



## FENOL'ÜN FOTOKİMYASAL YÖNTEMLERLE PARÇALANMASI VE MİNERALİZASYONU

Ebru Ç. Çatalkaya<sup>1</sup>, Ulusoy Bali<sup>2</sup> ve Füsun Şengül<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,  
Kaynaklar Kampüsü, Tinaztepe, Buca/İZMİR

<sup>2</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,  
SİVAS

**Öz:** Bu çalışmada, fotokimyasal ileri oksidasyon (İOP) proseslerinin ile fenolün parçalanması ve mineralizasyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın en önemli amacı, ileri oksidasyon proseslerinde yapılan bazı reaksiyon koşulları değişikliklerinin (pH, farklı kimyasal madde kullanımı ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.), fenol parçalanmasına, mineralizasyonuna ve reaksiyon süresine olan etkilerini araştırmaktır.

Direkt UV ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon prosesinde, fenolün parçalanması yavaş hızla gerçekleşirken, mineralizasyonu düşünüldüğünde hiç verim elde edilememiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise fenolün tamamen parçalanırken, mineralizasyonun tamamen gerçekleşmesi için oldukça uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Foto-Fenton prosesinin ise fenolün arıtımında oldukça etkili olduğu ve çok kısa reaksiyon sürelerinde fenolün parçalanmasının ve mineralizasyonunun tamamen gerçekleştiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İleri oksidasyon prosesleri (İOP); fenol; foto-degradasyon; hidrojen peroksit/UV, Photo-Fenton Process

**Abstract:** In this study, photochemical advanced oxidation processes (AOPs) utilizing the combinations of UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> were investigated in lab-scale experiments for the degradation and mineralization of phenol. The major parameters investigated were the initial phenol concentration, pH, hydrogen peroxide and iron doses. The results of this study showed that UV irradiation alone can degrade phenol but at very slow rates, however, cannot mineralize the compound. The addition of hydrogen peroxide to the system, so-called the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process significantly enhances phenol degradation rate but still requires relatively long reaction periods for complete mineralization. The Photo-Fenton process, produces the highest photochemical elimination rate of phenol degradation and complete mineralization is possible to achieve in quite shorter reaction periods when compared with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes (AOPs), phenol, Photo-degradation, hydrogen peroxide/UV, Photo-Fenton Process,

### GİRİŞ

Atıksularda toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin bulunması son zamanlarda dünyada oldukça önem kazanan bir sorun olmaktadır. Bu tür atıksuların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri çok etkili olmamaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokleştirme, filtrasyon, aktif karbon

adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmesine rağmen kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir.

Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür atıksuların arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak önem kazanmaktadır. İOP yöntemleri oldukça etkili hidroksil radikallerin (OH<sup>•</sup>, redoks potansiyeli =2.8 V) (Masten ve diğ., 1994)

oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Esplugas ve diğ., 1994). Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan reaksiyona girmektedir (Buxton ve diğ., 1988). Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine, kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasına, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Legrini ve diğ., 1993).

UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en önemli problemlerinden biri ise UV lambasının yüksek derecede elektrik enerjisi gereksinimi olup, işletme masraflarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı reaksiyon süresinin minimize edilmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının (pH, kimyasal madde seçimi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir.

İOP prosesleri çeşitli kombinasyonlarda (UV; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Fenton prosesi) ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (foto-fenton prosesi) bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında, direkt UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> prosesleri ile arıtma çalışmaları yapılmıştır.

Fenol, endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya,kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega, Buckingham ve Evans, 1994). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile fenol arıtımında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol oranının oldukça etkili olduğu, bu oranın 100-250 aralığında olmasında daha verimli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozundaki artışın hep verim artışına neden olmadığı belli bir dozdan sonra inhibe etkisi olabileceği, pH değişiminin ise verime etkili olmadığı gözlenmiştir (Alnaizy ve diğ., 2000). Foto-fenton yöntemi, fenol gideriminde oldukça etkili olup, fenolün biyolojik parçalanabilirliğini arttırmakta ve toksisitesini azaltmaktadır. Ayrıca, arıtma esnasında biyolojik arıtma öncesi Foto-fenton prosesinin ön arıtma olarak kullanılması önerilmektedir (Maletzky ve diğ., 1998; Fallmann ve diğ., 1998). Ghaly (2001) tarafından yapılan çalışmada ise fenolik maddelerin asidik ortamda foto fenton prosesi ile kısa sürelerle arıtılabildiği belirtilmiştir.

Bu çalışmanın en önemli amacı, İOP (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) proseslerinde yapılan bazı reaksiyon koşulları değişikliklerinin fenol parçalanmasına, mineralizasyonuna ve reaksiyon süresine olan etkilerinin araştırılmasıdır. Fenolün

parçalanmasının ve mineralizasyonunun (TOC) zamana karşı değişiminden, oksidasyon hızı ve reaksiyon kinetikleri de hesaplanmıştır.

## MATERYAL VE METOD

### Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan, fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClO), demir sülfat (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), hidrojen peroksit çözeltisi (%35, w/w), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%98-99) ve NaOH kimyasalları Merk firmasından temin edilmiştir. Demir sülfat (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ise Fe<sup>2+</sup> kaynağı olarak kullanılmıştır. Çalışmanın başında 1000 mg/l Fe<sup>2+</sup> ve 10000 mg/l fenol stok çözeltileri hazırlanmış ve istenen konsantrasyonları elde etmek için, stok çözeltilerden yararlanılmıştır. Stok Fe<sup>2+</sup> çözeltisinin okside olmaması için, asidik ve karanlık ortamda saklanmıştır. Sentetik fenol çözeltilerinin istenen pH'lara ayarlanabilmesi için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılmıştır. Deneyler sırasında sentetik fenol çözeltisini hazırlamak için ve laboratuvar malzemelerinin yıkanması sırasında saf su kullanılmıştır.

