

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu-Ti-SÜTUNLU ZEOLİT KULLANARAK
ATIKSULARDAN FENOL GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak İLERİ

Enstitü Anabilim Dalı : **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Beytullah EREN**
Ortak Danışman : **Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR**

Haziran 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu-Ti-SÜTUNLU ZEOLİT KULLANARAK
ATIKSULARDAN FENOL GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak İLERİ

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.05.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Mehmet
İŞLEYEN
Jüri Başkanı**

**Dr. Öğr. Üyesi Beytullah
EREN
Üye**

**Doç. Dr. Ahmet ÇELEBİ
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Burak İLERİ
08.06.2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Beytullah EREN ve ortak danışman hocam Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda tüm bilgi ve donanımlarımdan yararlandığım, tüm imkanları sunan ve desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Can Serkan KESKİN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımnda bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Ahsen ÖZER, Murathan ARSLAN, Sema Zülal BALCI, Tarık Can KARAPIÇAK, Halil AKSU, Ali TİRYAKİOĞLU, Rana SARİ, Bediha OYAR'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEŞEKKÜR..... | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | vi |
| TABLolar LİSTESİ | viii |
| ÖZET | ix |
| SUMMARY | x |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| KAYNAK ARAŞTIRMASI | 5 |
| 2.1. Endüstriyel Atıksular ve Çevre..... | 5 |
| 2.2. Zeolit..... | 5 |
| 2.3. Fenolik Bileşikler..... | 6 |
| 2.3.1. Fenol ve özellikleri..... | 6 |
| 2.3.2. Fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri.... | 7 |
| 2.4. Atıksulardan Fenolik Bileşiklerin Bertaraf Yöntemleri..... | 8 |
| 2.4.1. İleri oksidasyon prosesleri..... | 8 |
| 2.4.1.1. Ozonlama | 10 |
| 2.4.1.2. Fenton prosesi..... | 12 |
| 2.4.1.3. Foto-fenton prosesleri..... | 12 |
| 2.4.1.4. Hidrojenperoksit/UV prosesi..... | 13 |
| 2.4.1.5. Ozon/hidrojenperoksit/UV prosesi..... | 14 |

| | |
|---|----|
| 2.4.1.6. UV/TiO ₂ (fotokatalitik) prosesi..... | 15 |
|---|----|

BÖLÜM 3.

| | |
|---|----|
| MATERYAL VE YÖNTEM | 16 |
| 3.1. Cu-Ti Sütunlu Zeolit (Cu-Ti-PILC) Hazırlanması..... | 16 |
| 3.2. Cu-Ti-PILC'in SEM, EDS ve XRD Görüntüleri..... | 18 |
| 3.3. Fenollü Atıksuyun Karakteristiği ve Fenol Analizi..... | 20 |
| 3.3.1. Kullanılan kimyasallar..... | 20 |
| 3.3.2. Stok fenol çözeltisinin hazırlanması ve kalibrasyonu..... | 20 |
| 3.3.3. Fenol analizi | 21 |
| 3.4. UV/H ₂ O ₂ Cu-Ti PILC Çalışması..... | 22 |
| 3.5. Kullanılan Araç-Gereçler..... | 23 |
| 3.6. Deneysel Çalışmalar..... | 23 |
| 3.6.1. Optimum pH'nın belirlenmesi..... | 23 |
| 3.6.2. Optimum H ₂ O ₂ miktarının belirlenmesi..... | 23 |
| 3.6.3. Optimum fenol miktarının belirlenmesi..... | 24 |
| 3.6.4. Optimum madde miktarının (Cu-Ti-PILC) belirlenmesi..... | 24 |
| 3.6.5. Optimum Cu miktarının belirlenmesi..... | 24 |

BÖLÜM 4.

| | |
|--|----|
| ARAŞTIRMA BULGULARI | 25 |
| 4.1. Cu-Ti-PILC Sütunlu Zeolit Kullanılarak Fenolün Atıksulardan Giderimi..... | 25 |
| 4.1.1. pH'nın fenol giderimine etkisinin belirlenmesi..... | 26 |
| 4.1.2. H ₂ O ₂ 'nin fenol giderimine etkisinin belirlenmesi..... | 27 |
| 4.1.3. Başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisinin belirlenmesi..... | 28 |
| 4.1.4. Cu-Ti-PILC miktarının fenol giderimine etkisinin belirlenmesi..... | 29 |
| 4.1.5. Cu miktarının fenol giderimine etkisinin belirlenmesi..... | 30 |
| 4.2. Fenol Giderimi Deneylerinde Oluşan Yan Ürün Giderimlerinin Belirlenmesi..... | 32 |

| | |
|---|----|
| 4.2.1. pH'ın yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi..... | 33 |
| 4.2.2. H ₂ O ₂ miktarının yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi..... | 34 |
| 4.2.3. Başlangıç fenol konsantrasyonunun yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi..... | 35 |
| 4.2.4. Cu-Ti-PILC miktarının yan ürün giderimine etkisinin incelenmesi..... | 36 |
| 4.2.5. Cu miktarının yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi..... | 37 |
| | |
| BÖLÜM 5. | |
| TARTIŞMA VE SONUÇ | 39 |
| | |
| KAYNAKLAR | 41 |
| ÖZGEÇMİŞ | 48 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Al | : Alüminyum |
| AOP | : İleri Oksidasyon Prosesi |
| BOİ | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı |
| Cu | : Bakır |
| H ₂ O ₂ | : Hidrojen Peroksit |
| O ₃ | : Ozon |
| Si | : Silisyum |
| Ti | : İleri Oksidasyon Prosesi |
| TiCl ₄ | : Titanyum Tetraklorür |
| TiO ₂ | : Titanyum dioksit |
| UV | : Ultraviolet |

ŞEKİLLER TABLOSU

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Fenolün yapısı..... | 7 |
| Şekil 2.2. İleri oksidasyon prosesleri..... | 10 |
| Şekil 2.3. Foto fenton prosesinin şematik gösterimi..... | 13 |
| Şekil 3.1. Çözeltilinin su banyosu öncesindeki durumu..... | 16 |
| Şekil 3.2. Çözeltilinin su banyosu sonrasındaki durumu..... | 16 |
| Şekil 3.3. Saf su zeolite karışımı..... | 17 |
| Şekil 3.4. Çöktürme işlemi..... | 17 |
| Şekil 3.5. Etüv sonrası numunenin görünümü..... | 18 |
| Şekil 3.6. Yakma işlemi sonrası numunenin görünümü..... | 18 |
| Şekil 3.7. Cu-Ti-PILC sem görüntüsü..... | 18 |
| Şekil 3.8. Cu-Ti-PILC eds görüntüsü..... | 19 |
| Şekil 3.9. Cu-Ti-PILC XRD görüntüsü..... | 19 |
| Şekil 3.10. Fenolün kalibrasyon eğrisi..... | 21 |
| Şekil 3.11. Atıksulardan fenol giderimi çalışmalarının akım şeması | 21 |
| Şekil 3.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör düzeneğinin şematik görünümü | 22 |
| Şekil 4.1. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için 270 nm HPLC yan ürün kromotogramı | 25 |
| Şekil 4.2. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için 250 nm HPLC yan ürün kromotogramı..... | 26 |
| Şekil 4.3. Fenol gideriminin pH'ya göre değişimleri..... | 27 |
| Şekil 4.4. Fenol gideriminin H ₂ O ₂ 'ye göre değişimleri..... | 28 |
| Şekil 4.5. Fenol miktarlarına bağlı olarak değişimleri..... | 29 |
| Şekil 4.6. Cu-Ti-PILC'in fenol giderimi üzerindeki değişimleri | 30 |
| Şekil 4.7. Cu-Ti-PILC maddesi içerisindeki Cu miktarının fenol giderimine etkisi. | 31 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.8. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için 250 nm HPLC yan ürün kromotogramı..... | 32 |
| . | |
| Şekil 4.9. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için 250 nm HPLC yan ürün kromotogramı..... | 33 |
| Şekil 4.10. pH'ya bağlı yan ürün giderimleri..... | 34 |
| Şekil 4.11. H ₂ O ₂ miktarına bağlı yan ürün giderimleri..... | 35 |
| Şekil 4.12. Başlangıç fenol konsantrasyonuna bağlı yan ürün giderimleri | 36 |
| Şekil 4.13. Cu-Ti-PILC miktarına bağlı yan ürün giderimleri | 37 |
| Şekil 4.14. Cu miktarına bağlı yan ürün giderimleri. | 38 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1. Bazı ileri oksidasyon proseslerinin maliyet karşılaştırması..... | 15 |
| Tablo 4.1. Cu-Ti-PILC kullanarak fenol giderim verimi için optimum şartlar..... | 32 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Cu-Ti-PILC, UV, fenol, atıksu arıtımı, ileri oksidasyon prosesi, zeolit

Eski tarihlerden beri, en temel kaynaklardan biri olarak kabul edilen su, insan ihtiyaçlarının yanında tarım, endüstri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanıma bağlı olarak tüketilen suyun miktarı, dünyada ekonomik gelişmenin temel göstergelerinden birisi olmakta bu da suyun ne kadar öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Son yıllarda fenol ve türevlerinin endüstriyel kullanımı ciddi çevre kirliliğine yol açmıştır. Fenolik bileşikler insan sağlığı için çok toksik ve zararlıdır. Bu nedenle fenol içeren atıksuların, alıcı ortama deşarj edilmeden önce ilgili mevzuatlar gereği mutlaka arıtılması gerekmektedir. Fenolün atıksulardan gideriminde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemi kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında Cu-Ti-PILC kullanılarak UV sistemi altında atıksulardan fenolün giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda atıksulardan fenol giderim verimine etki eden her bir parametre için optimum şartlar; pH = 5, H₂O₂ = 5 ml, fenol konsantrasyonu = 500 ppm, Cu-Ti-PILC miktarı = 0,5 gr, Cu miktarı = 4,25 gr olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlarda Cu-Ti-PILC ile atıksulardan fenol giderimi için yapılan deneysel çalışmalarda 45. dakika sonunda %98,2 fenol giderim verimi elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel çalışmalarda zamana bağlı olarak ortamdan fenolün giderimi esansında yan ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiş ve bu yan ürünlerin gideriminde çalışma kapsamında ayrıca değerlendirilmiştir ve oluşan yan ürünlerinde ortamdan giderildiği görülmüştür.

INVESTIGATION OF PHENOL REMOVAL FROM WASTEWATER USING Cu-Ti-PILC ZEOLITE

SUMMARY

Keywords: Cu-Ti-PILC, UV, phenol, wastewater treatment, advanced oxidation process, zeolite

Water, which has been considered one of the most basic sources since ancient times, is in places such as agriculture, industry as well as human needs. The amount of water consumed depending on usage is one of the main indicators of economic development.

In recent years, industrial use of phenol and its derivatives has caused serious environmental pollution. Phenolic compounds are very toxic and harmful for human health. Wastewater containing phenol must be treated in accordance with the relevant legislation before discharge to the receiving environment. Many physical, chemical and biological treatment methods are used to remove phenol from wastewater.

Within the scope of this thesis study, removal of phenol under UV system was investigated by using Cu-Ti-PILC and optimum conditions for each parameter affecting phenol removal efficiency; pH = 5, H₂O₂ = 5 ml, phenol concentration = 500 ppm, amount of Cu-Ti-PILC = 0,5 gram, amount of Cu = 4,25 grams. In the experimental studies conducted in these optimum conditions at the optimum phenol concentration, after the 45 minutes, 98.2% phenol removal efficiency was obtained. At the same time, in experimental studies, it was observed that by-products were formed during the removal of phenol from the environment depending on the time and the removal of these by-products was also evaluated within the scope of the study.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Su, insan hayatının vazgeçilmez ve en önemli ihtiyaçlarından biridir. İnsan ihtiyaçlarının yanında tarım, endüstri gibi birçok alanda da kullanılmaktadır. Kullanıma bağlı olarak tüketilen suyun miktarı, dünyada ekonomik gelişmenin temel göstergelerinden birisi olmaktadır. Bu da suyun ne kadar büyük bir öneme sahip olduğunu göstermektedir. Temiz su kaynaklarına kolay ulaşım ülkelerin gelişmişlik göstergesi iken, kullanıma bağlı olarak ortaya çıkan kirlilikte ülkelerin geri kalmışlığına neden olmaktadır. Günümüzde bu etkenlere bağlı olarak en büyük çevre problemlerinden biri de 'su kirliliği' sorunudur. Günümüzde küresel nüfusun yaklaşık %80'i su kirliliği, aşırı su kullanımı ve iklim değişikliğinden kaynaklanan su kıtlığı tarafından tehdit edilmektedir. Yılda ortalama iki milyon ölüme neden olan su kirliliği, çok sayıda hastalıklarla (örneğin; salmonella, tifo, cilt enfeksiyonları, kanser, kolera ve çocuk felci) bağlantılı olduğu için küresel bir problem haline gelmiştir. Bu yüzden su alanında birçok çalışmalar yapılmakta ve özellikle su kirliliğinin önüne geçmek istenmektedir [1,2].

Su kirliliği genel olarak suya karışan maddeler ve bu karışım sonucu suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin değişmesiyle ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde kirlenmiş sulara 'atıksu' denilmektedir. Teknolojideki özellikle de kimyasal teknolojideki gelişmelerle birlikte endüstriyel proseslerden kaynaklı atıksular daha ciddi sorunlara yol açmaya başlamıştır. Suların kullanılması sonucu oluşan atıksuların alıcı ortamlara verilmeden ya da yeniden kullanılmadan önce arıtılması ve içerdiği kirliliklerin giderilmesi alıcı ortamlar ve canlı hayatı için büyük önem arz etmektedir. Buna bağlı olarak hızla artan üretim ve tüketim suya olan ihtiyacın artmasına neden olmuş ve bu durum oluşan atıksuların arıtılması ve yeniden kullanılması için yeni çözümler arayışlarını ortaya çıkarmıştır. Atıksuların tekrar kullanımı için ortaya çıkan

arayışlar başarılı olmuş ve günümüzde atıksu arıtma teknolojisinin gelişmesine katkı sağlamıştır [3].

