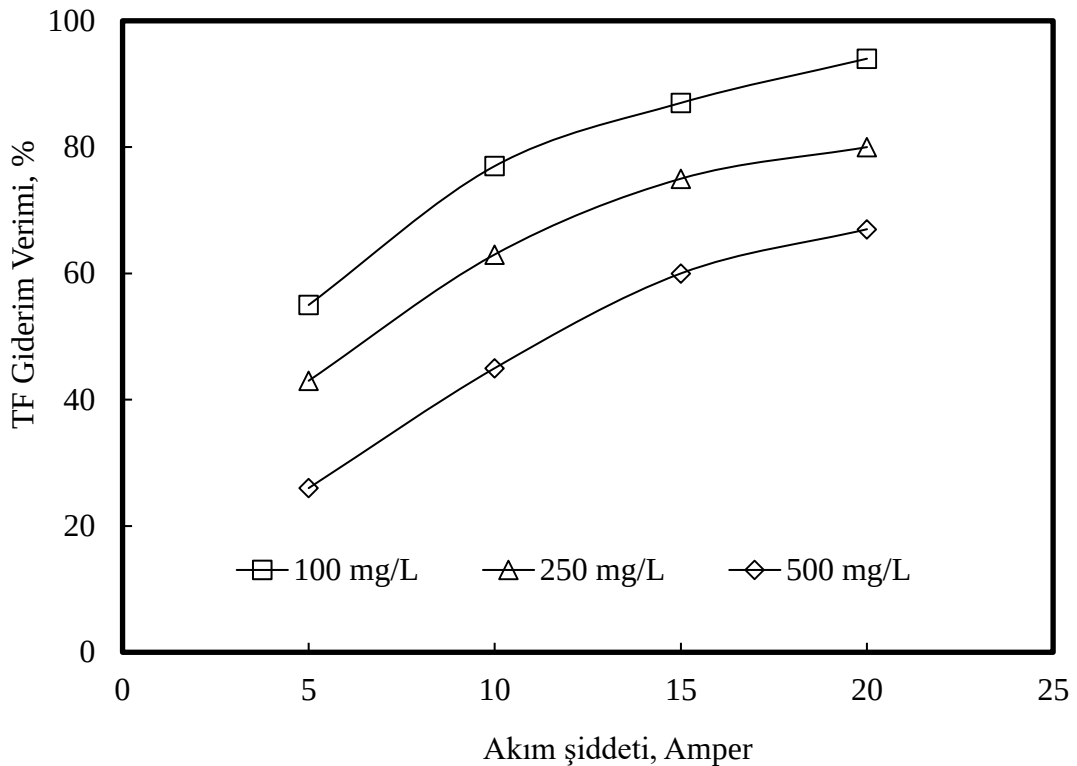


Şekil 4.32. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 6, akım şiddeti 10 amper



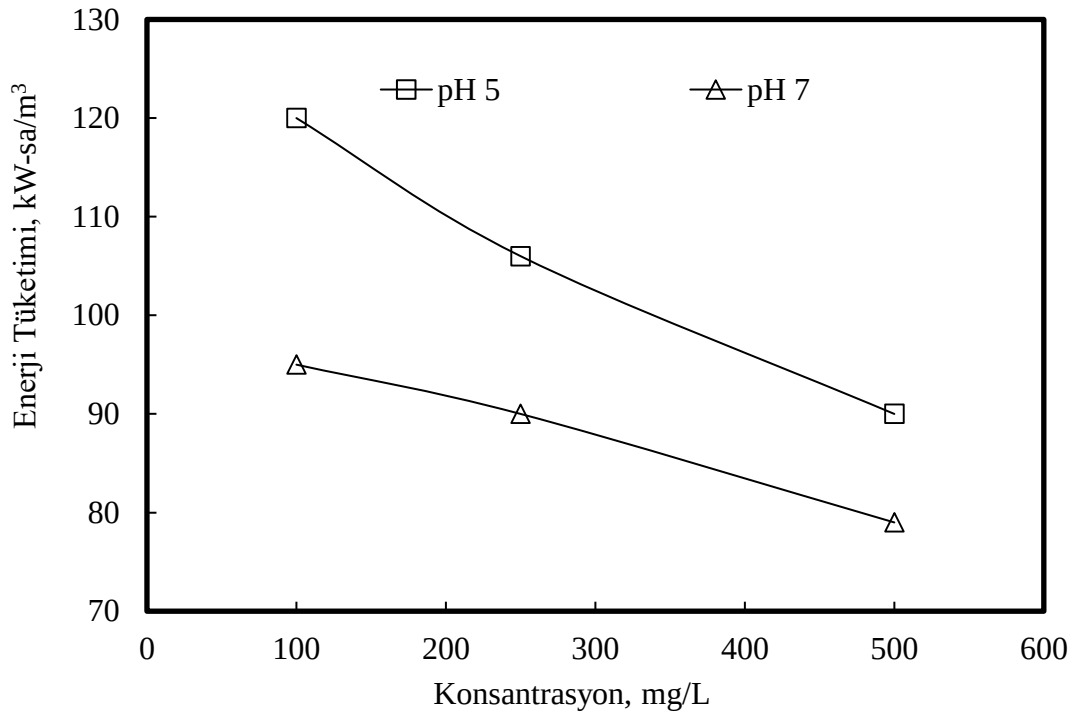
Şekil 4.33. Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, çözelti başlangıç pH değeri 7, akım şiddeti 10 amper

Şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33 incelendiğinde farklı başlangıç pH değerlerine sahip bütün grafiklerde başlangıç fenol konsantrasyonun 100 mg/L'den 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonuna artması giderim veriminin azalmasına sebep olmuştur. Başlangıç fenol konsantrasyonun artması sabit akım şiddeti altında üretilen birim oksidant miktarı ve oksidasyon kapasitesi başına daha fazla kirletici düşmesine sebep olduğundan TF giderim verimi azalmıştır. KOİ ve TF giderim verimleri birlikte ele alındığında, her iki parametrenin aynı eğilimde olmadığı görülmektedir. Bu durum, fenol oksidasyonu her üç konsantrasyon içinde, tam parçalanma ile sonuçlanmadığından oluşan ara ürünlerin KOİ miktarına etki ettiği fakat TF miktarına etki etmediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kul 2015). Başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderimine etkisinin incelendiği denemelerde 5, 10, 15 ve 20 A akım şiddetlerinin etkileri reaksiyon süresi sonunda 60. dakikada alınan numunelerin analizleri üzerinden Şekil 4.34'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.34. Farklı akım şiddetlerinde başlangıç fenol konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, pH 7