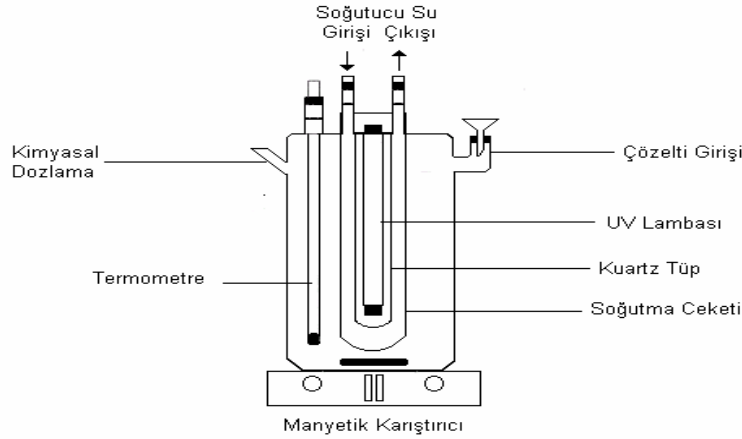
### Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktör

Tüm fotokimyasal oksidasyon çalışmaları, 2L'lik camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Radyasyon kaynağı olarak kullanılan düşük basınçlı monokromotik civa lambası 16 W gücünde, olup 254 nm ultraviyole kısa dalgalarını yaymaktadır. Reaktörün yüksekliği 380 mm, çapı ise 15 mm'dir. UV lambası reaktörde cam bir tübün içinde olup, dikey bir şekilde reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktörün çevresinde, fazla ısınmayı engellemek ve sıcaklığı oda sıcaklığında tutmak için soğutma ceketleri yerleştirilmiştir. Sabit hızda karışımı sağlamak için reaktörün altına manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yerleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Ayrıca, reaktörün üst kısmında numune koyma, alma yeri, sıcaklık ölçme ve soğutma suyu giriş ve çıkışları bulunmaktadır. Deneysel düzeneğin şematik diyagramı Şekil 1'de görülmektedir.

### Analitik Metodlar ve Deneysel Prosedür

Tüm fotokimyasal oksidasyon çalışmalarında, 2 L'lik sentetik fenol çözeltisi hazırlanmış ve istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde, farklı konsantrasyonlarda hidrojen peroksit ve pH değerleri ile denemeler yapılmıştır. Foto-Fenton prosesi için ise, sentetik fenol çözeltisinin pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Daha sonra reaktöre, farklı konsantrasyonlarda Fe<sup>2+</sup> eklenmiş ve çözelti ile iyice karışımı sağlandıktan sonra, hidrojen peroksit ilave edilmiştir.

## Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu



Şekil 1. UV reaktörünün şematik diyagramı.

Dozlamaların yapılmasından sonra, UV lambası hemen açılıp, reaktör 300 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınmış, oluşacak reaksiyonları engelleyebilmek için hemen fenol, TOC ve pH analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki çözeltinin sıcaklığı  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Fenol analizi, 4-Aminoantipirene yöntemi ile yapılmıştır (APHA, 1992). TOC ölçümleri ise DOHRMAN DC 190 TOC aleti ile gerçekleştirilmiştir.

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### UV Prosesi (Direkt Foto-oksidasyon)

Sadece direkt UV radyasyonunun, fenol'ün arıtımına olan etkisini incelemek üzere fotokimyasal oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada yapılan denemeler, ileri oksidasyon prosesleri ile gerçekleştirilen deneylerin değerlendirilmesi için referans noktası olarak düşünülmüştür.

#### UV prosesinde Fenolün Etkisi

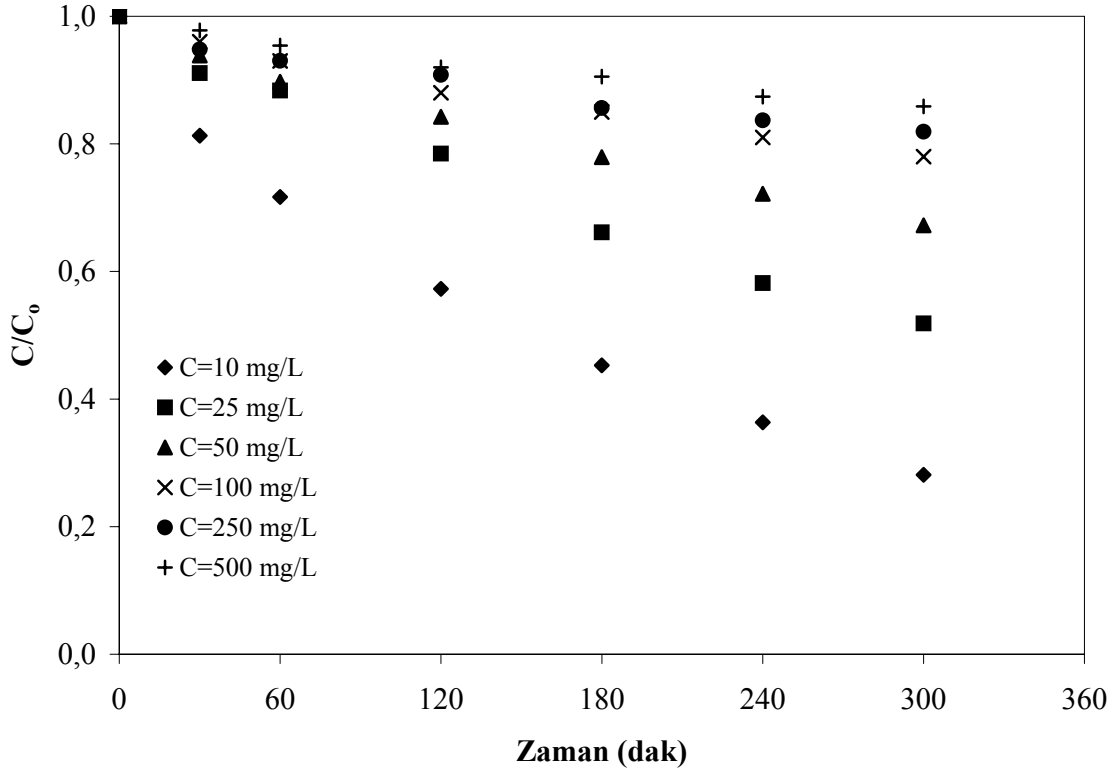
16 Watt gücündeki UV lambası ile gerçekleştirilen foto-oksidasyon denemelerinde, değişik fenol (10-500 mg/l) konsantrasyonlarını içeren sentetik atıksuların, arıtımındaki değişimlerini gözlemek için denemeler yapılmıştır. Arıtılmış numunelerde yapılan pH analizlerinde ise, pH değerinin  $7\pm 0.2$ 'den  $3.2\pm 0.2$ 'ye düştüğü, bunun nedeninin ise fenolün parçalanarak reaksiyon esnasında oluşan asidik ara ürünlerin oluşması olduğu düşünülmüştür. Şekil 2'de 300 dakikalık reaksiyon süresince, farklı fenol konsantrasyonlarının, fenol'ün parçalanmasına olan etkisi gözükmektedir. Fenolün parçalanma hızı, başlangıç

konsantrasyonundan oldukça etkilendiği, konsantrasyon arttıkça verimin azaldığı gözlenmiştir. 10 mg/l fenolün arıtımı, 300 dakika sonunda %72 gerçekleşirken, konsantrasyonun 500 mg/l'ye artırılması durumunda ise giderim hızının yavaşladığı, 300 dakikalık reaksiyon sonunda sadece %14 giderme veriminin olduğu gözlenmiştir. Direkt foto-oksidasyon yönteminin, reaksiyon esnasında ilk 15-30 dakikada daha çok etkili olduğu, daha sonraki sürelerde aniden düştüğü gözlenmiştir. Fenol konsantrasyonunun 100 mg/l'nin üstündeki konsantrasyonlarda reaksiyon hızının oldukça yavaşladığı ve bu nedenden dolayı ileri çalışmalarda bu dozun kullanılmasına karar verilmiştir.