Son yıllarda fenol ve türevlerinin endüstriyel kullanımı ciddi çevre kirliliğine yol açmıştır. Fenollerin zararlı doğası ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel zararlı etkileri nedeniyle toksik kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır. Fenolik bileşikler insan sağlığı için çok toksik ve zararlıdır. Bu fenolik bileşiklerin insan vücudunda emilimi, pankreas, karaciğer ve böbrek yetmezliği gibi çeşitli sağlık sorunlarına ve ayrıca merkezi sinir sisteminin felç olmasına neden olabilmektedir [4,5].

Fenol, düşük konsantrasyonda bile organizmalar için zararlıdır ve biyolojik olarak parçalanması zordur. Fenol genellikle petrol arıtımı, farmasötik, metal kaplama, kömür dönüşümü, plastik, tekstil ve kâğıt üretimi endüstrisi gibi birçok endüstriden çıkan atıksularda bulunmaktadır [5].

Fenol içeren atıksuların, alıcı ortama deşarj edilmeden önce ilgili mevzuatlar gereği mutlaka arıtılması gerekmektedir. Fenolün atıksulardan gideriminde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Literatür incelendiğinde fenolün atıksuların gideriminde adsorpsiyon [6], ekstraksiyon [7], polimerizasyon [8], fotokatalitik bozunma [9], biyolojik yöntemler [10], elektro-Fenton yöntemi [11], ileri oksidasyon işlemleri [12], iyon değişimi [13] ve membran bazlı ayırma tekniklerinin [14] kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemlerle alıcı ortamlardaki suyun kalitesinin düşmesi önlenecek, insan ve canlı sağlığına yönelik tehlikeler ortadan kalkacaktır [5].

Fenol, ABD Çevre Koruma Dairesi (EPA) ve Kanada Ulusal Kirletici Salınım Envanteri (NPRI) tarafından öncelikli kirletici olarak belirlenmiştir. Uluslararası düzenleyici kurumlar, sürdürülebilir bir çevre için katı deşarj sınırları belirlemiştir. Çevre Koruma Ajansı (EPA), yüzey sularındaki fenol için 1 ppb'den daha düşük bir standart belirlemiştir [15]. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) Tablo 25'te belirtilen atıksu arıtma tesislerine deşarj standartlarına göre fenol sınır değeri 20 mg/L'dir [16]. Aynı yönetmelikte fenol için su kalitesi sınıflarına göre sınır değerleri

sırasıyla şu şekildedir: I. Sınıf 0,002 mg/l, II. Sınıf 0,01 mg/l, III. Sınıf 0,1 mg/l, IV. Sınıf >0,1 mg/l'dir [16].

Literatürde fenol giderimi ile ilgili yapılan çalışmalara incelendiğinde; Malaika ve ark. (2020) çalışmada Karbon Kserojelleri'nin yüzey kimyasının, birleşik adsorpsiyon-katalitik işlem yoluyla atıksulardan fenol giderimine etkisini incelemiştir. Bu çalışmada ve en etkili fenol adsorpsiyonunun CX_N_650_O_TT'de ve sadece 3 saatte %60'ın üzerinde verime ulaşıldığı gözlemlenmiştir [17]. Tri ve ark.'nın (2020) yaptığı çalışmada atıksularda fenolik bileşiklerin giderimi için Fe-nano zeolitin (Fe-NZ) adsorblama kapasitesi araştırmıştır. Optimum şartlar altında fenol, 2-klorofenol ve 2-nitrofenolle, Fe-NZ ve aktif karbon (AC) uygulandığında, arıtım verimleri sırasıyla %62,3, %70,1 ve %82,5 olduğu tespit edilmiştir [18]. Vaianove ark. (2018) araştırmalarında gümüş fotodepozisyon ile modifiye edilmiş ticari ZnO bazlı farklı fotokatalizörler hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında optimize edilmiş Ag/ZnO fotokatalizörü ile 180 dakikalık UV ışınlama süresinden sonra atıksudaki toplam fenolün tamamen giderildiği gözlemlenmiştir [19]. Ethiraj ve ark.'nın (2019) çalışmasında, fenolik bileşiklerin deri endüstriyel atıksularından giderimi Cu katkılı nikel oksit (Cu-NiO) nanokatalitlerinin varlığında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak Cu-NiO nanokatalitleri ile 150 dk sonunda %85,7'lik fenol giderimi elde edilmiştir [20]. Çakmak (2013) çalışmasında yeni bir ileri oksidasyon prosesi olan yüksek gerilimli elektrik deşarjı ile fenolik bileşiklerin giderimini incelemiştir. Optimum deney koşullarında 120 mg/l p-Nitrofenol çözeltisi için 5,93 mM H₂O₂ ilavesi ile %97 fenol giderim verimi elde edilmiştir [21]. Zhang ve ark. (2019) katmanlı çift hidroksitler ile tek duvarlı karbon nanotüplerin (CLDH / SWCNT) nanokompozitlerinin kalsine ürünlerini hazırlamak için kullanılmıştır. Deneysel veriler, fenol ve 4-klorofenolün CLDH / SWCNT ile giderim oranlarının sırasıyla %91,7 ve %99,5'e ulaşabileceğini göstermiştir [22]. İpek ve ark. (2012) çalışmalarında, model fenol çözeltisinden fenol giderilmesinin etkinliği, sadece adsorpsiyon ve adsorpsiyon-ultrafiltrasyon hibrid prosesleri kullanılarak Purolite MN 200 ve Purolite MN 202 hiperkroslink bağlı makronet adsorbanları kullanılarak sulu çözeltide %90 olduğu tespit edilmiştir [23]. Yazdanbakhsh ve ark. (2019) araştırmalarında oksidatif radikaller (O₂⁻, OH, SO₄) oluşturmak için ileri Oksidasyon

Prosesleri (AOP) yöntemi olarak persülfat varlığında sono-foto-fenton benzeri işlem (SPFP) yapmıştır. Sulu çözeltilerden krom ve fenolün eşzamanlı olarak giderilmesi için: UV, UV / H₂O₂ (UH), UV / H₂O₂ / Fe⁰ (UHF), UV / H₂O₂ / Fe⁰ / S₂O₈ (UHFS) ve UV / H₂O₂ / Fe⁰ / S₂O₈ / US (UHFSU) prosesleri uygulanmış ve optimum şartlar altında (fenol/krom molar oran 2,0; pH, 3; H₂O₂/Fe oranı, 2,0; S₂O₈, 0,75 mM L⁻¹, zaman; 4 dk) sırasıyla, (fenol 12.5, krom %6,5), (35.1, %31), (52.5, %66,1), (74.9, %79,1) ve (100, %100) giderim verimi elde edilmiştir [24]. Ballesteros ve ark. (2019) yaptıkları araştırmada sekiz fenolik kirletici karışımının O₃ ve O₃/UVA-Vis varlığında giderimini araştırmıştır. Optimum şartlar sağlandıktan sonra fenol gideriminin de %70'lik bir verim elde edilmiştir [25].

Yukarıda özetlenen literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanılarak UV altında atıksulardan fenol gideriminin incelenmediği görülmüştür. Bu nedenle bu tez çalışması kapsamında literatürdeki bu boşluğu doldurmak için Cu-Ti-PILC kullanılarak UV sistemi altında fenolün giderimi incelenmiştir ve fenol giderim verimine etki eden her bir parametre için optimum şartlar belirlenmiştir. Aynı zamanda deneysel çalışmalarda zamana bağlı olarak ortamdan fenolün giderimi esansında yan ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiş ve bu yan ürünlerin giderimide çalışma kapsamında ayrıca değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Endüstriyel Atıksular ve Çevre

Genel olarak, endüstriyel atıksu, bir endüstriyel imalat işleminde su kullanımı veya temizleme faaliyetlerinden dolayı oluşan kirli sudur. Endüstriyel faaliyetler, kirlilik özelliklerinde önemli ölçüde değişen atıksular üretmekte ve her sanayi sektörü kendi kirleticiliğini oluşturmaktadır. Bu endüstriyel atıksular ağır metal iyonları, organik bileşikler, besin maddeleri, renklendirici maddeler, böcek ilaçları, endokrin bozucu bileşikler ve diğer bazı toksik maddeleri içerebilir. Sonuç olarak, bu endüstriyel atıksuların çevreye, sucul yaşama ve insan sağlığına zararlarından dolayı alıcı ortamlara verilmeden önce içeriğindeki kirleticilerden arındırılması gerekmektedir. Ayrıca, su kıtlığındaki sürekli artış ve çevre koruma kaygıları nedeniyle, bu süreçte tekrar kullanılması için endüstriyel atıksu arıtımı, bu sorunların ele alınması için sürdürülebilir bir seçenek olarak kabul edilmiştir [26].

Endüstriyel atıksuların içerdiği tehlikeli maddelerden dolayı çevre ve halk sağlığı riskini en aza indirmek için atıksuların uygun arıtma işlemlerinden geçirilerek temizlenmesi gerekmektedir. Endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce düzenli izleme, uygun arıtma, planlama ve ilgili mevzuatlara uygun hale getirilmesi gerekmektedir [27].

2.2. Zeolit

Zeolitler, içme suyunda, yeraltı suyunda ve atıksu arıtımında adsorbanlar veya iyon değişim ortamı olarak yaygın şekilde kullanılan gözenekli, kristalli ve değişken Si/Al oranlarına sahip alüminosilikatlardır. Hem doğal hem de sentetik zeolitler mevcuttur. Zeolitler, toprak ıslahının yanı sıra kirlilik kontrolünde adsorban, moleküler elek,

membran, iyon değiştirici ve katalizör olarak geniş uygulamalara sahiptir. Yüksek katyon değişikliği kabiliyeti ve zeolitlerin moleküler özellikleri, kurşun, nikel, çinko, kadmiyum, bakır, krom ve kobalt gibi toksik metal iyonlarının atıksudan uzaklaştırılmasını sağlar. Zeolitler, çeşitli kimyasal işlemlerde ve endüstrilerde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Zeolitler, diğer malzemelere göre daha düşük yoğunluğa yol ačan kanalların ve gözeneklerin yapısal özelliklerine sahiptir. Dięer nanomalzemelerle karşılaştırıldığında, zeolitler daha fazla kullanılabilir olma ve düşük maliyetli olma avantajına sahiptir. Modifiye edilmiş doğal zeolitler, esas olarak anyonların mekanizması vasıtasıyla kirletici maddelerin giderimi için kullanılmaktadır [28,29].

2.3. Fenolik Bileşikler

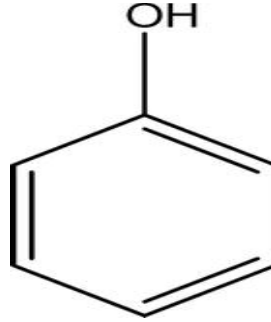
Fenolik bileşikler, bir veya daha fazla aromatik halkaya doğrudan bağlanmış bir hidroksil grubu / gruplarına sahip bir organik bileşik sınıfıdır. Fenol ve türevleri standart sıcaklık ve basınçta, higroskopik kristalli katı bir yapıya sahip aromatik organik bileşiklerdir. Bununla birlikte, fenolik bileşikler petrol endüstrisi, ilaç ve kömür işleme tesisleri tarafından yaygın şekilde üretilmektedir. Benzen, eter ve etanol gibi çoğu fenolik bileşik, fenolün antiseptik özellikleri 1865'te Joseph Lister tarafından tanımlanmıştır. Organik bileşiklerin ortamdaki toksisitesi, pKa değeri, hidrofobiklik ve reaktivite gibi özelliklerden etkilenir. Fenolik bileşiklerin basit cilt problemlerinden ölümcül organ yetmezliğine (böbrek, akciğer ve mide gibi) kadar akut sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir. Bunun için fenolik bileşiklerin kullanımı çok fazla dikkat gerektirir [30].

2.3.1. Fenol ve özellikleri

Fenoller, doğrudan aromatik sisteme (örneğin; fenil, naftil) bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubuna (-OH) sahip bileşiklerdir. Fenol, düşük erime ve yüksek kaynama noktası değerlerine sahip, kokulu, suda çözünür kristalimsi bir katıdır. Aromatik halkaya bir ikame edici bağlanırsa bu özellikler güçlendirilebilir veya zayıflatılabilir. Kimyasal bir karakter (elektron çeken veya bağışlayan), ikame şekli

halka ve halkaya bağı birkaç fonksiyonel grup fenolün özelliklerini değiştirebilmektedir [31].

Aşağıda Şekil 2.1.'de fenolün yapısı verilmiştir [32].



Şekil 2.1. Fenolün yapısı.

2.3.2. Fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri

Çoğu fenolik bileşikler ciltteki absorpsiyon yoluyla kolayca nüfuz edebilir ve insanların gastrointestinal (tüm sindirim sistemi organ bozuklukları) yolundan kolayca emilebilir. Bir kez sisteme girdiklerinde, metabolizmaya girerler ve çeşitli reaktif ara formlara dönüşürler, özellikle proteinler ile kolayca kovalent bağ oluşturabilen kinon kısımları meydana getirirler. Bu da insanlar üzerinde toksik etki gösterme yeteneğine neden olurlar [32].

Klorofenoller, aminofenoller, klorokatekoller, nitrofenoller, metilfenoller ve diğer fenolik bileşiklerin hepsi insanlar üzerinde toksik etki göstermesi ile karakterize edilmiştir. Bisfenol A ve bazı alkilfenollere maruz kalan hayvanlarda meme bezlerinin gelişimini değiştirerek insanlar üzerinde endokrin bozucu etkiler yaptığı tespit edilmiştir. Yüksek miktarda fenol içeren içme suyu da dahil olmak üzere sıvı tüketimi, gastrointestinal sistem ve kas titremesinde yürüme zorluğu ile sonuçlanmıştır. Cilde yüksek miktarda fenol içeren ürünlerin uygulanması ciltte kabarcıklara ve yanıklara neden olur; kalp, böbrekler ve karaciğer hasarı, yüksek fenol seviyelerine maruz kalma ile ortaya çıkabilir. Daha reaktif olma eğiliminde olan kinon radikallerine kolayca okside olma eğilimleri nedeniyle, katekoller, DNA hasarına veya arilasyona neden

olma, vücuttaki bazı proteinleri tahrip etme ve elektronların enerji ileten zarlara taşınmasını engelleme eğilimindedir. Kafeik ve dihidrokaffeik asitler, bakır varlığında DNA'ya zarar verir. Klorofenol zehirlenmesi ağız yanmasına, boğaz yanmasına, midede ve yemek borusunda nekrotik lezyonlara neden olur. Aynı zamanda anormal sıcaklık ve nabız dalgalanmasına, zayıf kaslara ve kasılmalara neden olur. Klorofenol zehirlenmesinin diğer etkileri karaciğere, böbreklere, akciğerlere, cilde ve sindirim kanalına zarar vermesidir. Hidrokinon ayrıca kromozomlara da zarar vermektedir [32].