En iyi TF giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değeri 7 olan denemelerde incelenen bütün akım şiddetleri için en iyi TF giderim veriminin 100 mg/L olan başlangıç fenol konsantrasyonunda olduğu görülmektedir. Başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça toplam fenol giderim verimi önemli ölçüde azalmaktadır. En iyi giderimin elde edildiği 20 A sabit akım şiddeti altında, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için %4'lük bir giderim verimi elde edilirken, 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için bu değer %7'ye kadar azalmaktadır. Bu durum yukarıda ifade edilen açıklamayı teyit eder şekilde benzerlik göstermektedir. Başlangıç fenol konsantrasyonunun sistem parametreleri üzerine etkilerinin incelendiği denemelerden elde edilen potansiyel fark değerleri yardımıyla hesaplanan enerji tüketimi değerleri Şekil 4.35 ve 4.36'da gösterilmiştir. Şekil 4.35'de gösterilen veriler 10 A sabit akım şiddeti altında KOİ giderim verimi için en iyi sonuçların elde edildiği başlangıç pH değerinin 5 olduğu denemelere, TF giderim verimi için en iyi sonuçların elde edildiği başlangıç pH değerinin 7 olduğu denemelere aittir.

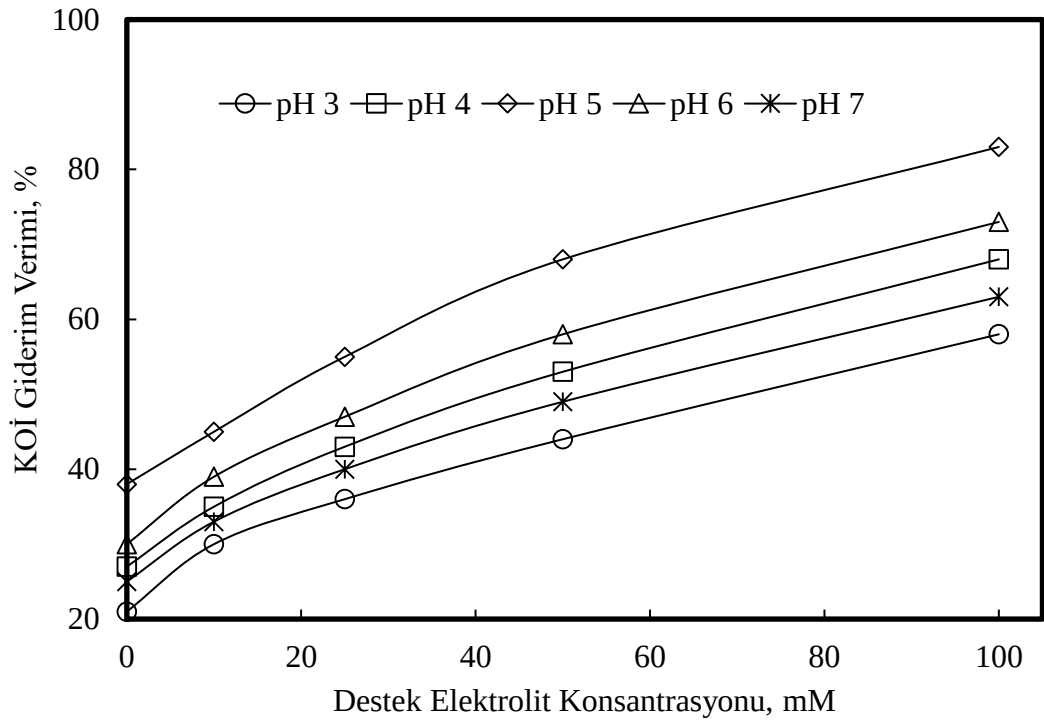


Şekil 4.35. Başlangıç fenol konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi, 10 amper akım şiddeti

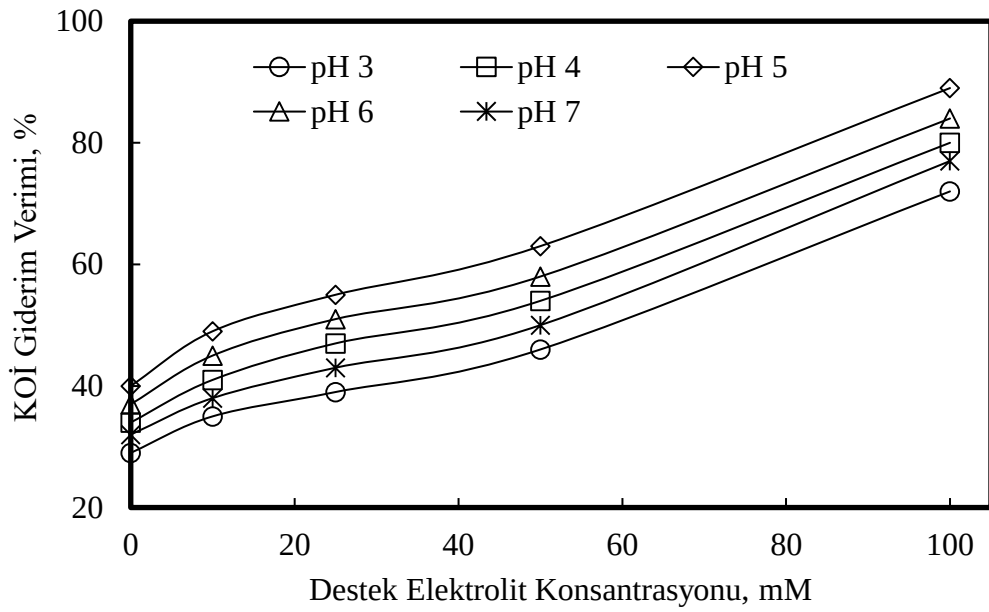
KOİ ve TF giderim verimlerinin en iyi olduğu başlangıç pH değerleri olan 5 ve 7 değerlerinin sonuçları enerji tüketimi açısından benzer eğilim göstermektedir. Başlangıç fenol konsantrasyonundaki artış, çözeltinin elektriksel iletkenlik değerini artırdığından dolayı sabit akım şiddeti altında daha düşük elektriksel direnç değerlerinin oluşmasına yol açmaktadır. Elektriksel iletkenlik değerinin azalması elektrokimyasal sisteme uygulanan potansiyel fark değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Eşitlik 4.1 dikkate alındığından azalan potansiyel fark değerleri sabit akım şiddeti altında ortaya çıkan enerji tüketimi değerlerinin de azalmasına yol açmıştır. Kirletici giderim verimleri aynı eğilimde olmasa da artan başlangıç fenol konsantrasyonu ortaya çıkan enerji tüketimi değerlerini azaltmıştır.