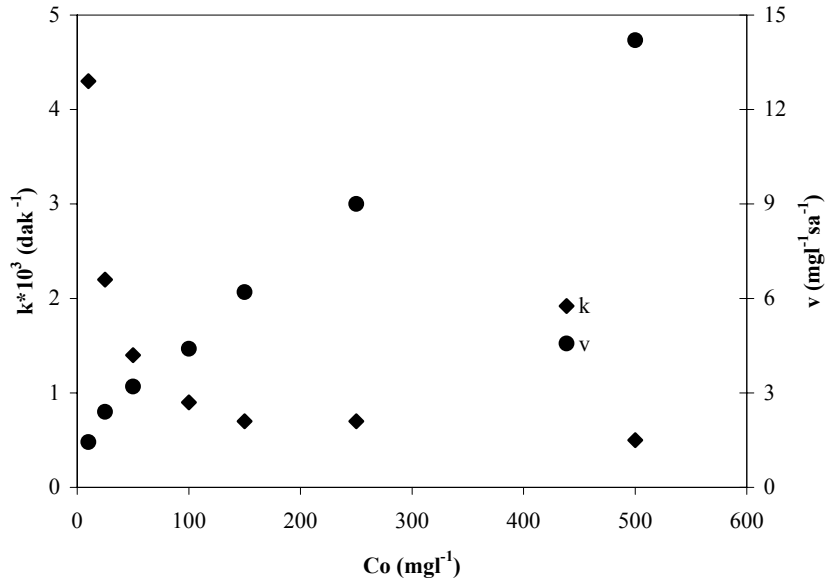
Ayrıca direkt foto-oksidasyon yönteminde, fenol parçalanması, 1.dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Ancak, fenol konsantrasyonunun artmasıyla, 1.derece reaksiyon kinetik sabiti düşmektedir. 10 mg/l fenol konsantrasyonunda k değeri  $4.3\times 10^{-3}$  1/dak iken 100 mg/l konsantrasyonunda  $9\times 10^{-4}$  1/dak'ya ve 500 mg/l konsantrasyonunda  $5\times 10^{-4}$  1/dak'ya düşmüştür (Şekil 3). 1000 mg/l fenol konsantrasyonunda bir kontrol deneyi yapılmış ve reaksiyon kinetik hız sabitine olan negatif etkisi gözlenmiştir. Bu sonuç bazı bilimsel yayınlarla da desteklenmektedir. <sup>(8)</sup> Fenol gideriminin reaksiyon hızı, v, lineer olarak gözlenmiştir.

#### pH'ın Etkisi

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> denemelerinde ilk amaç reaksiyon için uygun olan pH değerinin bulunmasıdır. Bu amaçla, üç farklı pH değerlerinde; asidik (pH=3), nötral (pH=7), ve bazik (pH=11),



Şekil 2. UV prosesinde, başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi (pH: 7).

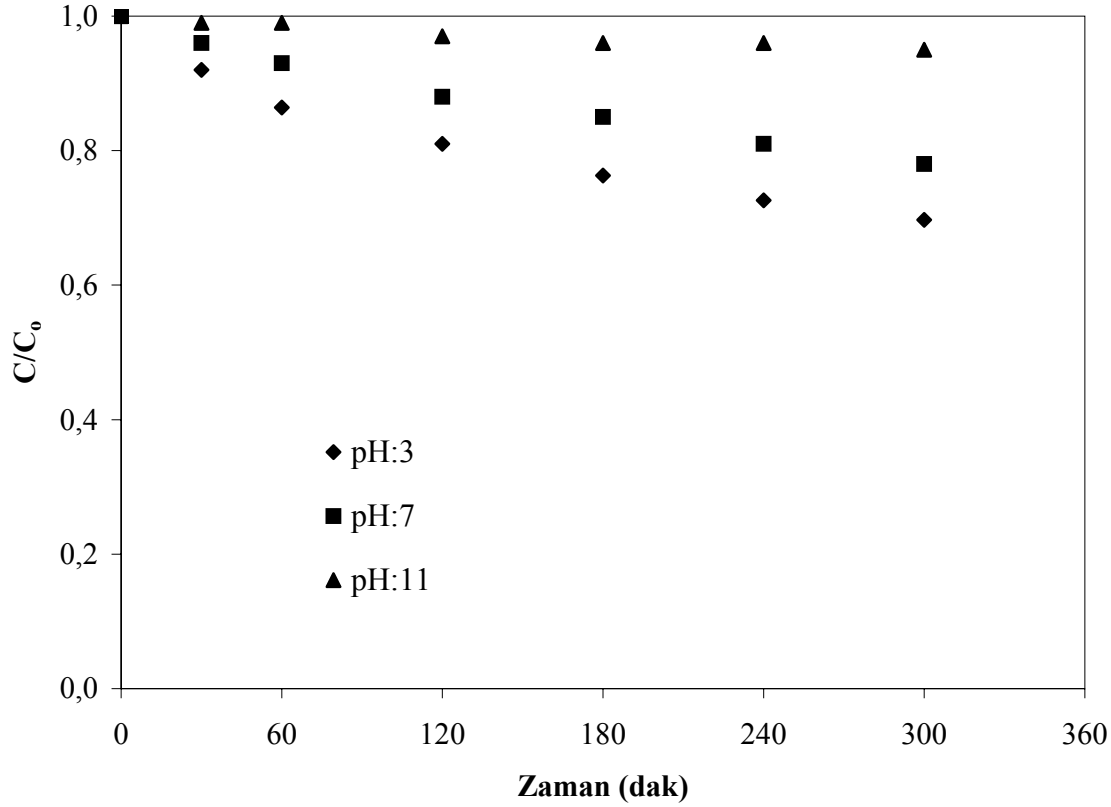


Şekil 3. UV prosesinde, başlangıç fenol konsantrasyonunun 1. derece kinetik hız sabitine etkisi (pH: 7).