2.4. Atıksulardan Fenolik Bileşiklerin Bertaraf Yöntemleri

Literatürde fenolik bileşiklerin arıtımı için birçok arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Arıtım için kullanılan bu proseslerde arıtım ve maliyet göz önünde bulundurulmakta ve buna bağlı olarak seçilen prosesin yapılan çalışmalarda da olumlu yönde cevap vermesi gerekmektedir. Atıksulardan fenolik bileşiklerin giderimi için günümüzde tercih edilen ve yaygın olarak kullanılan yöntem ileri oksidasyon prosesleridir. Bu proseslerden bazıları ozonlama [33], ozon ve hidrojen peroksit [34], fenton [35], foto-fenton [36], hidrojen peroksit/UV [37], ozon/UV [38], ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi [39], UV/TiO₂(fotokataliz) [40] prosesleridir.

2.4.1. İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (AOP'ler) ilk olarak 1980'lerde içme suyu arıtımı için kullanılmış ve daha sonra farklı atıksuların arıtılması için yaygın olarak kullanılmıştır. İleri oksidasyon prosesleri (AOP), son on yılda atıksu arıtma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesinde önemli yere sahiptir. Bu prosesler, yeniden kirleticilerin uzaklaştırılması veya bozunması, kirleticileri konvansiyonel veya biyolojik yöntemlerle işleminden geçirilebilen daha kısa zincirli bileşiklere dönüştürmek için ön işlemler olarak kullanılmıştır [41,42]. İleri oksidasyon prosesleri atıksuyun arıtılmasında önemli bir yere sahip olmasının nedeni çeşitli organik kirleticileri atıksudan elimine etme eğilimine sahip olmasıdır [43].

İleri oksidasyon prosesleri, sulu ortamda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için yerinde üretilen hidroksil veya sülfat radikallerini kullanan su ve atıksu arıtma teknikleridir. Hem mikro kirleticileri hem de çözünmüş organik maddeleri uzaklaştırmak için kaynak ve atıksu arıtımında daha fazla kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri atıksu arıtım amacı, atıksuyun içerdiği kimyasal kirletici maddelerin ve toksisitenin azaltılması ile alıcı ortamlara zararlı etkinin azaltılmasıdır [44,45].

İleri oksidasyon proseslerinin avantajları ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir [46].

İleri oksidasyon proseslerinin avantajları:

- a. Hızlı reaksiyon oranları (arıtım süresinin kısa olması),
- b. Organik bileşiklerin toksisitesini azaltma potansiyeli (zararsız son ürünlere dönüştürme),
- c. Organiklerin mineralizasyonu, yani tuz ve CO₂ dönüşümü,
- d. Membranlar gibi daha ileri işlemler için atıkları konsantre etme,
- e. Kolayca kontrol edilebilir olması,
- f. Fiziksel kimyasal işlem ve biyolojik işlemlerde (atık biyolojik çamur) olduğu gibi çamur oluşturmaması,
- g. Güçlü oksidan olan (\bullet OH) oluşumuna dayalı bir yöntem olması ve,
- h. Ön arıtma prosesi olarak kullanılabilmesidir.

İleri oksidasyon proseslerinin dezavantajları:

- a. Yüksek sermaye gerektirmesi,
- b. Karmaşık bir kimya, özel uygulamalara göre uyarlanma gereksinimi ve,
- c. Bazı uygulamalar için fazla peroksidin ortamdaki giderilmesinin gereksinimidir.

Spesifik bir ileri oksidasyon işleminin seçimi uygulamaya bağlıdır. İleri oksidasyon prosesinin hangisinin seçileceği; çıkarılacak bileşiklerin türüne, hedeflerine,

konsantrasyonlara, alan değerlendirmelerine, bütçeye vb. durumlara göre en uygun olanı belirlenir ve buna göre uygulanması gerekir [47].

Aşağıda Şekil 2.2.'de ileri oksidasyon prosesleri sınıflandırılmıştır [47].

| İLERİ OKSİDASYON PROSESİ | | | | |
|---|-----------------------------------|----------------------------|---|-------------------------|
| HOMOJEN PROSES | | | | HETEROJEN PROSES |
| Enerji Kullanarak | | | Enerji Kullanmadan | Katalitik Ozonlama |
| Ultraviolet Radyasyon | Ultrason Enerji | Elektrik Enerji | Alkali Ortamda O ₃ | Fotokatalitik Ozonlama |
| O ₃ /UV | O ₃ /US | Elektrokimyasal Oksidasyon | O ₃ /H ₂ O ₂ | Heterojen Fotokatalitik |
| H ₂ O ₂ /UV | H ₂ O ₂ /US | Anodik Oksidasyon | H ₂ O ₂ /Katalizör | |
| O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | | Elektro-Fenton | | |
| Foto-Fenton | | | | |

Şekil 2.2. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması.

Literatür incelendiğinde yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon proseslerinin ozonlama, fenton prosesi, foto-fenton prosesleri, hidrojen peroksit/UV prosesi, ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi, UV/TiO₂ prosesleri olduğu görülmektedir [47].

2.4.1.1. Ozonlama

Ozonlama, ozonun suya infüzyonuna dayanan kimyasal bir su arıtma tekniğidir. Ozon, en güçlü oksidanlardan biri olan üç oksijen atomundan (O₃) oluşan bir gazdır. Ozonlama çok çeşitli organik bileşiklere ve tüm mikroorganizmalara zarar verebilen çok reaktif oksijen türlerinin üretimini içeren bir ileri oksidasyon işlemidir. Suyun ozonla arıtılması, organik ve inorganik kirletici maddelerin ayrıştırılmasının yanı sıra dezenfeksiyon için de etkili olduğu için çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Ozon, oksijen (O₂) yüksek elektrik voltajına veya UV radyasyonuna maruz bırakarak enerji

kullanımıyla üretilir. Gerekli miktarda ozon kullanım noktasında üretilebilir ancak üretim çok fazla enerji gerektirir ve bu nedenle maliyetlidir [48,49].

Aşağıda ozonun avantajları ve dezavantajlarından bahsedilmiştir [50].

Ozonun avantajları:

- a. Ozon, geniş bir pH aralığında etki eder. Bakteri, virüs ve protozoalarla hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve klorlama sonrası daha güçlü antiseptik özelliklere sahiptir. Kısa reaksiyon süresi ile çok güçlü bir oksitleyici güce sahiptir.
- b. Suya kimyasal madde eklenmez.
- c. Organik bozulma ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında da etkilidir.
- d. Renk, tad ve koku gideriminde etkilidir.

Ozonun dezavantajları:

- a. Daha yüksek ekipman ve işletme maliyetleri vardır ve ozon işleme ve sistem bakımı konusunda kalifiyeli eleman bulmak daha zor olabilir.
- b. Ozonlama ile oluşan yan ürünler halen değerlendirilmekte olup, bazı yan ürünlerin kanserojen olması mümkündür. Bunlar, bromlu yan ürünler, aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitleri içerebilir.
- c. Ozon, klor ile karşılaştırıldığında suda daha az çözünür ve bu nedenle özel karıştırma teknikleri gerekir.
- d. Ozon üretimi ile ilgili potansiyel yangın tehlikeleri ve toksisite sorunları mevcuttur.
- e. Ozon üretimi yüksek miktarda enerji gerektirmektedir.

2.4.1.2. Fenton prosesi

HJH Fenton, 1894 yılında, birkaç metalin, hidrojen peroksit kullanımını geliştiren özel bir oksijen transfer özelliklerine sahip olduğunu bulmuştur. Aslında, bazı metaller yüksek oranda reaktif hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretmek için güçlü bir katalitik güce

sahiptir. Günümüzde, Fenton'un reaksiyonu fenoller, formaldehit, BTEX, böcek ilaçları, kauçuk kimyasalları ve benzeri gibi çok çeşitli su kirliliğini arıtmak için kullanılmaktadır [51,52].

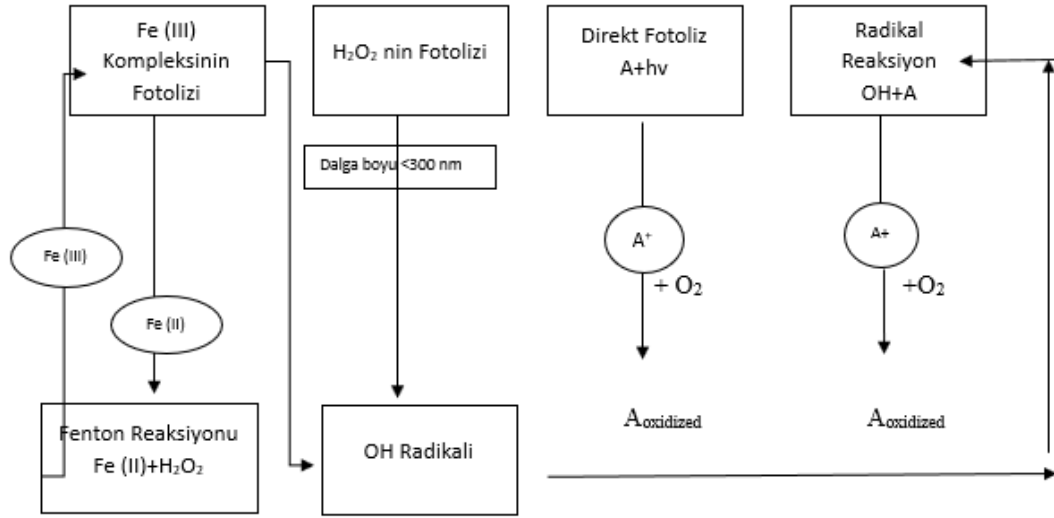
Fenton reaksiyonunun uygulamaları aşağıdaki işlemlerle atıksu, kirli toprak ve çamur atıklarında kullanılabilir [53]:

- a. Organik kirletici giderimi
- b. Zehirlilik azaltma
- c. Biyoparçalanabilirlik giderimi
- d. BOİ / KOİ giderimi
- e. Koku ve renk giderimi
- f. Radyoaktif kirlenmiş çamurdaki reçinenin imhası gibi işlemlerde kullanılabilir.

2.4.1.3. Foto-fenton prosesleri

Foto yardımcı fenton sistemi, en popüler ve en çok çalışılan ileri oksidasyon işlemlerinden (AOP) biridir[54]. Oksidatif etkisi, demir peroksitin hidrojen peroksit denklem (2.2) ile oksidasyonunu takiben reaktif oksijen türlerinin, özellikle de hidroksil radikalleri HO'nun oluşumunun bir sonucudur. Demir içeren demir, başka herhangi bir kompleksleştirici madde olmadan, ortamın pH seviyelerine bağlı olarak oksitlenme ve farklı Fe³⁺ türleri oluşturma eğilimindedir. Düşük pH'da (2.8), güneş spektrumunun UV-görünür kısmında önemli fotoaktivite sergileyen ve aydınlatıldığında Fe²⁺ rejenerasyonuna izin veren [Fe (H₂O)₅(OH)]²⁺ oluşturma eğilimindedir. Güneş radyasyonu ile yenilenen (denklem 2.1) Fe²⁺ tekrar H₂O₂ ile reaksiyona girerek, foto-Fenton olarak bilinen işlemde HO radikallerinin oluşumunu gerçekleştirir [55].





Şekil 2.3. Foto fenton prosesinin şematik gösterimi.

Fenton işleminin temel dezavantajları, kimyasallarla ilişkili yüksek maliyeti ve bir yönetim stratejisi gerektirmesi ve işlenmesi, uzaklaştırılması için ek maliyet gerektiren bir demir (oksitlenmiş) çamuru oluşturmasıdır. Foto-Fenton ise organik kirleticilerin bozulmasını iyileştirirken Fe^{2+} tüketimini, türbiditesini ve demir çamur üretimini azaltmaktadır [56].

2.4.1.4. Hidrojen peroksit (H_2O_2)/UV prosesi

UV peroksit işleminin UV spektrumu fotonlar aşağıdaki sadeleştirilmiş reaksiyonu ile gösterildiği gibi, hidroksil radikalleri oluşturmak üzere hidrojen peroksit ile reaksiyona giren, $H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$ (UV ışığı varlığında) bir H_2O_2 /UV sisteminin temel bileşenleri içerir [57].

UV/ H_2O_2 sistemleri için anahtar tasarım ve işletme parametreleri şunları içerir: peroksit dozu, UV lamba tipi ve yoğunluğu, reaktör temas süresi ve kontrol sistemi (pH ve sıcaklık). UV/ H_2O_2 işleminde üretilen hidroksil radikali seçici değildir ve bu nedenle organik ve inorganik temizleyici bileşikler tarafından kullanılabilir [57]. Organik madde, alkalilik ve nitrit gibi su kalitesi parametreleri, UV/ H_2O_2 sistemi için önemli bir rol oynar, çünkü bunlar kirletici maddelerin oksidasyonu sırasındaki sistem

etkinliğini azaltan hidroksil radikal tutucular olarak kabul edilir. Peroksit dozunu optimize etmek de önemlidir, çünkü fazla peroksit sistemin etkinliğini sınırlayabilen bir temizleyici işlevi görür [57].

2.4.1.5. Ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi

$O_3/H_2O_2/UV$ prosesi, O_3/H_2O_2 ve O_3/UV sistemlerinin bir kombinasyonudur. H_2O_2 'nin O_3/UV işlemine eklenmesi, ozonun parçalanmasını hızlandırır ve bu da OH oluşumunun artmasına neden olur. UV ışınımının zayıf soğurucuları olan kirleticileri içeren işlemlerde, düşük bir UV akışına dışarıdan hidrojen peroksit ilave etmek daha düşük maliyetlidir. Kirleticilerin doğrudan fotolizi ana faktör değilse, O_3/H_2O_2 foto oksidasyon işlemlerinde bir alternatif olarak kullanılabilir. UV/O_3 ve/veya H_2O_2 sistemleri için sermaye ve işletme maliyetleri, atıksu akış hızına, mevcut kirletici türlerine ve konsantrasyonlarına ve gereken giderim derecesine bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir [42,22].