4.4. Destek Elektrolit Türünün Sistem Değişkenleri Üzerine Etkisi

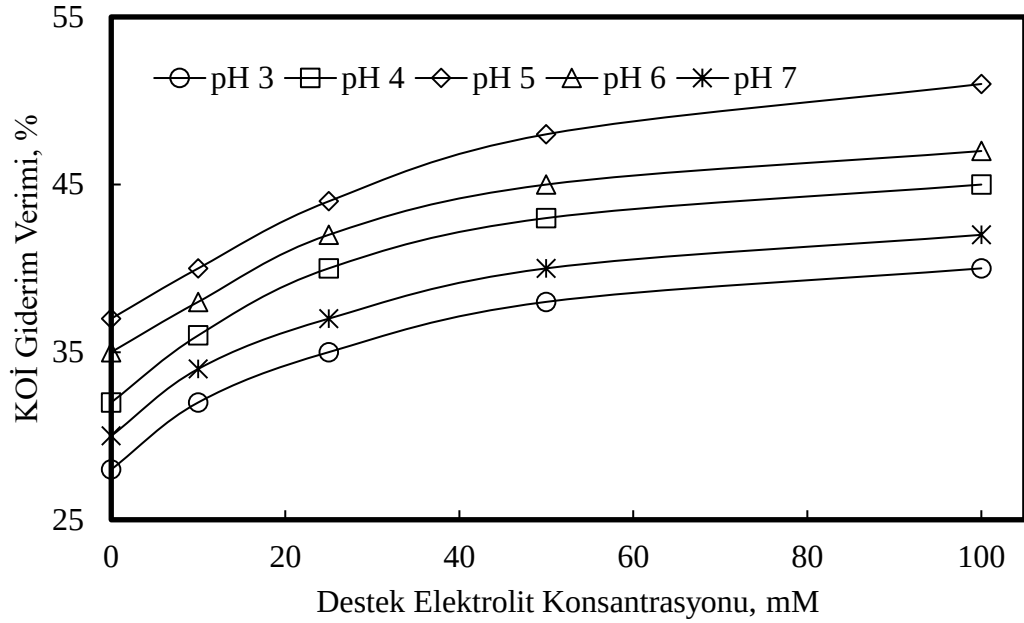
Fenol içeren çözeltilerin konsantrasyon değerlerine bağlı olmakla birlikte içermiş olduğu elektriksel iletkenlik değeri yaklaşık olarak 250-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ civarındadır. Elektrokimyasal arıtım proseslerinde destek elektrolit kullanılmasının temel sebebi, düşük elektriksel iletkenlik değerine sahip atık suların elektriksel iletkenlik değerlerinin yükseltilerek sistemde oluşabilecek elektriksel direnç değerinin azaltılmasını sağlamak ve dolayısı ile sabit akım şiddeti altında uygulanan potansiyel fark değerinin azalmasına yardımcı olmaktır. Farklı konsantrasyonlarda fenol içeren çözeltilerden KOİ ve TF giderim veriminin artırılması için yapılan çalışmalarında destek elektrolit türünün etkisi incelenirken NaCl (Sodyum klorür) tuzun etkisi 10, 25, 50 ve 100 mM konsantrasyonlarında pH denemelerinde incelenen her bir pH değerlerinde, oda sıcaklığında ve 10 Amper akım şiddetinde incelenmiş ve KOİ giderim verimi için elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. İncelenen destek elektrolit türü için hazırlanan grafiksel sonuçlarda mukayese yapılabilmesi için aynı deneysel şartlarda gerçekleştirilen destek elektrolit kullanılmadığı zaman elde edilen deneylerin sonuçları da gösterilmiştir.