100 mg/l fenol konsantrasyonunda denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen fenol giderme verimleri incelendiğinde pH değeri arttıkça fenol giderme verimlerin azaldığı gözlenmiştir.

pH=3'te fenol giderme verimi %30, pH=7 değerinde %22, ve pH=11 değerinde ise %5'e düştüğü Şekil 4'de görülmektedir. k değeri pH=7 değerinde  $9 \times 10^{-4}$  1/dak iken pH=3 değerinde  $1,1 \times 10^{-3}$  1/dak'e arttığı, pH=11 değerinde  $2 \times 10^{-4}$  1/dak değerine düştüğü gözlenmiştir.

## Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu



Şekil 4. UV prosesinde, başlangıç pH değerinin fenol giderimine etkisi.

### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

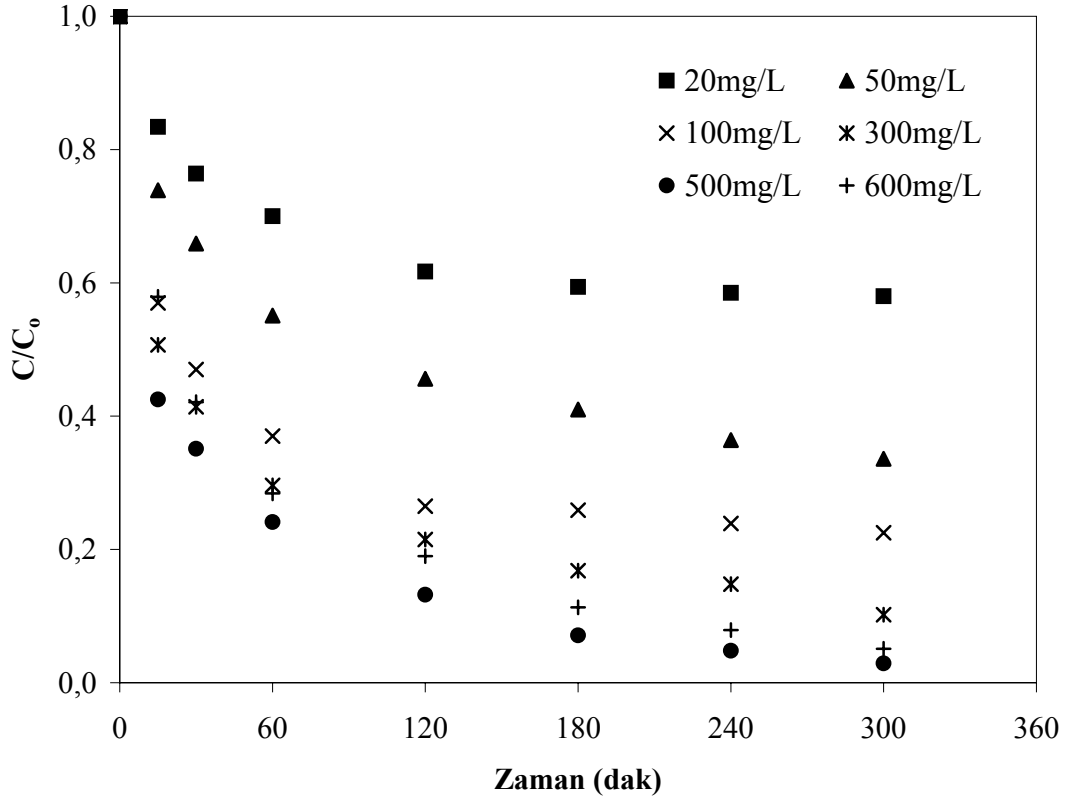
#### Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Fenolün 100 mg/l ( $1.06 \times 10^{-3}$  M) konsantrasyonunda, hidrojen peroksit konsantrasyonlarının ise 20 ve 600 mg/l ( $5.9 \times 10^{-4}$  -  $1.8 \times 10^{-2}$  M) arasında değişim gösteren deneysel çalışmaların sonucu ise Şekil 5'de verilmiştir. Hidrojen peroksitin, fenol gideriminde direkt foto-oksiasyon yöntemine göre daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile giderme veriminin bir noktaya kadar arttığı, daha sonra düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni ise, hidrojen peroksitin belli bir konsantrasyondan sonra, fenol parçalanmasını inhibe etmesidir. Bu çalışmada, optimum hidrojen peroksit dozu ise 500 mg/l ( $1.5 \times 10^{-2}$  M) (97.1%) olup, daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen peroksitin inhibitör etkisi gözlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaktörün özelliklerine göre; optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol molar oranı 14,7 olarak bulunmuştur. 100 mg/l fenolün direkt UV ile arıtımında, 300 dakikalık reaksiyon sonunda fenol giderme verimi %22 iken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenol molar oranının 14,7 olması durumunda ise %97.1 giderme verimi elde edilmiştir.

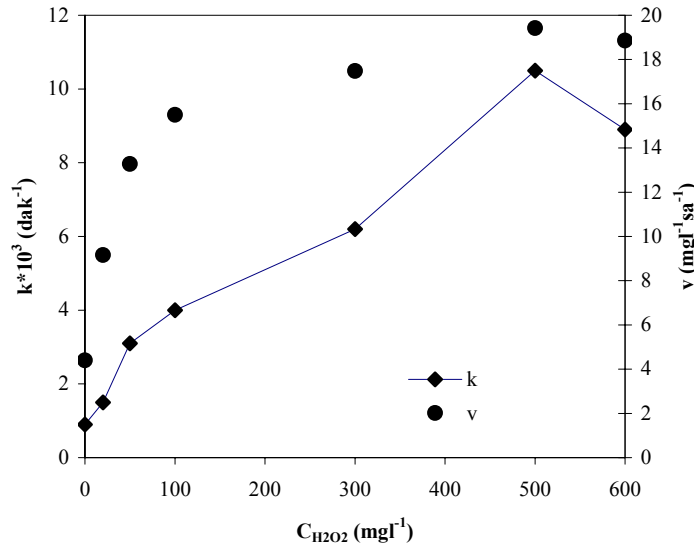
#### Başlangıç pH'ının Etkisi

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> denemelerinde reaksiyon için uygun olan pH değerinin belirlenmesi için pH (3, 5, 7, 9, 11) değerlerinde 100 mg/l fenol konsantrasyonunda denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen fenol giderme verimleri incelendiğinde pH değeri arttıkça fenol giderme verimlerin azaldığı gözlenmiştir. pH=3'te fenol giderme verimi %30, pH=7 değerinde %22, ve pH=11 değerinde ise %5'e düştüğü Şekil 4'de görülmektedir. k değeri pH=7 değerinde  $9 \times 10^{-4}$  1/dak iken pH=3 değerinde  $1.1 \times 10^{-3}$  1/dak'e arttığı, pH=11 değerinde  $2 \times 10^{-4}$  1/dak değerine düştüğü gözlenmiştir.