Aşağıda Tablo 2.1.'de bazı ileri oksidasyon proseslerinin bir maliyet karşılaştırması yapılmıştır [58].

Tablo 2.1. Bazı ileri oksidasyon proseslerinin maliyet karşılaştırması.

| Proses | Oksidan Maliyeti | UV Maliyeti |
|--------------------------|------------------|-------------|
| O_3/UV | Yüksek | Orta |
| O_3/H_2O_2 | Yüksek | 0 |
| H_2O_2/UV | Orta | Yüksek |
| Fotokatalitik oksidasyon | Çok düşük | Orta-yüksek |

2.4.1.6. UV/ TiO_2 (fotokatalitik) prosesi

Fotokataliz, su ve atıksu arıtımı için düşük maliyetli, çevreye zararsız bir teknoloji olarak büyük potansiyel göstermiştir. İleri oksidasyon mekanizması üzerinde

çalışarak, kimyasalların asgari düzeyde eklenmesini gerektiren ve 'sıfır' atık üreten sürdürülebilir bir teknolojidir. Mükemmel performans, düşük maliyetli, kimyasal / termal stabilite ve kolay bulunabilirlik nedeniyle TiO₂'nin en popüler olduğu yıllar boyunca bir dizi fotokatalist (ZnO, SiO₂, Fe₂O₃ vb.) geliştirilmiştir. Çok sayıda araştırma, TiO₂'nin UV ışınlanmasının, bakteri ve organik kirleticileri CO₂, mineral asitler ve H₂O içinde parçalayabilen hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit ve süperoksit gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumuna yol açmıştır. Geleneksel kimyasal katkılarla karşılaştırıldığında, UV-fotokataliz teknolojisi, yüksek verimlilik, daha az kirlilik ve hızlı kinetik avantajlarına sahiptir [59].

Ayrıca suda organiklerin parçalanmasına alternatif olarak uygulanan UV/TiO₂ işlemi, kimyasal reaktif kullanımı, çamur üretiminden kaçınma ve bertaraf problemleri olmadan çok daha zararsız ve çevre dostudur [40].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cu-Ti Sütunlu Zeolit (Cu-Ti-PILC) Hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında atıksulardan fenol giderimi için kullanılacak Cu-Ti Sütunlu Zeolit (Cu-Ti-PILC) hazırlanmasında Li ve ark.'nın yaptığı çalışmadan yararlanılmış ve yöntemin detayları aşağıda anlatılmıştır [60].

Bu yöntemde öncelikle 250 ml beher alınır içine manyetik balık bırakılarak beher manyetik karıştırıcı üzerine koyulur. Beherin içerisine 9,2 ml H_2SO_4 çözeltisi eklenir ve toplam hacim 92 ml olacak şekilde saf su ilavesi yapılır. Ardından beher içerisine 5,5 ml $TiCl_4$ ve 6,25 gr $CuSO_4 \cdot H_2O$ eklenir. Elde edilen çözelti $70\text{ }^\circ C$ de su banyosuna çözelti berraklaşınca kadar bekletilir. Aşağıdaki Şekil 3.1. ve 3.2.'de çözeltinin su banyosu öncesi ve sonrasındaki durumunu gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Çözeltinin su banyosu öncesindeki durumu.



Şekil 3.2. Çözeltinin su banyosu sonrasındaki durumu.

Çözelti hazırlandıktan sonra Cu-Ti sütunlu zeolit hazırlanması için çözelti içerisine eklenecek olan zeolitin hazırlanması gerekmektedir. Bu aşamada 600 ml behere hassas terazide tartılan 10 gr zeolit ($<10 \mu\text{m}$) koyulur ve üzerine 400 ml su eklenerek beher manyetik karıştırıcıya bırakılır ve 16 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma süresi sonunda zeolit çözeltisinin içerisine ilk aşamada hazırlanan Cu-Ti çözeltisi eklenerek 16 saat boyunca karıştırılmaya bırakılır. Karıştırma süresi sonunda çöktürme işlemi için karışım içerisine NaOH ilavesi ile pH 7'ye ayarlanır ve çöktürme gerçekleştirilir. Aşağıda Şekil 3.3.'te zeolit karışımının başlangıçtaki durumu ve Şekil 3.4.'te Cu-Ti ve zeolit karışımının çöktürme işleminden sonraki durumu gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Saf su zeolit karışımı.



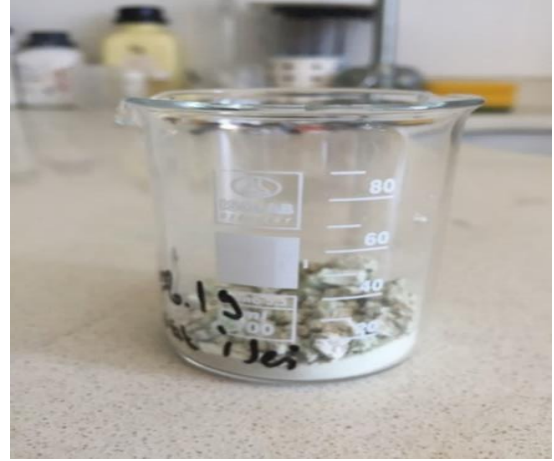
Şekil 3.4. Çöktürme işlemi.

Bu işlemlerin ardından çökelti içerisindeki suyun buharlaşması için önce $80 \text{ }^\circ\text{C}$ su banyosunda 8 saat bekletilir ve ardından 24 saat boyunca etüvde bırakılarak suyun tamamen buharlaşması sağlanır. Etüv işleminden sonra hazırlanan madde 2 saat $550 \text{ }^\circ\text{C}$ de kül fırınında yakma işlemine tabi tutulur. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra numune bir beher içerisine alınarak deneylerde kullanılincaya kadar desikatörde bekletilir.

Aşağıda Şekil 3.5.'te hazırlanan malzemenin etüv sonrası durumu ve Şekil 3.6.'da yakma işlemi sonrasındaki durumu gösterilmektedir.



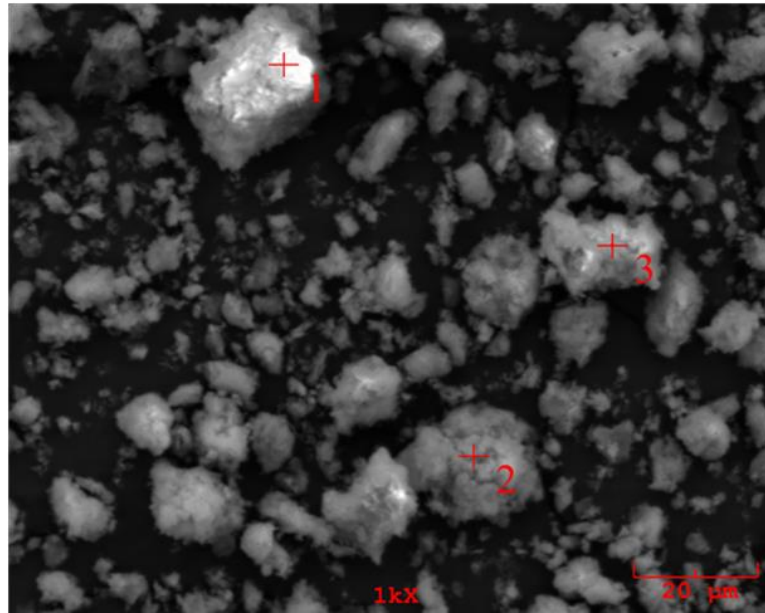
Şekil 3.5. Etüv sonrası numunenin görünümü.



Şekil 3.6. Yakma işlemi sonrası numunenin görünümü.

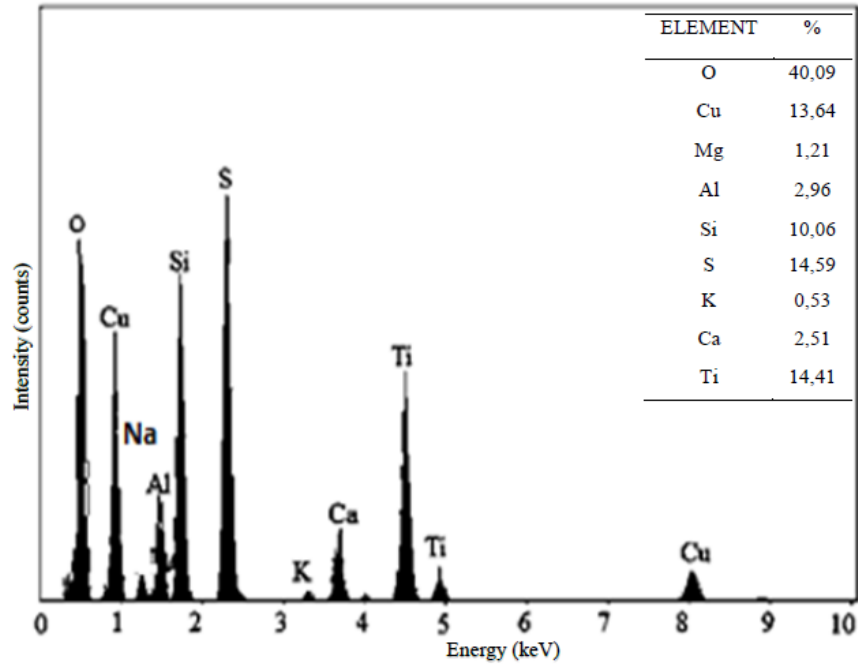
3.2. Cu-Ti PILC'in SEM, EDS ve XRD Görüntüleri

Hazırlanan Cu-Ti-PILC malzemesinin SEM, EDS ve XRD şekilleri verilmiştir.



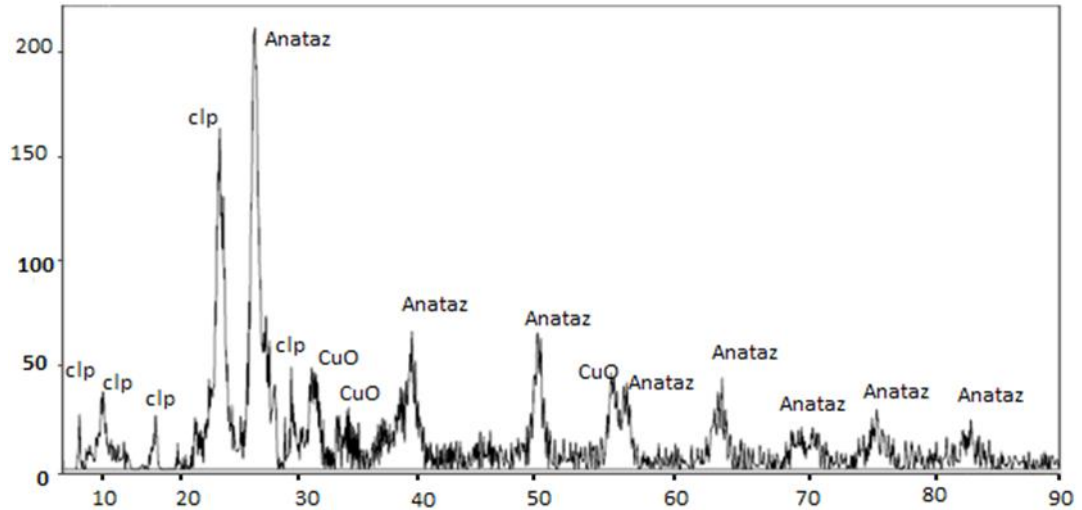
Şekil 3.7. Cu-Ti-PILC sem görüntüsü.

Şekil 3.7.'de gösterilen SEM görüntüsü incelendiğinde agrega olduğu görülmektedir (Homojen olmadığı için boyut analizi yapmak zordur).



Şekil 3.8. Cu-Ti-PILC eds görüntüleri.

Şekil 3.8.'de gösterilen EDS görüntüsüne baktığımızda; O, Si, Na, K, Ca ve Al pikleri zeolitin yapısından kaynaklanmaktadır. S pikine baktığımızda ise S'nin kaynağı Cu kaynağı olarak kullanılan $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan gelmektedir. Ti ve Cu piklerinin olması Ti'nin ve Cu'nun bu yapıda olduğunu kanıtlar.



Şekil 3.9. CU-Ti-PILC XRD spektroskopi görüntüsü.

Şekil 3.9.'da gösterilen XRD spektroskopisi görüntüsü gösterilmektedir. Literatür incelendiğinde XRD spektroskopisi 34, 37, 54,24 2θ değerindeki pikler Ti-PILC yüzeyinde oluşan CuO'lara aittir. Yapıda bulunan zeolit pikleriyle çakışmaktadır. 22,60'ta gözükken şiddetli pik zeolitten kaynaklı piktir. Diğer piklerin bazıları gözükemekte bazıları ise anataz ve CuO pikleriyle çakışmaktadır. 25,44, 38,04, 50,12, 55,28, 62,84, 70, 75, 82,88 pikler ise TiO₂'nin anataz formuna ait piklerdir [61]. Rutil piklerden çok anatazın fazla olması foto-katalitik etkiyi arttırmaktadır. Yapılan incelemede sentezlenen maddede hem Cu ait pikler hem de TiO₂'nin anataz formuna ait pikler vardır. Bu da yapılan çalışmada TiO₂ ve Cu içerdiğini ispatlamaktadır.