Şekil 4.36. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu

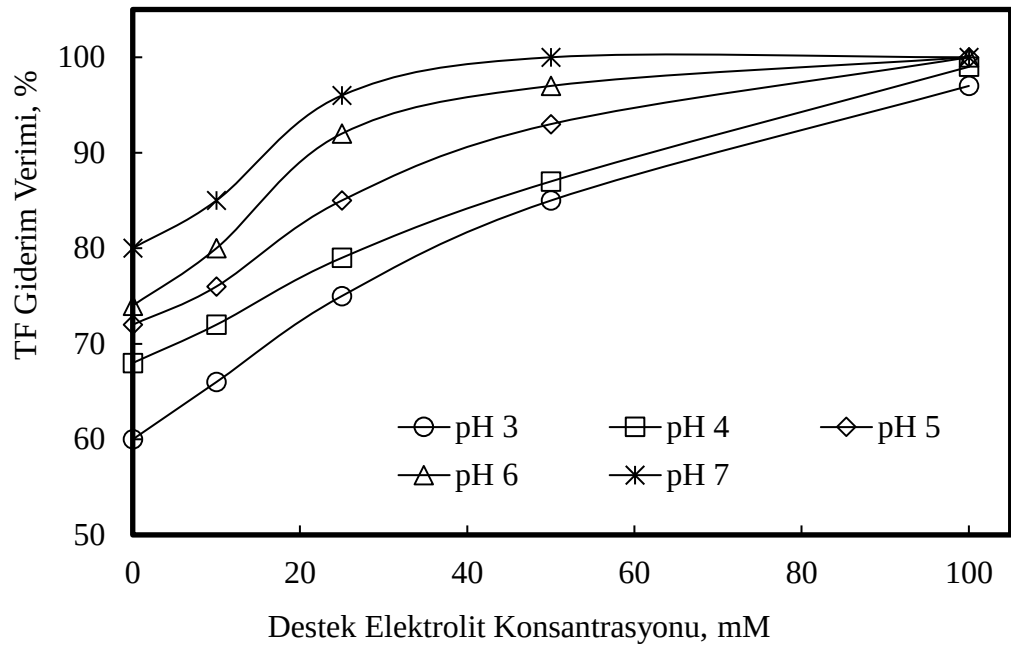


Şekil 4.37. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu

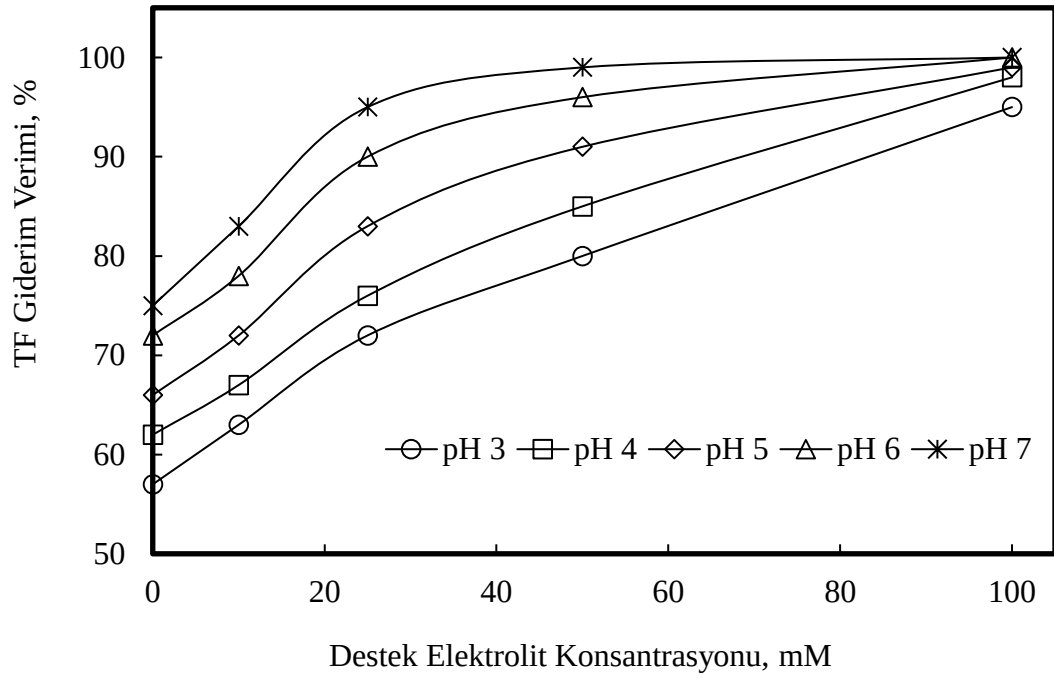


Şekil 4.38. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu

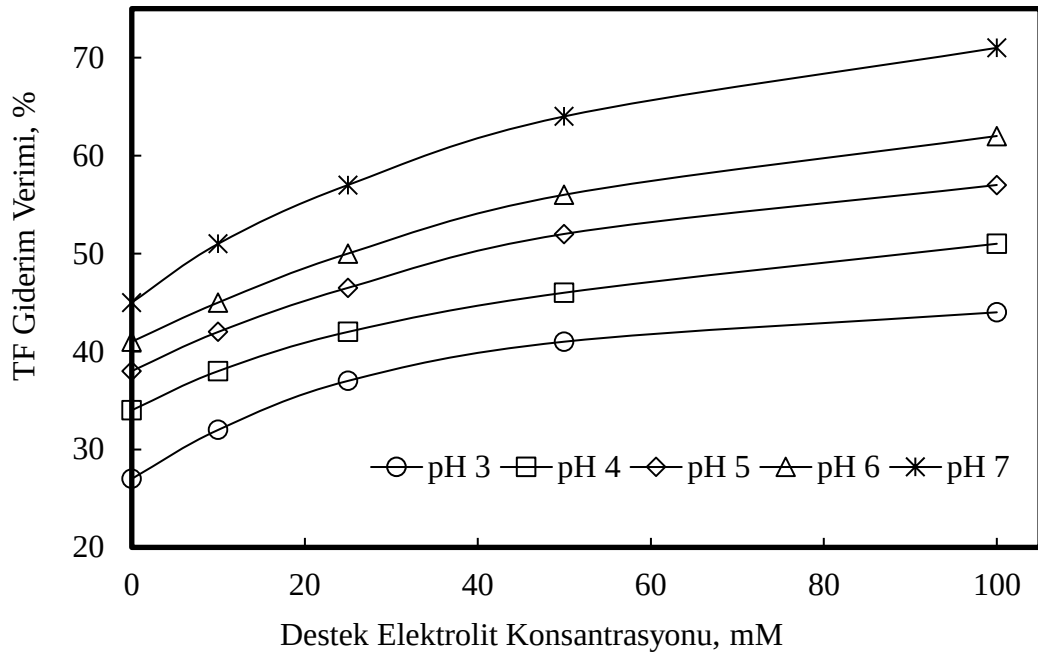
Şekil 4.36, 4.37 ve 4.38’de sırası ile 100, 250 ve 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonuna sahip çözeltiler için farklı konsantrasyonlarda NaCl kullanılarak destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkileri gösterilmiştir. Bütün denemeler 10 A sabit akım şiddeti altında gerçekleştirilmiştir. Her üç şekil incelendiğinde başlangıç pH değerinin KOİ giderim verimine etkileri incelendiğinde elde edilen en iyi giderim veriminin yine pH 5 olarak tespit edildiği görülmektedir. Bununla birlikte başlangıç fenol konsantrasyonundan bağımsız olarak artan destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimine olumlu etkiler gösterdiği ve en yüksek destek elektrolit konsantrasyonunda en iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği görülmektedir. Ayrıca başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkilerinin incelendiği denemelerde elde edilen eğilim bu denemelerde de kendini göstermiştir. En yüksek KOİ giderim verimi başlangıç fenol konsantrasyonunun 250 mg/L olduğu denemelerde elde edilmiştir.