Çıkış fenol konsantrasyonlarında çok fazla verim farkı olmamasına rağmen ilk 2 saat sonunda fenol giderme hızı incelendiğinde pH=3 ve 5'in optimum olduğu, pH=7, 11 değerlerinde ise verimin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 7). Bazik ve nötral pH değerlerinde, hidrojen peroksitin aktivitesini kaybetmesi, bozulması nedeni ile giderme verimlerinin düşmesi açıklanabilmektedir (Christensen ve diğ., 1982).



Şekil 5. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değişiminin fenol giderimine etkisi (pH 3).

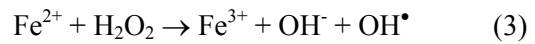


Şekil 6. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değişiminin 1.derece kinetik hız sabitine etkisi (pH 3). 1.derece reaksiyon hızı sabitinin (k), 100 mg/l fenol konsantrasyonunun, sadece UV ile arıtımında  $9 \times 10^{-4}$  1/dak iken, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile arıtımında  $1.05 \times 10^{-2}$  1/dak değerine arttığı saptanmıştır (Şekil 6).

### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Foto-Fenton prosesi)

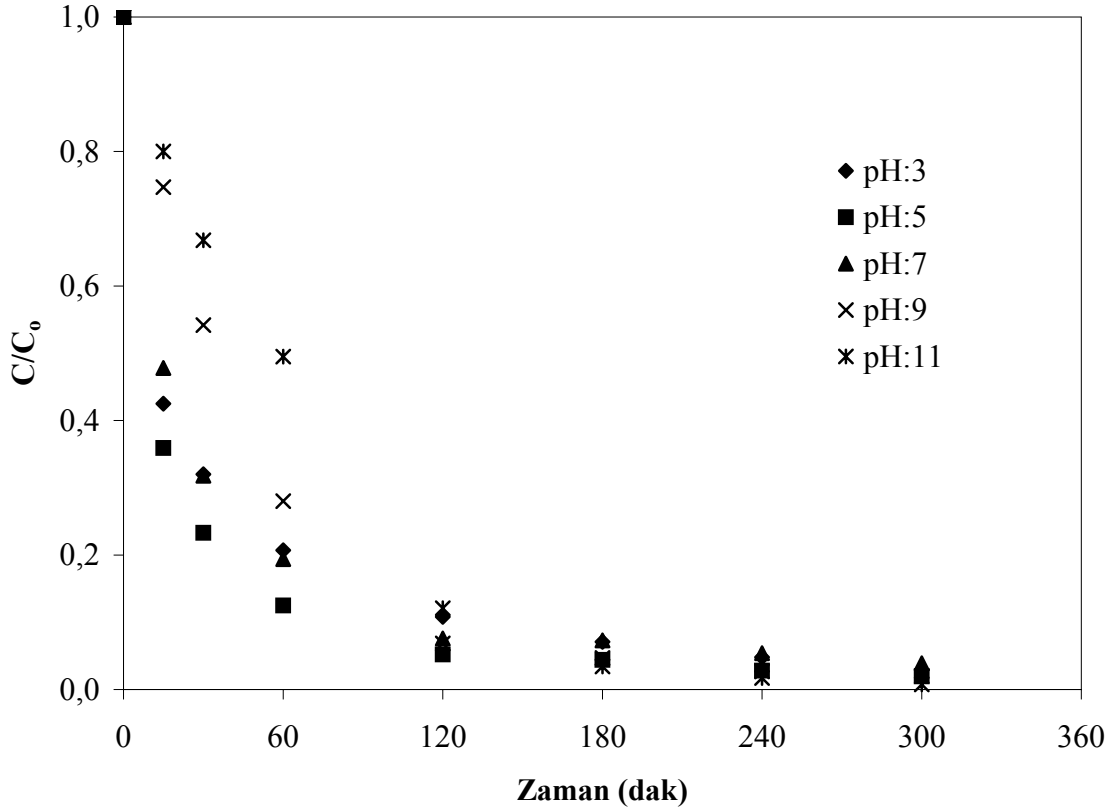
Son yıllarda, diğer foto-oksidasyon metodu olan, Foto-Fenton prosesi oldukça önem kazanmıştır (Ruppert ve diğ., 1993). Foto-Fenton prosesinin esası, Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin reaksiyona girmesi sonucu oluşan hidroksil radikallerin oluşumuna

dayanmaktadır. Fenton reaksiyonu aşağıda verilmektedir.

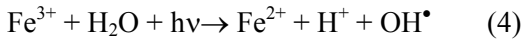


Ayrıca UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise şöyledir;

## Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu



Şekil 7. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde pH değişiminin fenol giderimine etkisi.



Sonuç olarak, Fenton ve Foto-Fenton reaksiyonları kıyaslandığında, aynı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> dozlarında gerçekleşen çalışmalarda, Foto-Fenton reaksiyonunda daha fazla OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşumu nedeni ile arıtımın daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Foto-Fenton prosesi için gerekli olan reaksiyon süresi daha kısa olup, işletme koşullarının (pH, hidrojen peroksit, demir tuzu konsantrasyonlarının) optimize edilmesi ile daha da kısaltılabilmektedir (Yang ve diğ., 1998).