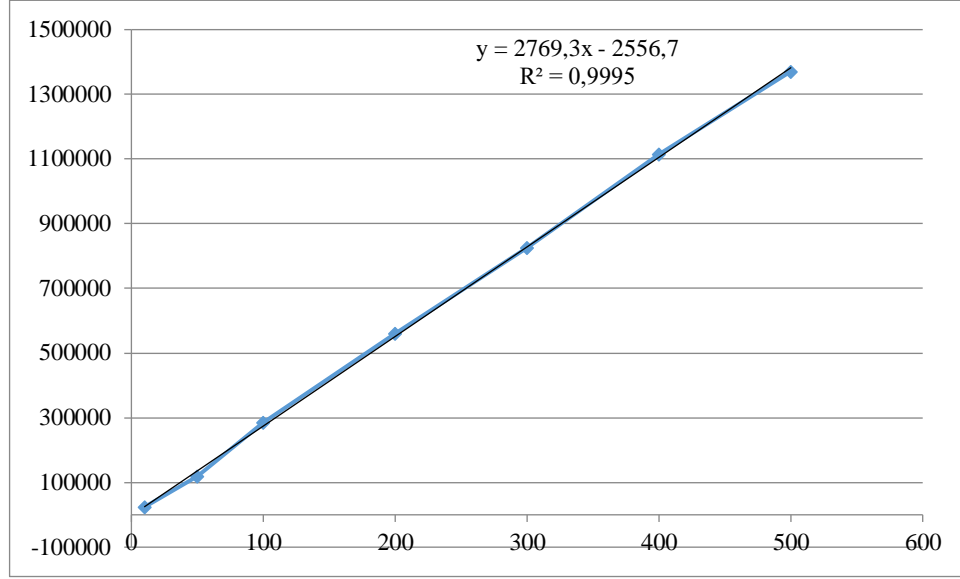
3.3. Fenollü Atıksuyun Karakteristiği ve Fenol Analizi

3.3.1. Kullanılan kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda Hidrojen Peroksit %50 (Tekim), Hidroklorik Asit %37 (Sigma-aldrich), Sülfirik Asit %95-98 (Merck), Asetonitril %99.9 (Emplura), Nitrik Asit %65 (UN 2031), Asetik Asit (Merck), Granül Fenol (Merck), Metanol(Sigma-aldrich) kullanılmıştır.

3.3.2. Stok fenol çözeltisinin hazırlanması ve kalibrasyonu

Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilecek deneylerde numunelerdeki fenol miktarının belirlenmesi için öncelikle farklı konsantrasyonlarda stok fenol çözeltisi hazırlanmıştır. 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm olarak hazırlanan numunelerin HPLC cihazında ölçümleri alınarak $R^2 = 0,9995$ bulunmuştur. Şekil 3.10.'da fenolün kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir.

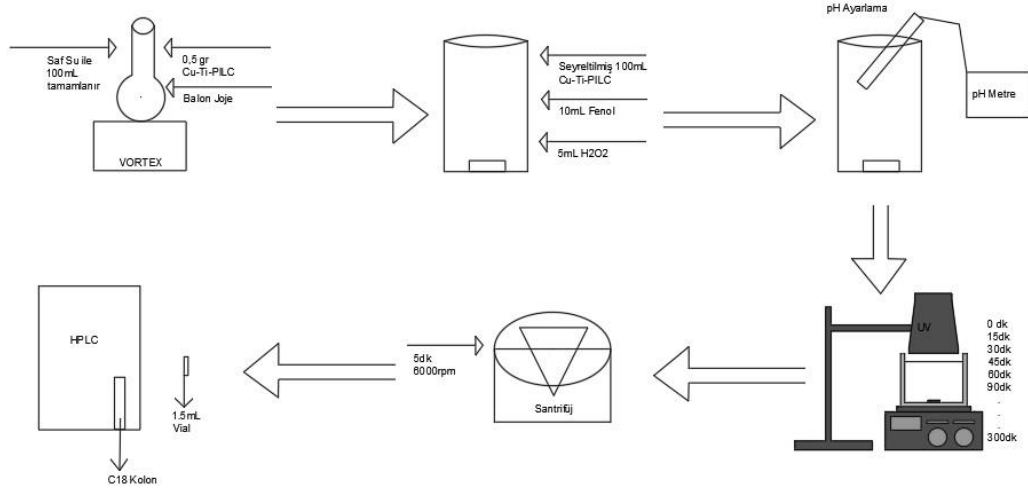


Şekil 3.10. Fenolün kalibrasyon eğrisi.

3.3.3. Fenol analizi

Cu-Ti-PILC malzemesinden 0,5 gr tartılıp 100 ml'lik balon jöjeye koyulur üzerine 100 ml saf su eklenir ve vortex yardımıyla malzeme suda çözülür. Daha sonra 600 ml beherin içine manyetik balık koyularak Cu-Ti-PILC çözeltisi eklenir. Ardından behere 10 ml fenol çözeltisi ve 5 ml H₂O₂ ilave edilir. Karışımın pH değeri 5 ayarlanarak, UV ışını altında karıştırıcıya koyulur. Zamana (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 dakika) bağlı olarak numune alınır ve alınan her bir numune 5 dakikalık santrifüj işlemi yapıldıktan sonra 1,5 ml'lik viallere alınarak numuneler HPLC cihazında analiz edilir ve zamana bağlı olarak fenol konsantrasyonları hesaplanır. Aşağıdaki Şekil 3.11.'de atıksulardan fenol giderimi deneysel çalışmalarının akım şeması gösterilmektedir.

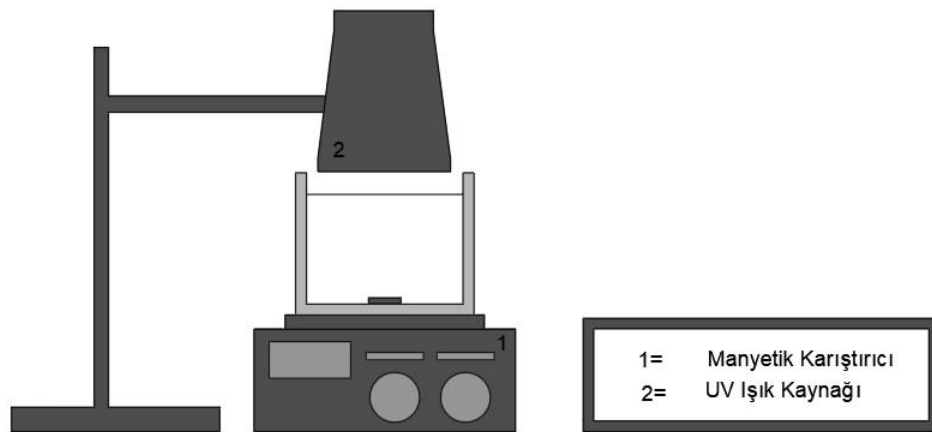
1 ml numune alınır ardından 6000 rpm de 5 dk santrifüjlenir. Santrifüjlenen numunenin üst fazı alınarak Shimadzu Marka Prominence Liquid Chromatography UFLC XR System w/ LC-20AD xr Model HPLC cihazında C-18 kolonla analiz edilir.



Şekil 3.11. Atıksulardan fenol giderimi çalışmalarının akım şeması.

3.4. UV/H₂O₂ Cu-Ti PILC Çalışması

Cu-Ti Sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) malzemesinin BLAK-RAY markalı Longwave ultraviolet Lamp Model B-100 A 115 volt UV cihazı UV altında atıksulardan fenol giderimi üzerine etkisinin belirlendiği bu çalışmada kullanılan reaktör sistemi Şekil 3.12.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör düzeneğinin şematik görünümü.

Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler pH (2,4,5,6,7,8,10), H₂O₂ dozu (5, 10, 15, 20 mg/L), fenol konsantrasyonu (100, 300, 500, 800, 1000 ppm), Cu-Ti-PILC

miktarı (0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1 gr) ve Cu miktarı (2,25, 4,25, 6,25, 8,25, 10,25 gr) şeklinde belirlenmiştir. Yapılan deneylerde sırasıyla optimum pH, H₂O₂, fenol konsantrasyonu, Cu-Ti-PILC miktarı ve Cu miktarı belirlenmiştir.

3.5. Kullanılan Araç-Gereçler

Deneysel çalışmalarda kullanılan araç-gereçler: Analiz ölçümleri Shimadzu HPLC Prominence Liquid Chromatography UFLC XR System w/ LC-20AD xr cihazı , BLAK-RAY Longwave ultraviolet Lamp Model B-100 A 115 volt UV cihazı , Daihan MSH-20A markalı manyetik karıştırıcı, çözeltinin homojen bir şekilde karışması için Vortex Genie 2 markalı cihazı, pH ölçümlerinde WTW 720 pH metre cihazı, Radwag AS 310 R2 analitik terazi, Phoenix WB 12 markalı su banyosu, Hettich EBA 200 markalı santrifüj cihazı, Nüve MF 120 markalı kül fırını, Nüve FN 500 markalı etüv cihazı, saf su cihazı, soğutma işlemleri için deskilatör ve cam malzemeleri kullanılmıştır.

3.6. Deneysel Çalışmalar

3.6.1. Optimum pH'in belirlenmesi

Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilecek deneylerde optimum pH değerinin belirlenmesi için farklı pH değerlerinde (2,4,5,6,7,8,10) deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. Optimum H₂O₂ miktarının belirlenmesi

Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilecek deneylerde optimum H₂O₂ miktarının belirlenmesi için farklı H₂O₂ dozlarında (5,10,15,20 ml) deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.6.3. Optimum fenol miktarının belirlenmesi

Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilecek deneylerde optimum fenol miktarının belirlenmesi için farklı fenol miktarlarında (100, 300, 500, 800, 1000 ppm) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.6.4. Optimum madde miktarı (Cu-Ti-PILC)'nın belirlenmesi

Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilecek deneylerde optimum madde miktarının (Cu-Ti-PILC) belirlenmesi için farklı Cu-Ti-PILC miktarlarında (0,1- 0,3- 0,5-0,7-1 gram) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.6.5. Optimum Cu miktarının belirlenmesi

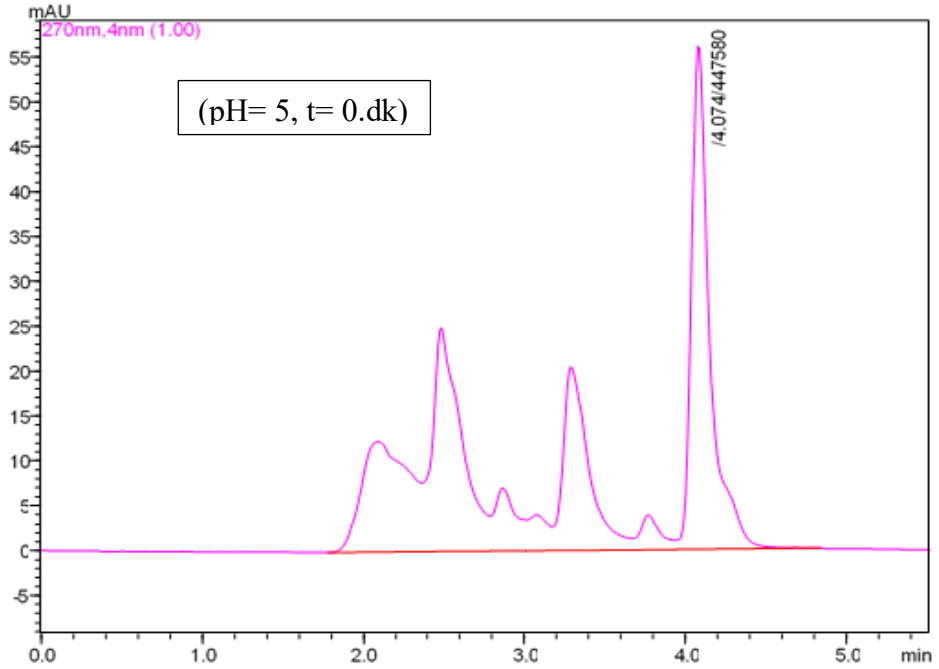
Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilecek deneylerde optimum Cu miktarının belirlenmesi için, farklı Cu miktarlarında (2,25-4,25-6,25-8,25-10,25 gr) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

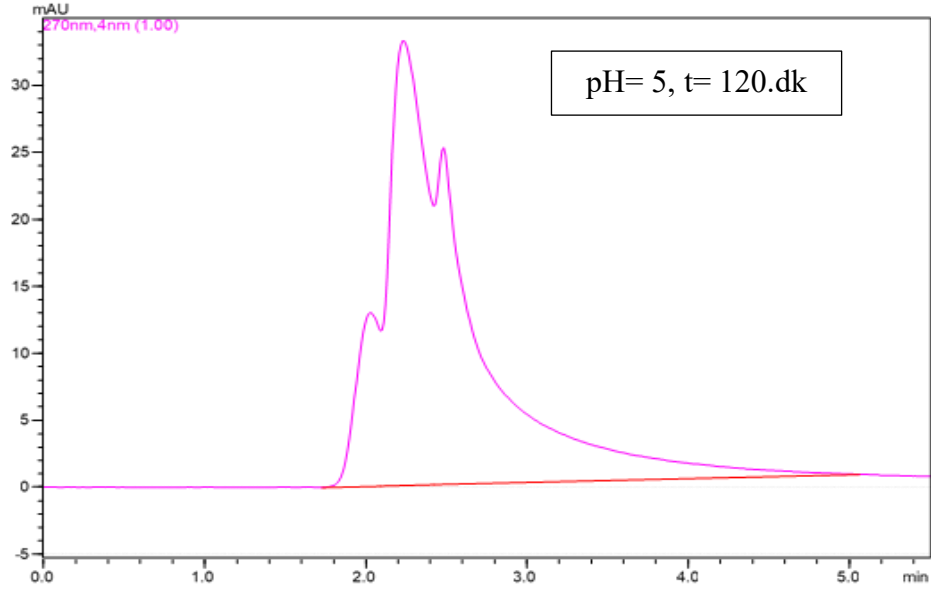
Bu tez çalışması kapsamında atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için optimum pH, H₂O₂, fenol miktarı, madde miktarı (Cu-Ti-PILC), Cu miktarı deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur.

4.1. Cu-Ti-PILC Sütunlu Zeolit Kullanarak Fenolün Atıksulardan Giderimi

Aşağıda Şekil 4.1. ve 4.2.'de Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen HPLC kromatogramlarında sırasıyla 0. dk'da fenolün ortamda var olduğu ve 120. dk'da ortamdan uzaklaştırıldığı gösterilmiştir.