Şekil 4.39. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu

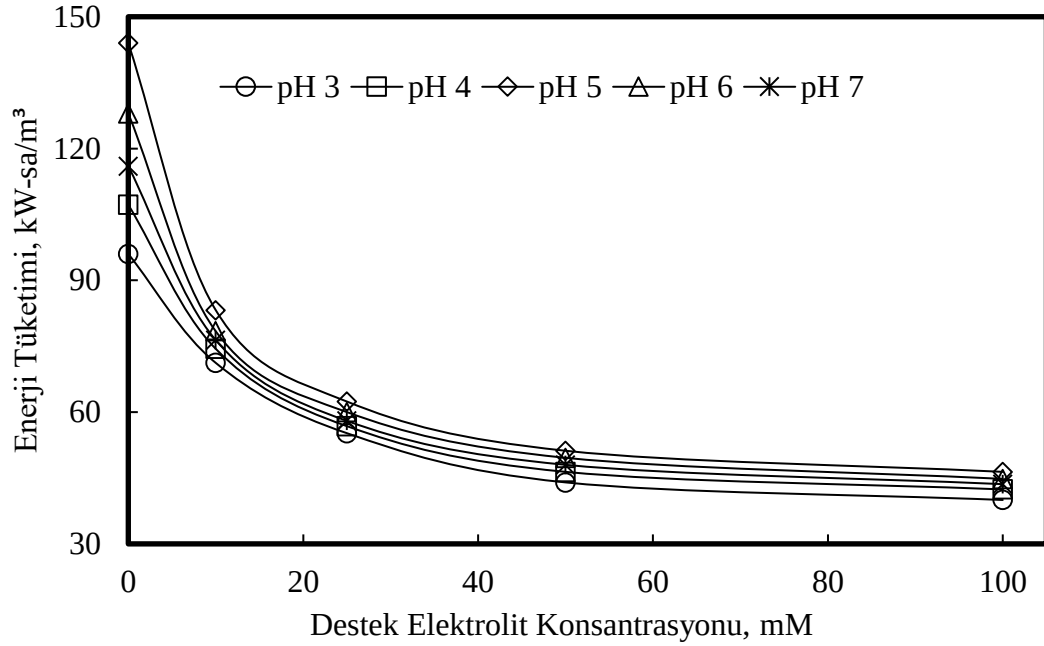


Şekil 4.40. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu



Şekil 4.41. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi, 10 amper akım şiddeti, 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu

Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verimine etkilerinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler yukarıdaki şekillerde verilmiştir. Destek elektrolit konsantrasyonundaki artış TF giderim verimini destek elektrolit kullanılmadan gerçekleştirilen denemede pH 7 için 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için %75 olarak gerçekleşirken, 10 mM NaCl konsantrasyonu için %83, 25 mM NaCl konsantrasyonu %95, 50 mM NaCl konsantrasyonu için %99 ve 100 mM NaCl konsantrasyonu için %100 değerine çıkarmıştır. Farklı miktarlarda ilave edilen NaCl çözünerek Cl^- iyonuna dönüştükten sonra anot yüzeyinde direk ve çözeltide HClO_3^- ve ClO^- formunda indirek oksidasyonun gerçekleşmesine yol açmakta ve bu durumda sabit akım şiddeti altında daha fazla kirletici giderim veriminin elde edilmesine sebep olmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür verileri ile uyum içerisindedir (Mohan *et al.* 2007; Sundarapandiyar *et al.* 2010). Destek elektrolit konsantrasyonun sistem parametrelerine etkilerinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan potansiyel fark değerleri yardımıyla enerji tüketimi değerleri hesaplanmış ve aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4.42. Farklı başlangıç pH değerlerinde destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi, 250 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu, 10 amper akım şiddeti

10 A sabit akım şiddeti altında enerji tüketimi değerlerini belirleyen en önemli faktör sistemde ortaya çıkacak elektriksel dirençle ilgili olarak belirlenen potansiyel fark değerleridir. Çözeltiye ilave edilen NaCl konsantrasyonu çözeltinin elektriksel iletkenlik değerini artıran yönde değiştirmektedir. Artan elektriksel iletkenlik değeri sistemde ortaya çıkan elektriksel direnç değerinin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum sabit akım şiddeti altında daha düşük potansiyel fark değerlerinin oluşmasına sebep olur ve dolayısıyla artan destek elektrolit konsantrasyonu potansiyel fark değerinin azalmasına ve bununla birlikte sistemde ortaya çıkan enerji tüketimi değerlerinin azalmasına yol açmaktadır. Şekil 4.42’de belirtilen ifadeleri doğrular niteliktedir. Başlangıç pH değeri 5 olan denemede destek elektrolitsiz gerçekleştirilen çalışmada 144 kW-sa/m³’lük enerji tüketimi değerleri ortaya çıkarken, 10 mM için 83.2, 25 mM için 60, 50 mM için 49.6 ve 100 mM destek elektrolit konsantrasyonunun kullanıldığı çalışma için ise bu değer 44.8 kW-sa/m³’e kadar azalmıştır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında hazırlanan fenol çözeltilerinden organik kirleticilerin elektrooksidasyon prosesleri ile arıtımına etki eden parametreler incelenmiş ve sistem parametrelerinin giderim verimleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Elektrooksidasyon prosesinin performansı KOİ ve TF parametreleri incelenerek tespit edilmiştir. Bütün denemeler, kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir.