100 mg/l fenolün, en düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (500 mg/l) konsantrasyonunda yapılan çalışmada ise, 300 dakika süre içerisinde, parçalanmanın tamamen gerçekleştiği, mineralizasyonun ise 300 dakikalık reaksiyon sonunda maksimum %10 olduğu gözlenmiştir. Elde edilen yüksek fenol giderme verimine rağmen, reaksiyon süresinin daha da kısaltılabilmesi ve mineralizasyon veriminin daha da artırabilmesi için, Foto-Fenton prosesi ile arıtma çalışmaları yapılmıştır. Tüm çalışmalar pH=3'te, 100 mg/l fenol konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

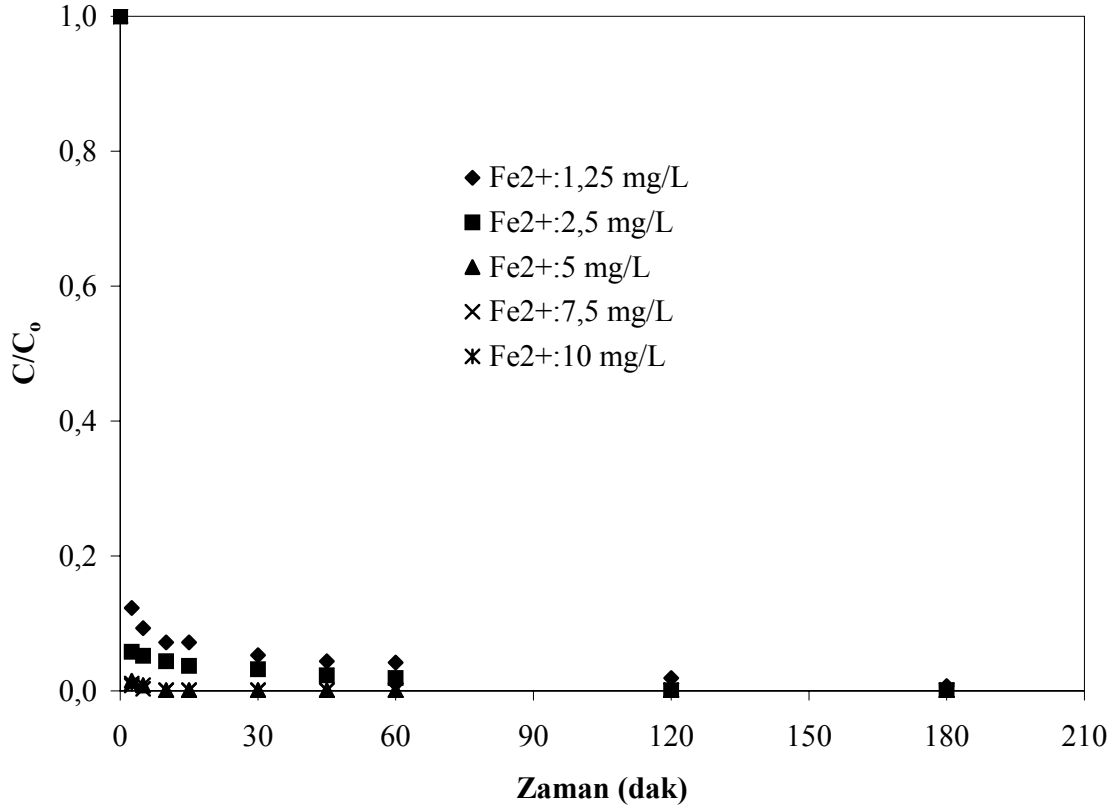
### Fe<sup>2+</sup> ve Fe<sup>+3</sup> Konsantrasyonunun Etkisi

Tüm Foto-Fenton denemeleri, 100 mg/l fenol konsantrasyonunda, pH=3'te ve sıcaklık 25±2°C

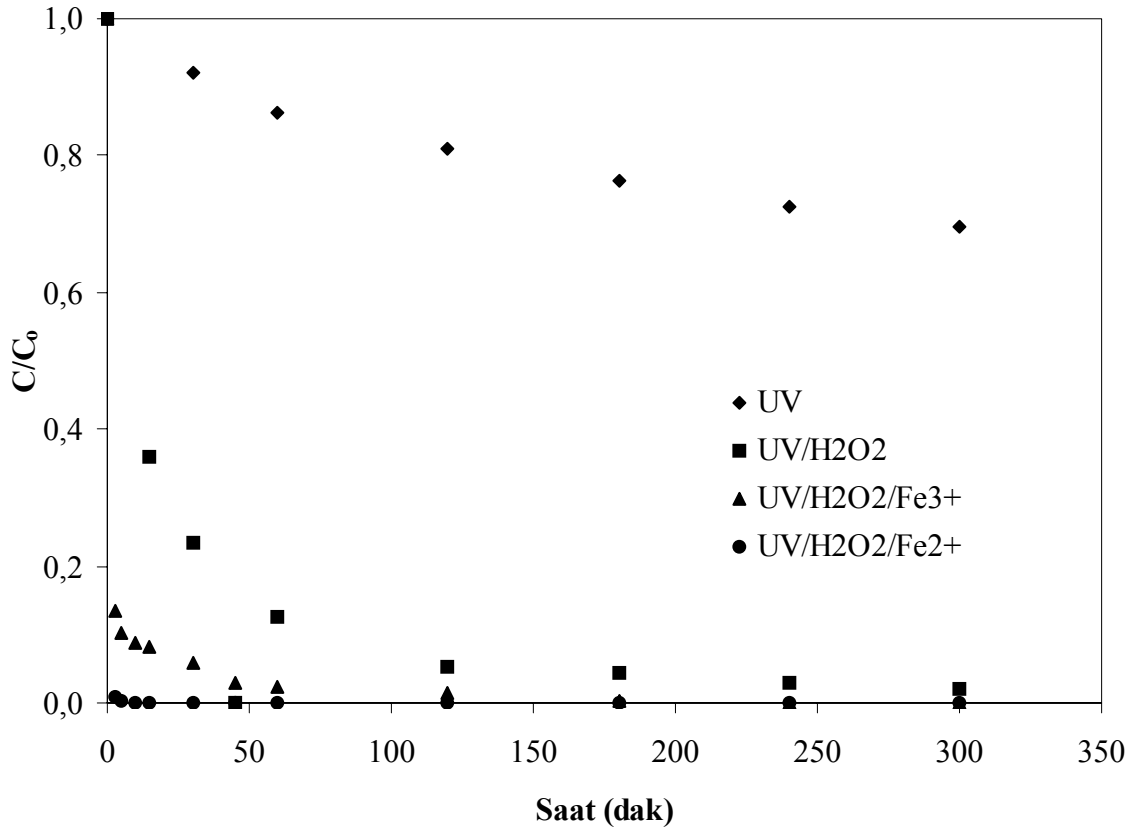
koşullarında gerçekleştirilmiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> prosesinde, çeşitli Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun (1.25-10 mg/l) fenol parçalanmasına olan etkisi Şekil 8'te sunulmuştur. 100 mg/l fenolün Foto-Fenton prosesi ile arıtımında, 500 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 7.5 mg/l Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında 2.5 dakika sonunda, %99 fenol parçalanması gerçekleşirken, aynı konsantrasyonda Fe<sup>+3</sup> ile gerçekleştirilen Foto Fenton denemesi sonucu %86.5 fenol giderme verimi elde edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilen Foto fenton denemelerinde Fe<sup>+3</sup>'ün daha az etkili olduğu başka araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir. Bunu nedeninin Fe<sup>+2</sup>'nin reaksiyona girmesi ile daha güçlü hidroksil radikallerinin oluşumu sonucu, reaksiyonun daha etkili olmasıdır (Walling, 1975). Dört farklı proste gerçekleştirilen ileri oksidasyon proseslerinde elde edilen fenol giderme verimleri Şekil 9'da verilmiştir.