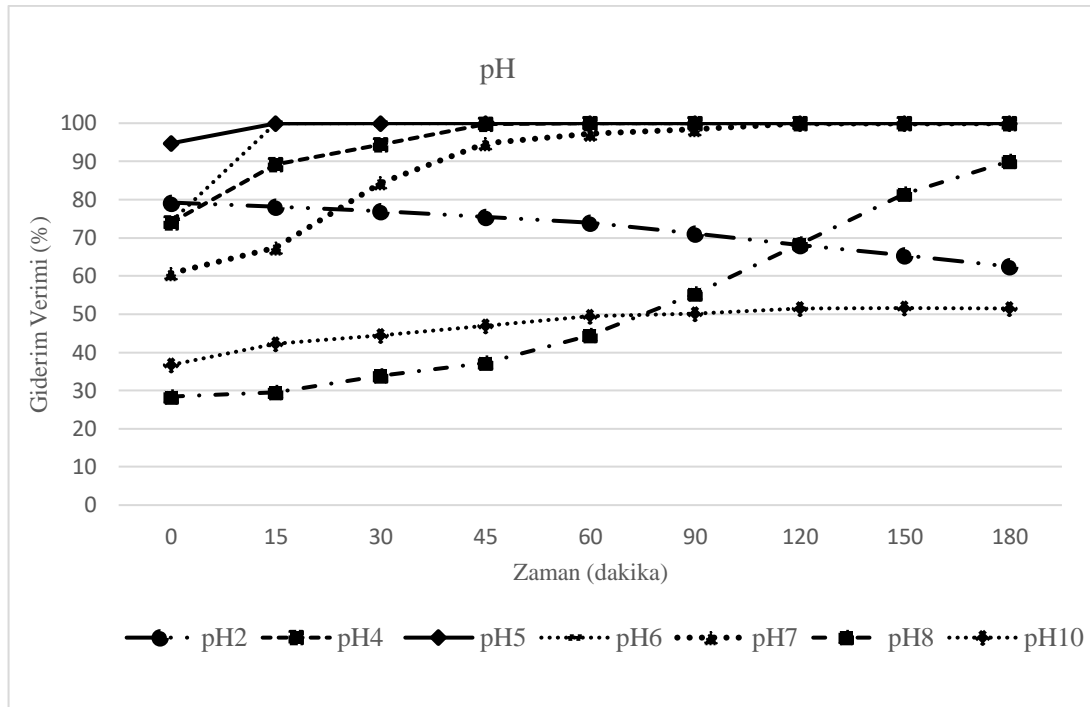
Şekil 4.1. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için 270 nm HPLC kromatogramı.



Şekil 4.2. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için 270 nm HPLC kromotogramı.

4.1.1. pH'ın fenol giderimine etkisinin belirlenmesi

Cu-Ti sütunlu zeolit kullanılarak atıksulardan fenol giderim veriminin incelenmesi amacıyla öncelikle optimum pH belirlenmiştir. Farklı pH değerlerinin (2,4,5,6,7,8,10) fenol giderim verimine etkisini araştırmak üzere zamana bağlı olarak alınan numuneler HPLC cihazında analiz edilmiş ve fenol giderim verimleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.'te sunulmuştur.

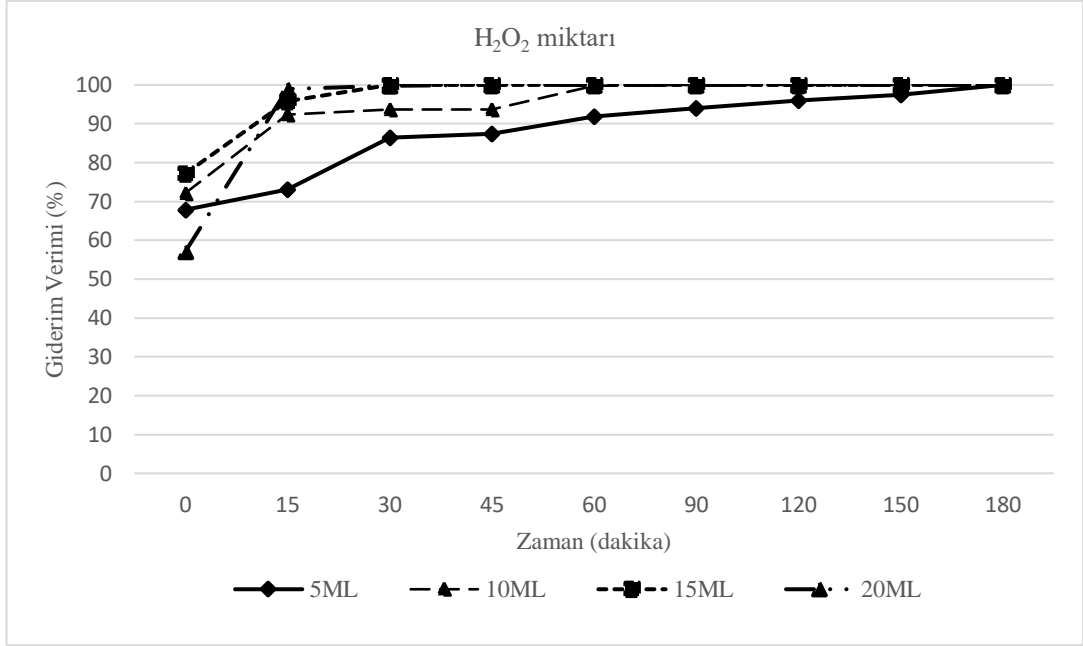


Şekil 4.3. Fenol gideriminin pH'ya göre değişimleri.

Şekil 4.3. incelendiğinde pH 2’de 300. dakikanın sonunda fenol giderimi %60, pH 4’de 60. dakika sonunda %99, pH 5’de 15. dakika sonunda %100, pH 6’da 15. dakika sonunda %100, pH 7’de 120. dakika sonunda %100, pH 8’de 300. dakika sonunda %100, pH 10’da ise 300. dakika sonunda %52’lik bir giderim gerçekleşmiştir. Optimum pH’ın belirlenmesinde önemli olan nokta mevcut atıksuyun pH’na yakın bir pH değeri belirleyerek daha az kimyasal kullanımının sağlanmasıdır. Bundan dolayı bu çalışmada en hızlı ve yüksek giderim oranına pH 5’te ulaşıldığından optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir.

4.1.2. H₂O₂’nin fenol giderimine etkisinin belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda Cu-Ti-PILC sütunlu zeolit kullanılarak H₂O₂ miktarının fenolün giderimine etkisinin araştırılmasında optimum H₂O₂ miktarı belirlenmesi için zamana bağlı olarak alınan numuneler analiz edilmiş ve fenol giderim verimleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.’de sunulmuştur.

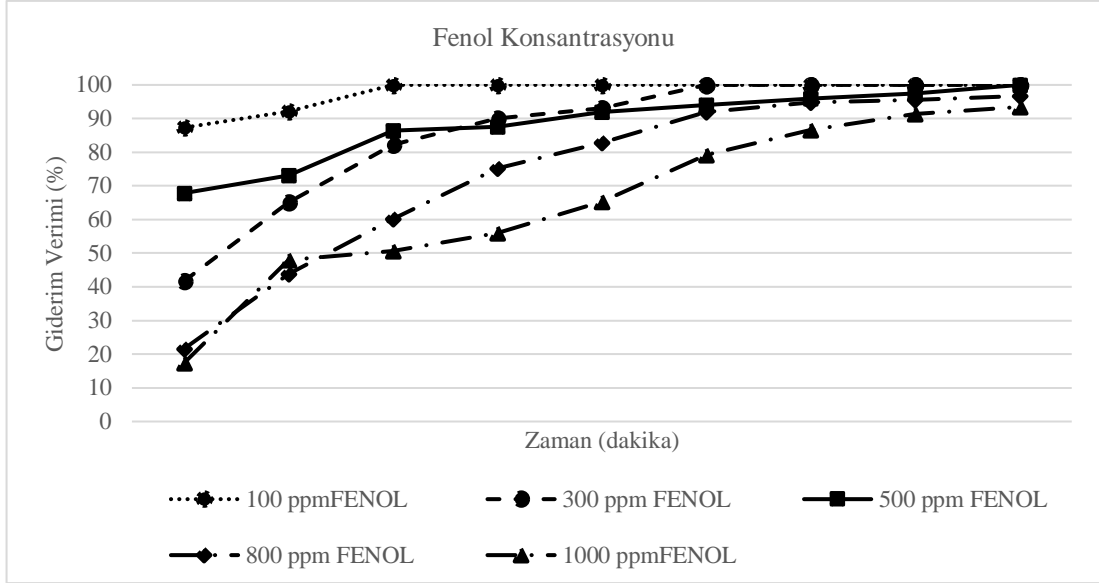


Şekil 4.4. Fenol gideriminin H₂O₂ miktarına göre değişimleri.

Şekil 4.4. incelendiğinde H₂O₂ miktarı arttıkça fenol gideriminde hızlandığı görülmüştür. Fakat fazla H₂O₂ kullanımı kimyasal madde miktarını ve aynı zamanda maliyeti arttıracığından optimum H₂O₂ miktarı 5 ml olarak belirlenmiştir.

4.1.3. Başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisinin belirlenmesi

Cu-Ti sütunlu zeolit kullanılarak fenolün giderim veriminin incelenmesi amacıyla optimum pH ve H₂O₂ miktarının belirlenmesinin ardından başlangıç fenol konsantrasyonuna bağlı olarak fenol giderim verimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.'te sunulmuştur.

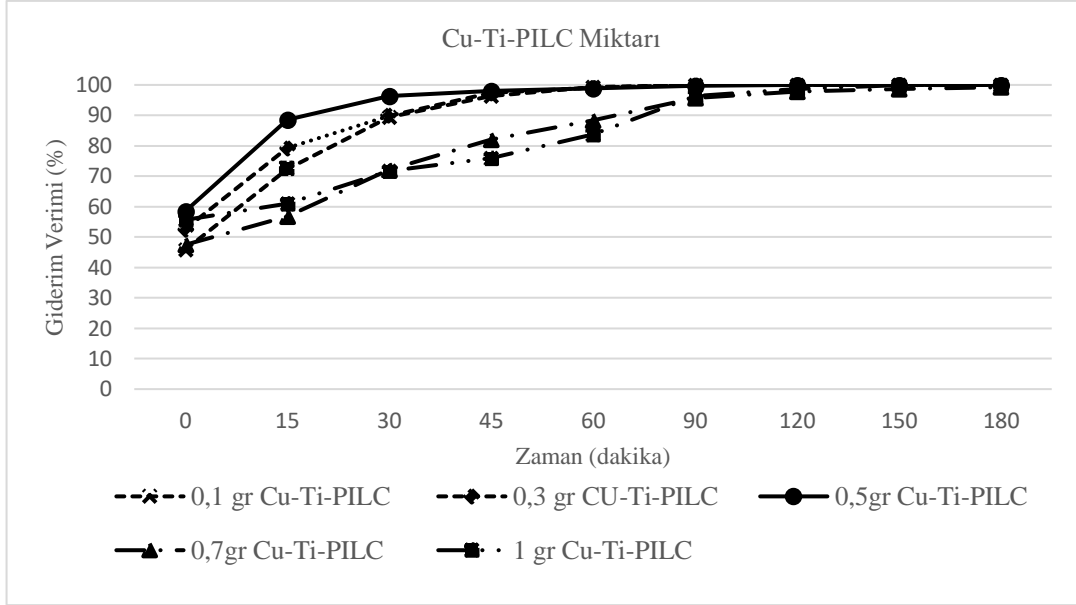


Şekil 4.5. Fenol miktarlarına bağlı olarak değişimleri.

Şekil 4.5.'te fenol konsantrasyonları incelendiğinde 100 ppm'de 30. dakika sonunda %100, 300 ppm'de 90. dakika sonunda %100, 500 ppm'de 150. dakika sonunda %97, 800 ppm ve 1000 ppm'de 300. dakika sonunda %96'lık verim elde edilmiştir. Fenol konsantrasyonu arttırdıkça giderimin için gerekli sürenin arttığı görülmüştür. Yapılan bu çalışmada optimum fenol konsantrasyonunun 500 ppm olarak belirlenmiştir.

4.1.4. Cu-Ti-PILC miktarının fenol giderimine etkisinin belirlenmesi

Cu-Ti sütunlu zeolit kullanılarak fenolün giderim veriminin incelenmesi amacıyla optimum pH, H₂O₂ ve fenol konsantrasyonlarının belirlenmesinin ardından kullanılan madde (Cu-Ti Sütunlu Zeolit) miktarının değişiminin fenol giderimine etkisi araştırılmıştır. Cu-Ti-PILC miktarının fenol giderim verimine etkisi için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4.6.'da sunulmuştur.

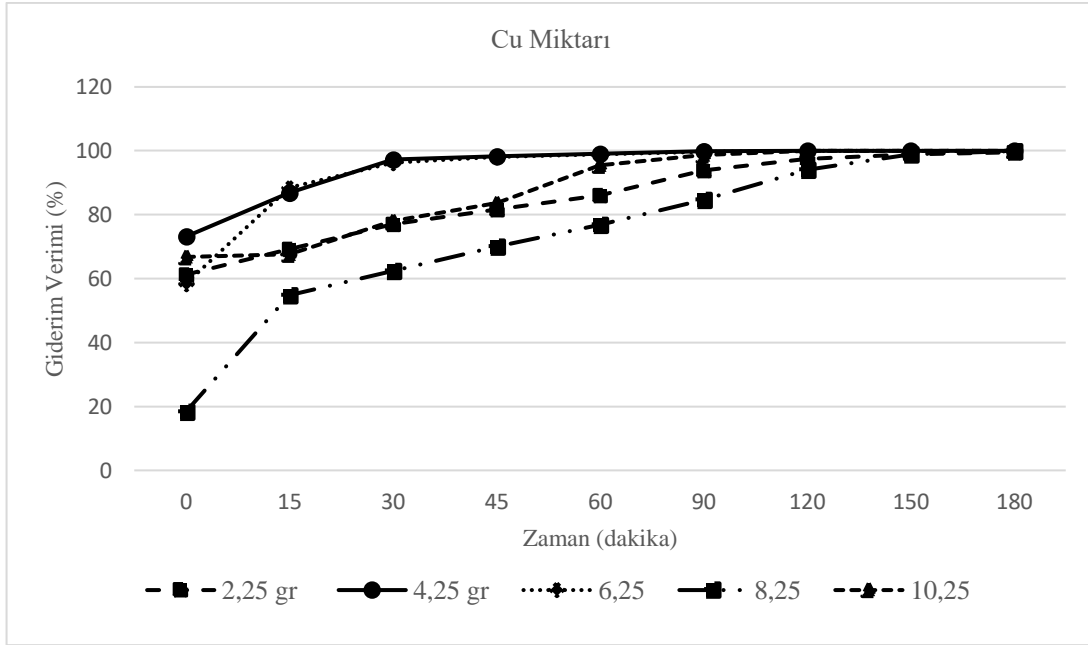


Şekil 4.6. Cu-Ti-PILC'in fenol giderimi üzerindeki değişimleri.