Elektrooksidasyon prosesinde KOİ ve TF giderim verimlerini ve enerji tüketimi değerlerini etkileyebileceği düşünülen; fenol çözeltisinin başlangıç pH değeri, elektrokimyasal reaktöre uygulanan akım şiddeti, başlangıç fenol konsantrasyonu ve destek elektrolit türü değişken parametre olarak seçilmiştir.

5.1. Atık Suyun Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Atık suların elektrokimyasal arıtım prosesleri ile arıtımına etki eden önemli parametrelerden biri atık suyun başlangıç pH değeridir. Bu parametre çalışmada fenolik çözeltinin doğal pH değeri olan 5,6 değerinin altında ve üstünde seçilen değerler ile incelenmiştir. Titanyum elektrotlar kullanılarak, fenolik çözeltinin başlangıç pH değerinin KOİ ve TF giderim verimlerine etkisinin incelendiği elektrooksidasyon denemeleri oda sıcaklığında, destek elektrolit kullanmadan, 5, 10, 15 ve 20 A akım şiddetinde ve 3, 4, 5, 6 ve 7 aralığında değişen pH değerlerinde reaktörün 60 dakika çalıştırılması ile incelenmiştir. En iyi KOİ giderim veriminin pH 5'te, en iyi TF giderim veriminin ise pH 7'de elde edildiği görülmektedir. Deneysel veriler, fenolik çözeltinin başlangıç pH değerinin KOİ ve TF giderme verimlerini etkilediğini göstermiştir. Deneyler süresince fenolik çözeltinin pH değerinin çalışılan bütün pH değerleri için azalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Asidik ortamda organik maddelerin anot yüzeyinde hem direk elektrooksidasyon yöntemiyle parçalanması artmış, hem de dolaylı elektrooksidasyon yoluyla parçalanmasının arttığı gözlemlenmiştir.

5.2. Akım Şiddetinin Giderim Verimine Etkisi

Elektrooksidasyon denemelerinde akım şiddetinin KOİ ve TF giderim verimleri üzerine etkisi incelenirken akım şiddeti değerleri 5, 10, 15 ve 20 A aralığında seçilmiştir. Destek elektrolit kullanılmamış, fenolik çözeltinin başlangıç pH değeri 3, 4, 5, 6 ve 7 olarak seçilmiş, reaksiyon süresince çözeltinin sıcaklığına müdahale edilmemiş ve 100, 250 ve 500 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonların da denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda akım şiddeti artırıldıkça reaktör içerisinde direk ve dolaylı elektrooksidasyon mekanizmalarının oluşum hızı artmaktadır. Bu sonuca bağlı olarak KOİ ve TF giderim verimleri artmıştır. Her iki parametre için en yüksek giderim verimine 20 A'lık akım şiddeti değerinde ulaşılmıştır. Buna karşın en yüksek enerji tüketimi yine bu akım şiddetinde yapılan denemelerde elde edilmiştir. Akım şiddetindeki artışla elektrotlar arası potansiyel farkın artmasından dolayı direk ve dolaylı elektrooksidasyon hızı ve enerji sarfiyatı artmıştır. Yüksek KOİ ve TF giderim verimlerine ulaşmak için diğer optimum şartlarla birlikte en yüksek akım şiddetlerinde çalıştırılması uygun bulunmuştur.

5.3. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

Başlangıç fenol konsantrasyonunun KOİ ve TF giderim verimlerine etkisi incelenirken başlangıç pH değeri 3, 5 ve 7 değerlerinde 100, 250 ve 500 mg/L'lik fenolik çözeltiler kullanılmış ve denemeler boyunca akım şiddeti 5, 10, 15 ve 20 A olarak kullanılmıştır. Diğer değişkenlerin sabit tutularak gerçekleştirilen denemeler neticesinde, 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu 250 mg/L'ye artış gösterdiğinde KOİ giderim veriminde aynı eğilimde artış yaşanmış fakat konsantrasyonun 500 mg/L'ye çıkarılması KOİ giderim verimini olumsuz etkilemiştir. TF giderim verimi açısından başlangıç fenol konsantrasyonunun artması giderim veriminin azalmasına sebep olmuş en yüksek TF giderim verimi 100 mg/L'lik başlangıç fenol konsantrasyonunda elde edilmiştir. TF giderim verimi düşük konsantrasyonlarda yüksek olmasına rağmen, bu konsantrasyonlarda enerji tüketimi yüksek konsantrasyonlara sahip çözeltilere göre oldukça yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bunun nedeni ise yüksek konsantrasyonlarda,

KAYNAKLAR

- Akbulut H.Y., 2000. Siyanür ve Krom(VI) İçeren Galvanik Atık Suların Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Üniversitesi, Kocaeli.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21, 695-702.
- Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 84, 1747-1755.
- ATSDR., 2008. Toxicological Profile for Phenol, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).
- Avcu, F., 2010. Atık Sulardaki Fenolün Elektrokimyasal Yöntemle Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Balcı, M., 2010. Fenol Tayini için Elektrokimyasal Yöntem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., 2000. Adsorption of Phenol by Bentonite, *Environmental Pollution*, 51, 391-398.
- Barron, M.A., Haber, L., Maier, A., Zhao, J., Dourson, M., 2002. Toxicological Review of Phenol, USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Washington DC, 2-8 p., USA.
- Baykan, A.R., 2004. Türkiye Çevre Atlası. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 277; 343 – 344.
- Brillas, E., Boye, B., Sires, I., Garrido, J.A., Rodrı'guez, R.M., Arias, C., Cabot, P., Comninellis, C., 2004. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 49, 4487-4496.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini C., Arrighi L., 2008. Technologies for The Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 265-288.
- Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M.J., 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 715-719.
- Carbonio, E.A., Nagao, R., Gonzalez, E.R., Varela, H., 2009. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(4), 665-670.
- Carlesi Jara, C., Fino, D., Saracco, G., Specchia, V., Spinelli, P., 2007. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 479-487.
- Carvalho, R.H., 2007. Electro-oxidation of phenol on a new type of zeolite/graphite biocomposite electrode with horseradish peroxidase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278, 47-52.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