### Fenolün Mineralizasyonu

Bazı organik maddelerin parçalanması sonucu oluşan ara ürünlerin daha toksik ve kalıcı özelliklere sahip olabileceği nedeni ile fenol gideriminin yanı sıra mineralizasyonun da incelenmesi gerekmektedir. Sadece UV ile ileri oksidasyon çalışmasında %2 TOC giderme verimi elde edilirken, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 500 mg/l hidrojen peroksit konsantrasyonunda



Şekil 8. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> prosesinde değişik Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarının fenol giderimine etkisi.



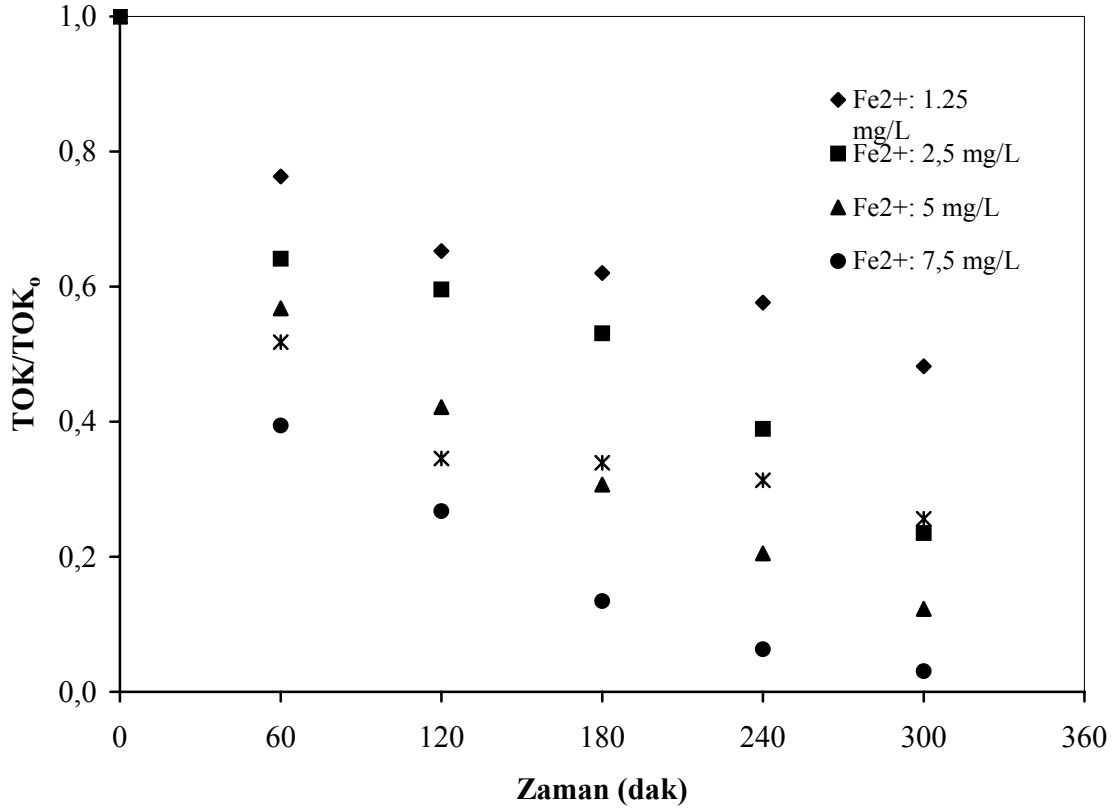
Şekil 9. UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> proseslerinin fenol giderimine etkisi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 500 mg/l, Fe<sup>2+</sup>: 7.5 mg/l, Fe<sup>3+</sup>: 7.5 mg/l).



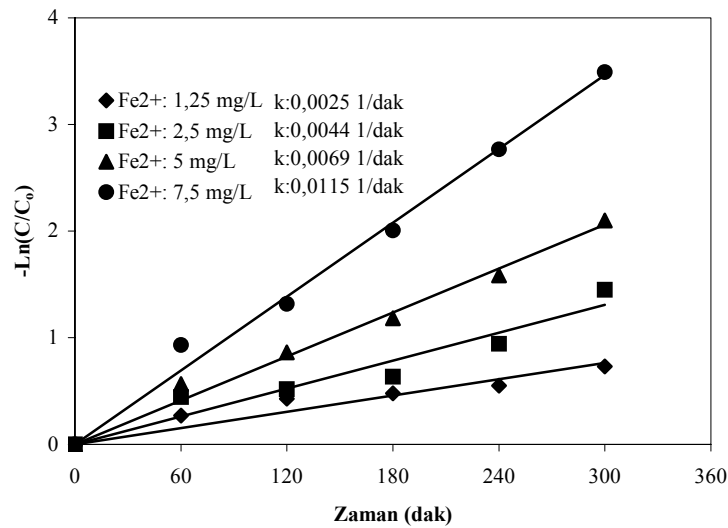
## Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu

300 dakikalık reaksiyon sonunda % 10 TOC giderme verimi elde edilmiştir. Bu verilere rağmen en iyi TOC giderme verimleri foto-fenton prosesinde elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresince mineralizasyonun etkili bir şekilde gerçekleştiği daha sonraki reaksiyon aşamasında  $Fe^{2+}$ 'nin  $Fe^{3+}$ 'e dönüşmesinden dolayı reaksiyonun hızı azalmıştır. Foto Fenton prosesindeki mineralizasyon değişimi Şekil 10'da verilmiştir.