Şekil 4.6. incelendiğinde Cu-Ti-PILC miktarı için 0,1ve 0,3 gram'da 60. dakikada %99, 0,5 gram'da 45. dakika sonunda %98, 0,7 gram'da 120. dakika sonunda %97 ve 1 gram'da 120. dakika sonunda %98'lik verim elde edilmiştir. Bu çalışmada optimum madde miktarı (Cu-Ti-PILC) 0,5 gram olarak belirlenmiştir.

4.1.5. Cu miktarının fenol giderimine etkisinin belirlenmesi

Cu-Ti sütunlu zeolit kullanılarak fenolün giderim veriminin incelenmesi amacıyla optimum pH, H₂O₂, fenol konsantrasyonu ve Cu-Ti-PILC miktarı belirlenmiştir. Bu kısımda fenol giderimi için kullanılan Cu-Ti-PILC içeriğindeki Cu miktarının fenol giderim verimine olan etkisi zamana göre değişimi incelenmiştir. Cu miktarının fenol giderimine etkisi için elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.7.'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. CU-Ti-PILC maddesi içerisindeki Cu miktarının fenol giderimine etkisi.

Şekil 4.7. incelendiğinde Cu miktarı için 2,25 gram'da 120. dakika sonunda %97, 4,25 gram'da 30. dakika sonunda %97, 6,25 gram'da 45. dakika sonunda %98, 8,25 gram'da 150. dakika sonunda %98 ve 10,25 gram'da 60. dakika sonunda %95'lik bir verim elde edilmiştir. Bu çalışma için optimum Cu miktarı 4,25 gram olarak belirlenmiştir.

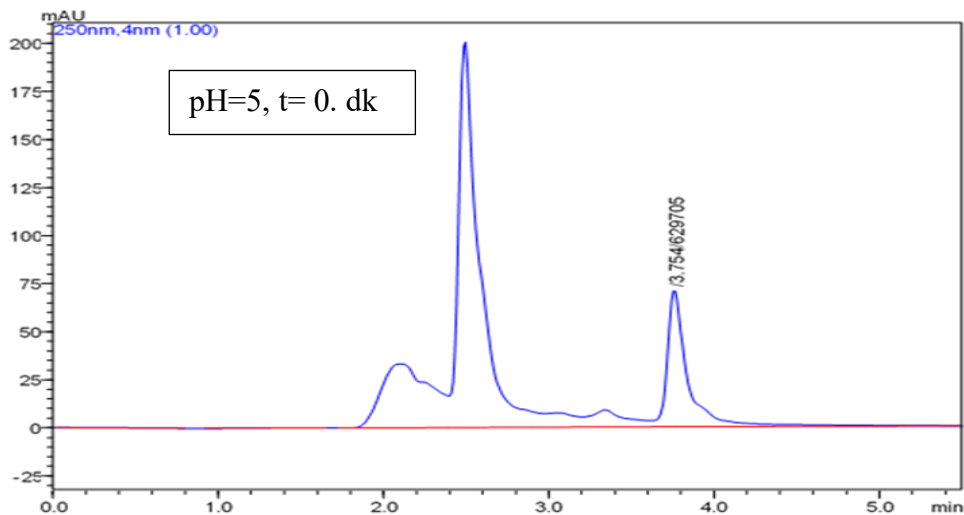
Aşağıdaki Tablo 4.1.'de yapılan çalışmalar sonucu belirlenen optimum şartlar verilmiştir.

Tablo 4.1. Cu-Ti PILC kullanarak fenol giderim verimi için optimum şartlar.

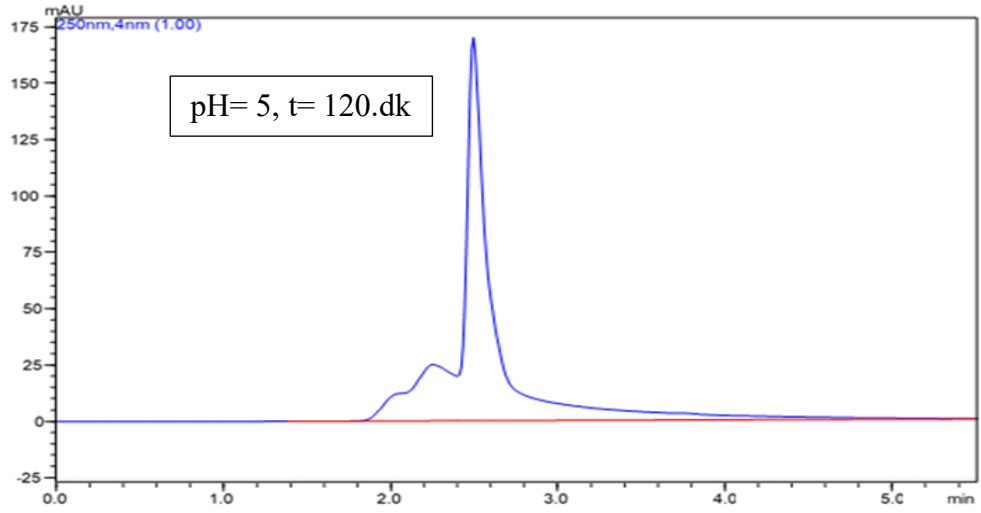
| Parametre | Birim | Optimum Şartlar |
|---------------------------------------|-------|-----------------|
| pH | - | 5 |
| H ₂ O ₂ miktarı | ml | 5 |
| Fenol konsantrasyonu | ppm | 500 |
| Cu-Ti-PILC miktarı | gr | 0,5 |
| Cu miktarı | gr | 4,25 |

4.2. Fenol Giderimi Deneylerinde Oluşan Yan Ürün Giderimlerinin İncelenmesi

Atıksulardan Cu-Ti sütunlu zeolit (Cu-Ti-PILC) kullanarak fenol giderimi çalışmalarında zamana bağlı olarak fenolün parçalanması sonucu yan ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da çalışma kapsamında oluşan yan ürünlerin miktarının zamana bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Bu çalışma kapsamında pH, H₂O₂, fenol miktarı, madde miktarı (Cu-Ti-PILC) ve Cu miktarının yan ürünlerin oluşum ve giderimi araştırılmıştır.



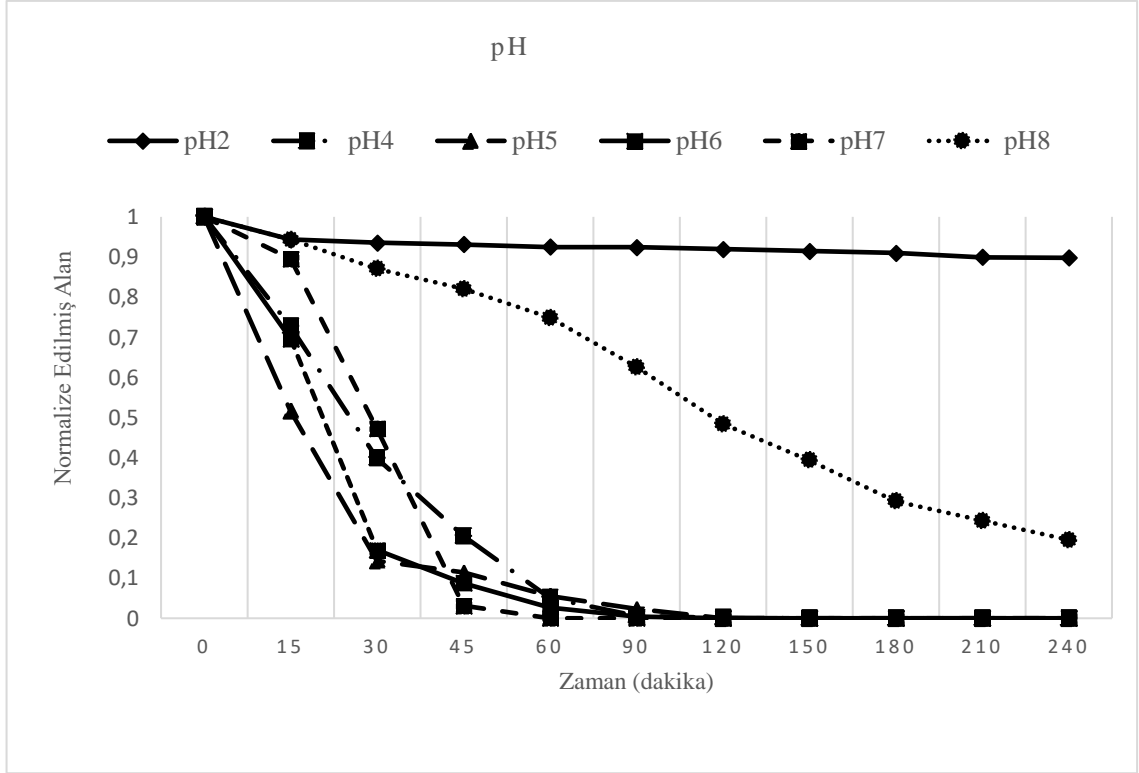
Şekil 4.8. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için HPLC yan ürün kromotogramı.



Şekil 4.9. 100 ppm fenol içeren atıksu numunesi için HPLC yan ürün kromotogramı.

4.2.1. pH'ın yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi

Bu kısımda Cu-Ti-PILC kullanılarak atıksulardan fenol giderimi çalışmaları sırasında oluşan yan ürünlerin pH'ya bağlı olarak giderimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda pH 2, pH 4, pH 5, pH 6 pH 7 pH 8'de yan ürün giderimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10.'da sunulmuştur.

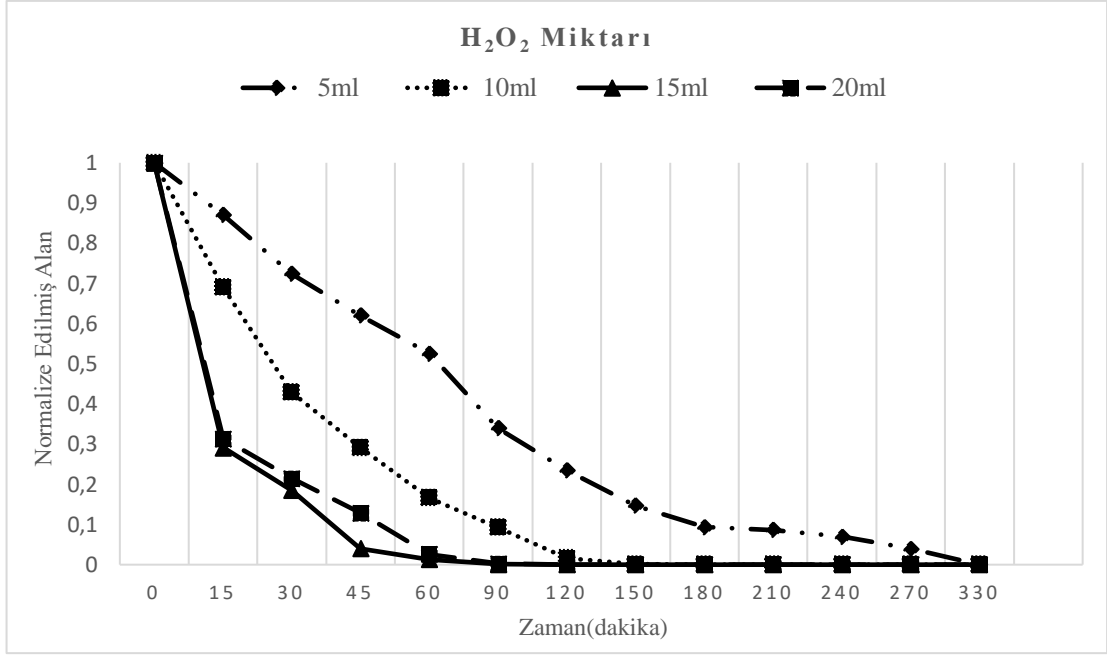


Şekil 4.10. pH'ya bağlı yan ürün giderimleri.

Şekil 4.10. incelendiğinde pH 2'de yan ürün gideriminin gerçekleşmediği görülmektedir. pH 4, pH 5, pH 6, 90. dakika sonunda, pH 7 'de 45. dakika sonunda tamamen giderim sağlanmıştır. pH 8'e baktığımızda ise 230 dakika süre sonunda tamamen giderilmediği gözlenmektedir.

4.2.2. H₂O₂ miktarının yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi

Bu kısımda Cu-Ti-PILC kullanılarak atıksulardan fenol giderimi çalışmaları sırasında oluşan yan ürünlerin H₂O₂ miktarına göre giderimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml'lik H₂O₂ miktarlarının yan ürün giderimine etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.11.'de sunulmuştur.

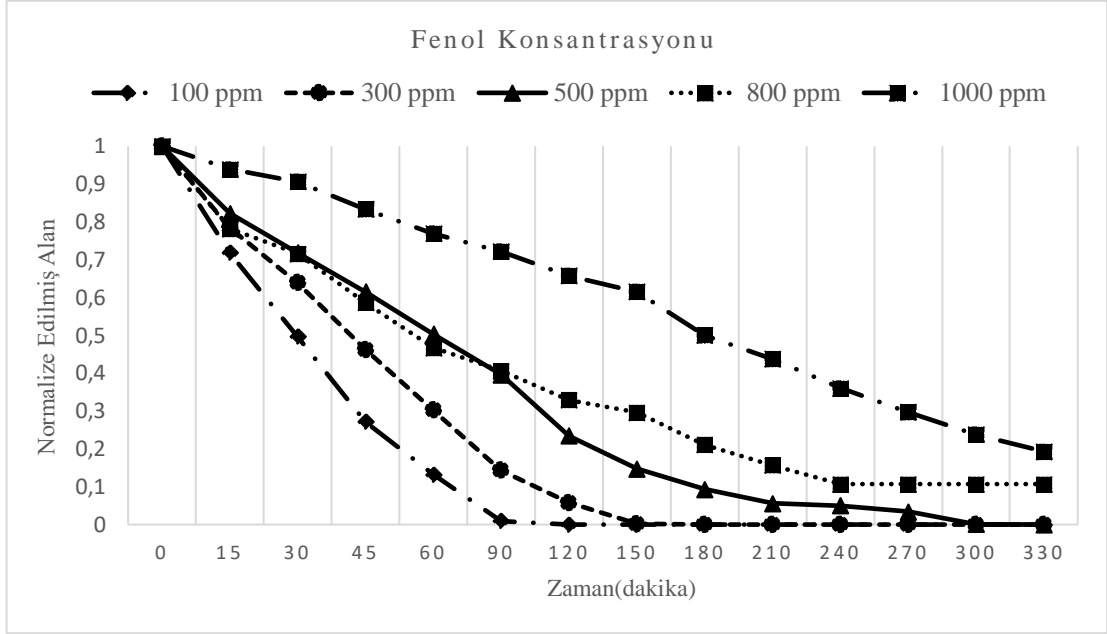


Şekil 4.11. H₂O₂ miktarına bağlı yan ürün giderimleri.