- Chen, X., Gao, F., Chen, G., 2005. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. *Journal Applied Electrochemical*, 35, 185-191.
- Deng Y., Englehardt J.D., (Basım aşamasında), 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27(3), 380-388.
- Di Giulio, S., Carlesi Jara, C., Fino, D., Saracco, G., Specchia, V., Spinelli, P., 2007. Fate of organic nitrogen during electrooxidation over conductive metal oxide anodes. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, 6783-6787.
- Dinçyürek, Ö., 2006. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atık Sularındaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Domínguez, J.R., González, T., Palo, P., Sánchez-Martín, J., 2010. Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 1012-1018.
- Elmore, F., 1905. A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore. *British Patent*, 13, 578.
- EPA, 2002. Manual Report for List of Chemical Priority, USA.
- Feng, Y.J., Li, X.Y., 2003. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metaloxide electrodes in aqueous solution. *Water Research*, 37, 2399-2407.
- Fiamegos, Y., Stalikas, C., Pilidis, G., 2002. 4-Aminoantipyrine Spectrophotometric Method of Phenol Analysis Study of The Reaction Products via Liquid Chromatography with Diode-Array and Mass Spectrometric Detection, *Analytica Chimica Acta*, 467(3), 105-114.
- Fil B.A., 2014. Antep Fıstığı İşleme Atık Sularının Elektrokoksiasyon Yöntemiyle Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Fino, D., Jara, C.C., Saracco, G., Specchia, V., Spinelli, P., 2005. Deactivation and regeneration of pt anodes for the electro-oxidation of phenol. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(4), 405-411.
- Hernández, M.C., Russo, N., Panizza, M., Spinelli, P., Fino, D., 2014. Electrochemical oxidation of urea in aqueous solutions using a boron-doped thin-film diamond electrode. *Diamond Relat. Mater.*, 44, 109-116.
- Hernández, S., Hidalgo, D., Sacco, A., Chiodoni, A., Lamberti, A., Cauda, V., Tresso, E., Saracco, G., 2015. Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO₂ and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 7775-7786.
- Hernández, S., Ottone, C., Varetto, S., Fontana, M., Pugliese, D., Saracco, G., Bonelli, B., Armandi, M., 2016. Spin-coated vs. electrodeposited mn oxide films as water oxidation catalysts. *Materials*, 9, 296.
- Hruby, M., Hradil, J., Benes, M. J., 2004. Interactions of phenols with silver (I), copper (II) and iron (III) complexes of chelatinf methacrylate-based polymeric sorbent containing quinoline groups. *Reactive and Functional Polymers*, 59, 105-118.
- Ihara I., Kanamura K., Shimada E., 2004. High gradient magnetic separation combined with electrocoagulation and electrochemical oxidation for the treatment of landfill leachate. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 14(2), 1558-1560.

- İlhan F., Apaydın O., Kurt U., Arslankaya E., Gönüllü M.T., 2007. Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, İstanbul.
- İmren, C., 2011. Endokrin Bozucu Dimetil Fitalatın Sülfat Radikali Bazlı Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Jara, C.C., Fino, D., Saracco, G., Specchia, V., 2007. Three-compartment electro-oxidation reactor for bio-refractory organics degradation. *Chemical Engineering Science*, 62, 5644-5647.
- Jordan, W., Barneveld, H.V., Gerlich, O., Kleine-Boymann, M., Ullrich, J., 2000. Phenol, in: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 26.
- Kısacık, İ., 2010. Benzenin Bor Katkılı Elmas (Bdd) Elektrot Üzerinde Elektrokoksasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kong, W., Wang, B., Ma, H., Gu, L., 2006. Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1532-1537.
- Koymatçık, Ç.Y., 2011. Kok Kömürü Üretim Endüstrisi Atık Sularından Fenton Prosesi ile Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Karabük.
- Körbahti, B.K., Tanyolaç, A., 2003. Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal, *Chemical Engineering Communications*, 190(5-8), 749-762.
- Kul, S., 2015. Zeytin Karasuyunun Elektrokoksasyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Kuleyin, A., 2007. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol by Surfactant Modified Natural Zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 307-315.
- Kurt, U., 2007. Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Eysel Atık Suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Lamberti, A., Garino, N., Sacco, A., Bianco, S., Chiodoni, A., Gerbaldi, C., 2015. Ultrasensitive Ag-coated TiO₂ nanotube arrays for flexible SERS-based optofluidic devices. *Electrochim. Acta*, 151, 222-229.
- Lamberti, A., Sacco, A., Bianco, S., Quaglio, M., Manfredi, D., Pirri, C.F., 2013. Enhancement of electron lifetime in dye-sensitized solar cells using anodically grown TiO₂ nanotube/nanoparticle composite photoanodes. *Microelectronic Engineering*, 111, 137-142.
- Lamberti, A., Virga, A., Chiado, A., Chiodoni, A., Bejtka, K., Rivolo, P., Giorgis, F., 2015. Ultrasensitive Ag-coated TiO₂ nanotube arrays for flexible SERS-based optofluidic devices. *Journal Materials Chemical C.*, 3, 6868-6875.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal Hazardous of Materials*, 162, 455-462.
- Li, P., Zhao, Y., Ding, B., Wang, L., 2015. Effect of calcination temperature and molar ratio of tin and manganese on capacitance of Ti/SnO₂-Sb-Mn/b-PbO₂ electrode during phenol electro-oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 45-52.