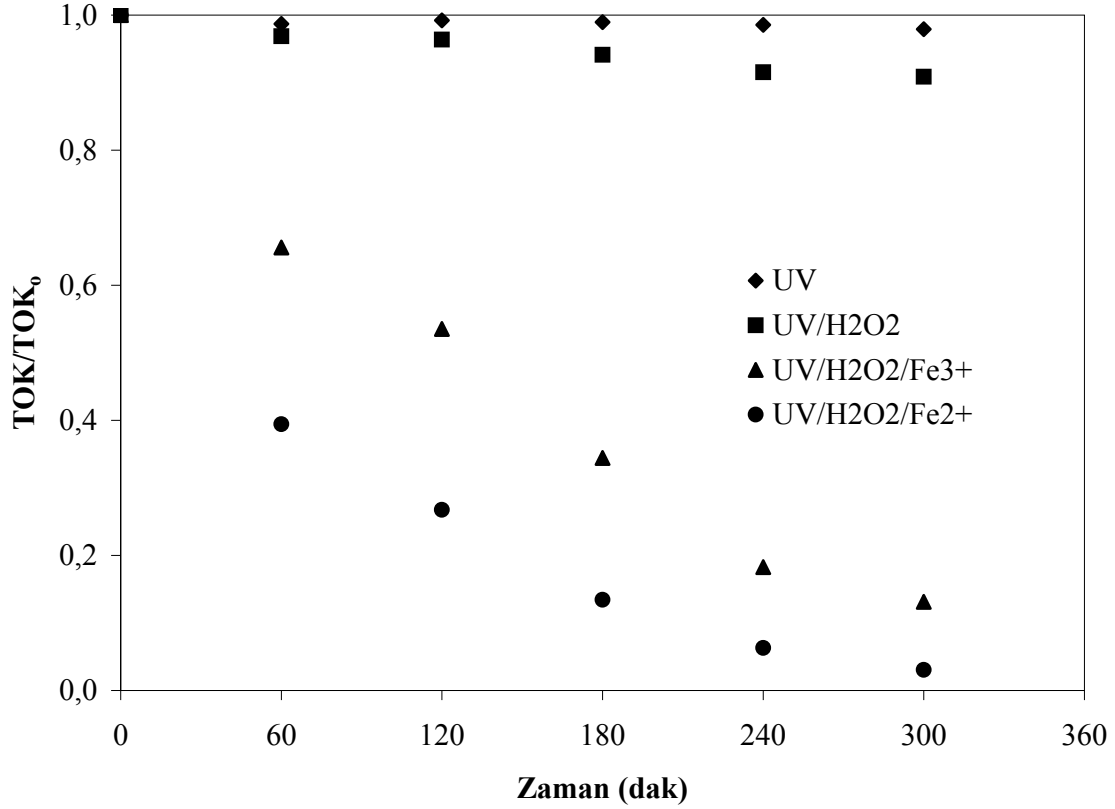
Mineralizasyon verimi 1.25 mg/l  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunda %52 iken 7.5 mg/l  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunda %97 olarak gözlenmiştir. 7.5 mg/l  $Fe^{2+}$  konsantrasyonunun üzerinde yapılan Foto Fenton denemelerinde mineralizasyonun azaldığı inhibe etkisi yaptığı gözlenmiştir. Şekil 11'den de görülebileceği gibi mineralizasyonun 1. derece hız kinetiğine uygun olduğu gözlenmiştir.



Şekil 10. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> prosesinde değişik Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarının fenol mineralizasyonuna etkisi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 500 mg/l).



Şekil 11. Zaman ve TOC konsantrasyonunun Neperian logaritması ile ifadesi.



Şekil 12. UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> proseslerinin fenol mineralizasyonuna etkisi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 500 mg/l, Fe<sup>2+</sup>: 7.5 mg/l, Fe<sup>3+</sup>: 7.5 mg/l).

### SONUÇLAR

Fenolün ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılması çalışmaları sonucunda; ileri oksidasyon prosesleri (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) ile reaksiyon koşullarının (pH, fenol konsantrasyonu, hidrojen peroksit ve demir tuzu) fenolün oksidasyonuna ve mineralizasyonuna olan etkisi gözlenmiş ve yorumlanmıştır. Direkt UV ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon prosesinde, fenolün parçalanması yavaş hızla gerçekleşirken, mineralizasyonu düşünüldüğünde hiç verim elde edilememiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise, fenolün parçalanması tamamen gerçekleşirken, mineralizasyonun tamamen gerçekleşmesi için hala oldukça uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Foto-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) prosesinin ise, fenolün arıtımında oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca çok kısa reaksiyon sürelerinde fenol parçalanması ve mineralizasyonu tamamen gerçekleştiği belirlenmiştir. Foto-Fenton prosesinde, en iyi verimi sağlayan optimum koşulların, pH=3, 7.5 mg/l Fe<sup>2+</sup> ve 500 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen denemede elde edilmiştir. Fazla miktarda oksidant, katalizör kullanımı

durumunda fenolün parçalanma ve mineralizasyon veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Foto-Fenton prosesinin ön arıtma kademesi olarak kullanımının, diğer fotokimyasal proseslerden daha etkili olduğu belirlenmiştir. En önemli avantajı ise çok kısa sürelerde fenolün parçalanmasının ve mineralizasyonunun gerçekleşmesidir. Böylece, özellikle aromatik bileşiklerin parçalanmasında, Foto-Fenton prosesinin daha ekonomik ve daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, ileri oksidasyon proseslerinin biyolojik arıtma ünitelerine entegre olması ile, biyolojik arıtma ünitesinin stabilitesinin artırılması ve özellikle toksik endüstriyel atıksuların giderme verimlerinin iyileştirilebilmesinin mümkün olacağı beklenmektedir.

### KAYNAKLAR

- Alnaizy, R., & Akgerman, A., (2000). Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244.
- APHA, AWWA, WEF, (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 5-30.

## Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu

- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-586.
- Christensen H., Sehested, K. and Corfitzen H. (1982). Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem.* **86**, 1588-1590.
- Esplugas, S., Yue, P.L., Pervez, M.I., (1994). Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. *Wat. Res.*, **28-6**, 1323-1328.
- H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, (1999). Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catal. Today*, **54** 309-319.
- La Grega M.D., Buckingham P.L. and Evans J.C. (1994). Hazardous Waste Management. McGraw-Hill, New York, NY.
- Legrini O., Oliveros E. and Braun A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671-698.
- Masten, S.J., Davies, S.H.R., (1994). The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Env.Sci.Technol.*, **28**, 180A-185A.
- Montaser Y. Ghaly, Georg Härtel, Roland Mayer and Roland Haseneder (2001) Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Management*, **21**(1), 41-47
- P. Maletzky, R. Bauer, (1998). The photo-Fenton method-degradation of nitrogen containing organic compounds, *Chemosphere* **37** (5) 899-909.
- Ruppert G., Bauer R. and Heisler G. J. (1993). The photo-Fenton reaction an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol.A: Chem.* **73**, 75-78.
- Walling, C. (1975). Fenton's Reagent Revisited. *Accounts Chem. Res.* **8**, 125-131.
- Yang M, Hu J, Ito K, 1998. "Characteristics of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation process". *Environ. Technol.*, **19**, 183-191.