- Liu, H., Li, X., Leng, Y., Wang, C., 2007. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research*, 41(5), 1161-1167.
- Lu, X., Wang, G., Zhai, T., Yu, M., Gan, J., Tong, Y., Li, Y., 2012. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Letters*, 12, 1690-1696.
- Luttrell, W.E., 2003. Toxic Tips: Phenol, *Chemical Health and Safety*, 10, 20-21.
- Maciel, R., Sant'Anna, G.L., Dezotti, Jr.M., 2004. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 57(7), 711-719.
- Makgae, M.E., Kling, M.J., Crouch, A.M., 2008. Performance of sol-gel Titanium Mixed Metal Oxide electrodes for electro-catalytic oxidation of phenol. *Environmental*, 84, 659-666.
- Martínez, F., Melero, J.A., Botas, J.Á., Pariente, M.I., Molina, R., 2007. Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe₂O₃/sba-15 extruded catalyst in a fixed-bed reactor. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46(13), 4396-4405.
- Massa, A., Hernandez, R., Simelys, P., Lamberti, A., Galletti, C., Russo, N., Fino, D., 2017. Electro-oxidation of phenol over electrodeposited MnOx nanostructures and the role of a TiO₂ nanotubes interlayer. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 270-281.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
- Ortiz, G.F., Hanzu, I., Djenizian, T., Lavela, P., Tirado, J.L., Knauth, P., 2009. Alternative li-ion battery electrode based on self-organized titania nanotubes. *Chemical Materials*, 21(1), 63-67.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2003. Electrochemical processes for wastewater treatment. *ICheaP-6*, Pisa, 895-900.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O., 2004. Microbiological Research In Agroecosystem Management. *Dyes and Pigments*, 61, 121-139.
- Polcaro, A.M., Pompei, R., Vacca, A., Laconi, S., 2005. Trattamenti elettrochimici per la disinfezione di acque, in: *Proceedings of the Italian Workshop "E.R.A 2005"*. Cagliari, Italy.
- Pugliese, D., Lamberti, A., Bella, F., Sacco, A., Bianco, S., Tresso, E., 2014. TiO₂ nanotubes as flexible photoanode for back-illuminated dye-sensitized solar cells with hemi-squaraine organic dye and iodine-free transparent electrolyte. *Organic Electronics*, 15, 3715-3722.
- Roostaei, N., Tezel, F., 2004. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70, 157-164.
- Roy, P., Berger, S., Schmuki, P., 2011. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904-2939.
- Santos, I., Afonso, J., Dutra, A., 2010. Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. *Separation and Purification Technology*, 76(2), 151-157.
- Saracco, G., Solarino, L., Specchia, V., Maja, M., 2001. Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes. *Chemical Engineering Science*, 56, 1571-1578.

- Sathish, M., Viswanath, R.P., 2005. Electrochemical degradation of aqueous phenols using graphite electrode in a divided electrolytic cell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 358-363.
- Sharp, E.L., Parsons, A., Jefferson, B., 2006. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water. *Science of the Total Environment*, 363(1-3), 183-94.
- Siddiqui, M., Al_Malack, M., 2016. Phenol degradation mechanism by electrooxidation using stainless steel electrodes, physical chemistry of water treatment processes. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 38(1), 28–33.
- Solmaz, R., 2009. Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokoksıdasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2002. *Organik Kimya 7. Basımdan Çeviri*, Editörler: Okay, G., Yıldırım Y.. Literatür Yayınları, İstanbul, 649, 1015, 1020-1021, 1023.
- Souza, R.A., Ruotolo, L.M., 2013. Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes. *International Journal Electrochemical Science*, 8, 643-657.
- Stüber, F., Font, J., Eftaxias, A., Paradowska, M., Suarez, M.E., Fortuny, A., Bengoa, C., Fabregat, A., 2005. Chemical wet oxidation for the abatement of refractory non-biodegradable organic wastewater pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 83(4), 371-380.
- Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S., Saravanan, P., 2010. Electrochemical Oxidation and Reuse of Tannery Saline Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 197-203.
- Şepçi, Ç., 2014. Elektro/Fe⁺²/Persülfat Prosesi İle Fenol Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Taylor K.W., Chénier R., 2003. Introduction to Ecological Risk Assessments of Priority Substances Under the Canadian Environmental Protection Act, 1999. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9(2), 447-451.
- Turhan, K., Uzman, S., 2008. Removal of phenol from water using ozone, *Desalination*, 229, 257-263.
- USEPA., 2000. Toxicological Review Phenol, In Support of Summary Information on Integrated Risk Information System (IRIS), USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Washington DC, 43 p., USA.
- Ünal, M.Ü., 2001. Endüstriyel Atık Sulardan Klorlu Fenollerin Biyolojik Yöntemlerle Parçalanması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(41), 16-19.
- Van Hege, K., 2002. Bottlenecks of Sustainable Water Reuse: Advanced Treatment of Municipal Wastewater and Membrane Concentrates.
- Wang, C.Q.Y., Yun, H., Li, G., Li, X.L., 2012. in: P.K.-Y. Show (Ed.), *Industrial Waste, In Tech*, 33-52.
- Wang, Y., Bu, B., Xu, W., 2009. Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1159-1164.
- WHO., 1994. International Program on Chemical Safety (IPCS). Health and Safety Guide for Phenol (No. 88), (WHO) World Health Organization, GENEVA.
- Yavuz, Y., Koparal, A.S., 2006. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 296-302.

- Yıldız, H.B., Castillo, J., Guschin, D.A., Toppare, L., Schuhmann, W., 2007. Phenol Biosensor Based on Electrochemically Controlled İntegration of Tyrosinase in A Redox Polymer, *Microchim Acta*, 159, 27-34.
- Yılmaz A.E., Köksal Z., 2017. Antep Fıstığı İşleme Sanayi Atık Sularının Sürekli Elektrokoagülasyon Prosesi ile Arıtımına Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Journal of The Institute of Science and Technology*, 7(1), 95-103.
- Yoriya, S., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Shankar, K., Paulose, M., Mor, G.K., Latempa, T.J., Grimes, C.A., 2006. Initial studies on the hydrogen gas sensing properties of highly-ordered high aspect ratio TiO₂ nanotube-arrays 20 m to 222 m in length, *Sens. Lett.* 4, 334-339.
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F., 2007. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1), 227-232.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğrenimini Sabancı İlkokulu’nda, orta öğrenimini Erzurum Kız Teknik ve Kız Meslek Lisesi Web Tasarımcılığı bölümünde tamamladı. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojisi bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini halen sürdürmektedir.