Şekil 4.11. incelendiğinde 5,15,20 ml H₂O₂ miktarında 330. dakika sonunda yan ürün giderimi gerçekleşmiştir. 10 ml H₂O₂ miktarında 120. dakika sonunda giderim gerçekleşmiştir.

4.2.3. Başlangıç fenol konsantrasyonunun yan ürün giderime etkisinin incelenmesi

Bu kısımda Cu-Ti-PILC kullanılarak atıksulardan fenol giderimi çalışmaları sırasında oluşan yan ürünlerin başlangıç fenol konsantrasyonuna bağlı olarak giderimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmada 100, 300, 500, 800, 1000 ppm fenol konsantrasyonlarında yan ürün giderimleri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.12.'de sunulmuştur.

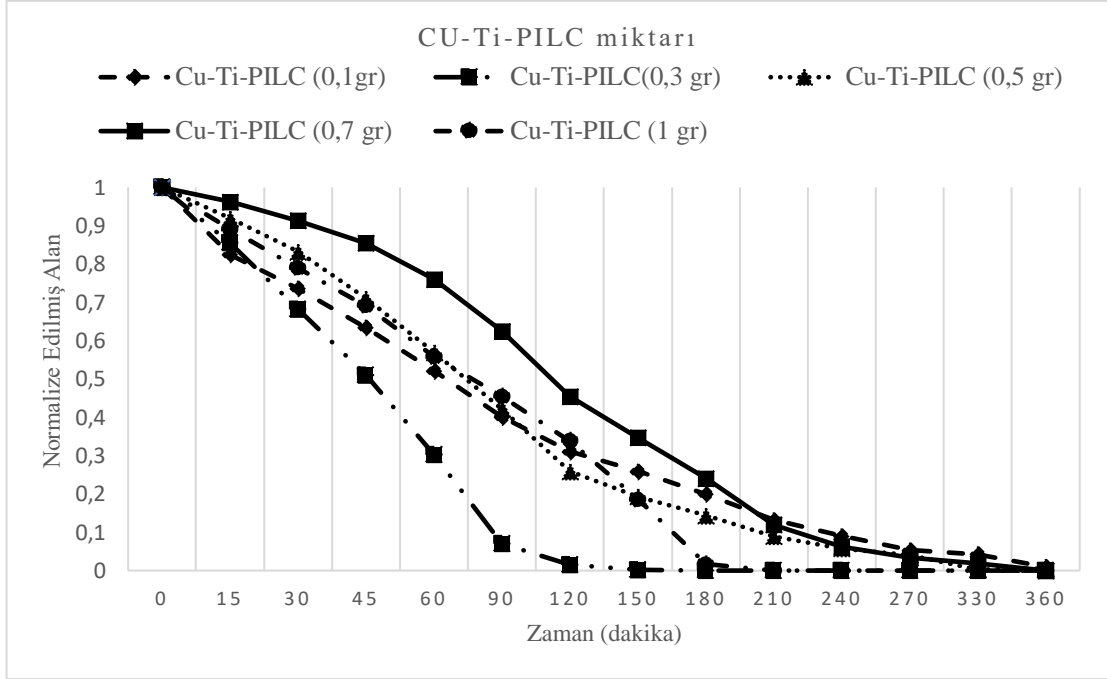


Şekil 4.12. Başlangıç fenol konsantrasyonuna bağlı yan ürün giderimleri.

Şekil 4.12. incelendiğinde 100 ppm’de 90. dakika sonunda, 300 ppm’de 500 ppm’de 300. Dakika sonunda yan ürün giderimi sağlanmıştır. 800 ve 1000 ppm’de ise 330. dakika sonunda tamamen gideriminin gerçekleşmediği gözlenmektedir.

4.2.4. Cu-Ti-PILC miktarının yan ürün giderimine etkisinin incelenmesi

Bu kısımda Cu-Ti-PILC kullanılarak atıksulardan fenol giderimi çalışmaları sırasında oluşan yan ürünlerin Cu-Ti-PILC miktarına göre giderimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmada 0,1 gram, 0,3 gram 0,5 gram, 0,7 gram ve 1 gram madde miktarları (Cu-Ti-PILC) için yan ürün giderimi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13.’te sunulmuştur.

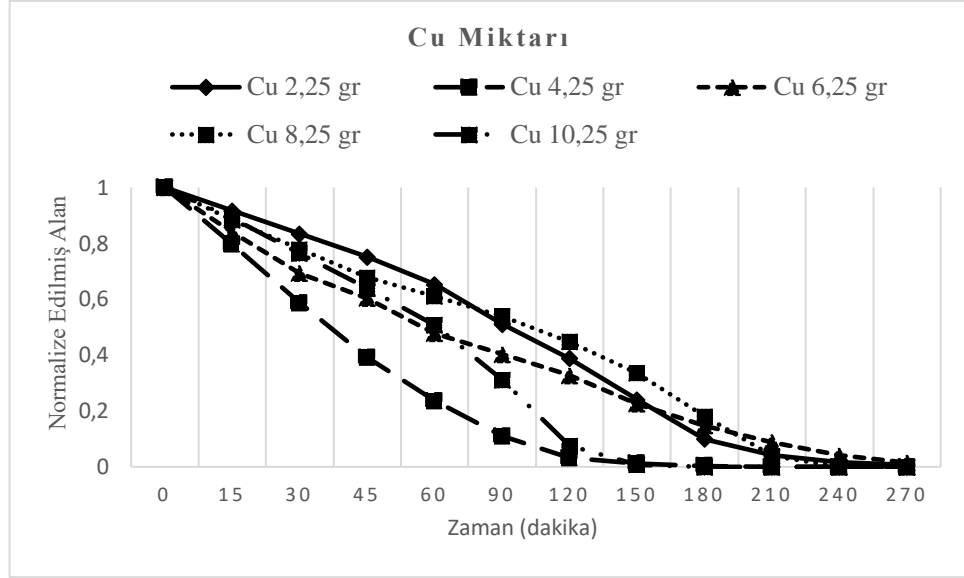


Şekil 4.13. Cu-Ti-PILC miktarına bağlı yan ürün giderimleri.

Şekil 4.13. incelendiğinde 0,1 gram'da 360. dakika sonunda 0,3gram'da 120. dakika sonunda, 0,5 gram'da 330. dakika sonunda ve 0,7 gram'da 330. dakika sonunda ve 1 gram'da ise 180. dakika sonunda yan ürün giderimi sağlanmıştır.

4.2.5. Cu miktarının yan ürün giderimi üzerinde etkisinin incelenmesi

Bu kısımda Cu-Ti-PILC kullanılarak atıksulardan fenol giderimi çalışmaları sırasında oluşan yan ürünlerin Cu miktarının bağlı olarak giderimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmada 2,25 gram, 4,25 gram, 6,25 gram, 8,25 gram ve 10,25 gram Cu miktarlarında yan ürün giderimleri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.14.'te sunulmuştur.



Şekil 4.14. Cu miktarına bağlı yan ürün giderimleri.

Şekil 4.14. incelendiğinde 2,25 gram'da 240. dakika sonunda, 4,25 gram'da 120. dakika sonunda, 6,25 gram'da 270. dakika sonunda, 8,25 gram'da 240. dakika sonunda ve 10,25 gram'da ise 150. dakika sonunda yan ürün giderimi sağlanmıştır.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Fenollerin zararlı doğası ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel zararlı etkileri nedeniyle toksik kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır. Fenoller, düşük konsantrasyonda bile organizmalar için zararlıdır ve biyolojik olarak parçalanması zordur. Bu aromatik bileşikler, petrol arıtımı, farmasötik, metal kaplama, kömür dönüşümü, plastik, tekstil ve kâğıt üretimi endüstrisi gibi birçok endüstriden çıkan atıksularda bulunmaktadır. Fenol içeren atıksuların, alıcı ortama deşarj edilmeden önce ilgili mevzuatlar gereği mutlaka arıtılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında bir ileri oksidasyon prosesi olan UV/H₂O₂ katalizörüne ilave olarak Cu-Ti sütunlu zeolit kullanılarak atıksulardan fenolün giderimi ve buna bağlı olarak oluşan yan ürün giderimi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan Cu-Ti sütunlu zeolit'e (Cu-Ti-PILC) ait Şekil 3.7.'de gösterilen SEM görüntüsü incelendiğinde agrega olduğu görülmüştür. Şekil 3.8.'de gösterilen EDS görüntüsü incelendiğinde ise Ti ve Cu piklerinin olması Ti'nin ve Cu'nun bu yapıda olduğunun kanıtıdır. Şekil 3.9.'da gösterilen XRD spektroskopik görüntüsü incelendiğinde sentezlenen maddede hem Cu ait pikler hem de TiO₂'nin anataz formuna ait pikler vardır. Bu da hazırlanan maddede TiO₂ ve Cu içerdiğini ispatlamaktadır.

Atıksulardan Cu-Ti-PILC kullanarak UV/H₂O₂ katalizörü ile fenol gideriminin incelendiği bu tez çalışması kapsamında öncelikle pH, H₂O₂ miktarı, başlangıç fenol konsantrasyonu, Cu-Ti-PILC miktarı ve Cu miktarına göre fenol giderimi için optimum şartlar belirlenmiştir. Şekil 4.3. incelendiğinde en hızlı ve yüksek giderim oranına pH 5'te ulaşıldığından optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4. incelendiğinde H₂O₂ miktarı arttıkça fenol giderimininde arttığı görülmüştür. Fakat

fazla H₂O₂ kullanımı kimyasal madde miktarını ve aynı zamanda maliyeti arttıracığından optimum H₂O₂ miktarı 5 ml olarak belirlenmiştir. Şekil 4.5.'te başlangıç fenol konsantrasyonlarının fenol giderimine etkisi incelendiğinde, başlangıç fenol konsantrasyonu arttırdıkça giderim süresinde bağlı olarak arttığı görülmüştür. Yapılan bu çalışmada optimum fenol konsantrasyonunun 500 ppm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.6. incelendiğinde kısa sürede yüksek giderim elde edilmesinden dolayı optimum madde miktarı (Cu-Ti-Sütunlu Zeolit) 0,5 gram olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7. incelendiğinde kısa sürede yüksek giderim ulaştığından dolayı optimum Cu miktarı 4,25 gram olarak belirlenmiştir.

Bu optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 15, 30, 45 dakika sonunda sırasıyla %87, %97, %98,2 fenol giderim verimleri elde edilmiştir. Bu da hazırlanan maddenin ve kullanılan yöntemin etkin ve hızlı bir şekilde atıksulardan fenol giderimi için kullanılabileceğini göstermiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sırasında ayrıca zamana bağlı olarak ortamdaki fenolün giderimi sırasında yan ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiş ve bu yan ürünlerin gideriminde tez kapsamında ayrıca incelenmiştir. Bu kapsamda oluşan yan ürünlerin ortamda giderimi için pH, H₂O₂ miktarı, başlangıç fenol konsantrasyonu, madde miktarı (Cu-Ti Sütunlu Zeolit) ve Cu miktarının etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda oluşan yan ürünlerinde belli bir süre sonunda ortamdaki giderildiği tespit edilmiştir. Çalışma bu yönü ile yeni fikirlere ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Chen, B., Wang, M., Duan, M., Ma, X., Hong, J., Xie, F., Zhang, R., and Li, X., “In search of key: Protecting human health and the ecosystem from water pollution in China”, *Journal of Cleaner Production*, 228, pp. 101–111 (2019).
- [2] Deletic, A. and Wang, H., “Water Pollution Control for Sustainable Development”, *Engineering*, 5(5), pp. 839–840 (2019).
- [3] Suzuki, H., Araki, S., and Yamamoto, H., “Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water”, *Journal of Water Process Engineering*, 7, pp. 54–60 (2015).
- [4] Sable, S. S., Shah, K. J., Chiang, P.-C., and Lo, S.-L., “Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs)”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 91, pp. 434–440 (2018).
- [5] Lai, C., He, T., Li, X., Chen, F., Yue, L., and Hou, Z., “Catalytic wet air oxidation of phenols over porous plate Cu-based catalysts”, *Applied Clay Science*, 181, p. 105253 (2019).
- [6] Lütke, S. F., Igansi, A. V., Pegoraro, L., Dotto, G. L., Pinto, L. A. A., and Cadaval, T. R. S., “Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), p. 103396 (2019).
- [7] Gao, M.-Z., Cui, Q., Wang, L.-T., Meng, Y., Yu, L., Li, Y.-Y., and Fu, Y.-J., “A green and integrated strategy for enhanced phenolic compounds extraction from mulberry (*Morus alba* L.) leaves by deep eutectic solvent”, *Microchemical Journal*, 154, p. 104598 (2020).
- [8] Pasini, D. and Nitti, A., “Free radical cyclopolymerization: A tool towards sequence control in functional polymers”, *European Polymer Journal*, 122, p. 109378 (2020).

- [9] Zhang, X., Wang, J., Dong, X.-X., and Lv, Y.-K., “Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment”, *Chemosphere*, 242, p. 125144 (2020).
- [10] Vuppala, S., Bavasso, I., Stoller, M., Di Palma, L., and Vilaridi, G., “Olive mill wastewater integrated purification through pre-treatments using coagulants and biological methods: Experimental, modelling and scale-up”, *Journal of Cleaner Production*, 236, p. 117622 (2019).
- [11] Li, S., Hua, T., Yuan, C.-S., Li, B., Zhu, X., and Li, F., “Degradation pathways, microbial community and electricity properties analysis of antibiotic sulfamethoxazole by bio-electro-Fenton system”, *Bioresource Technology*, **298**, p. 122501 (2020).
- [12] Wang, J. and Zhuan, R., “Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview”, *Science of The Total Environment*, **701**, p. 135023 (2020).
- [13] Wang, Z., Tian, S., Niu, J., Kong, W., Lin, J., Hao, X., and Guan, G., “An electrochemically switched ion exchange process with self-electrical-energy recuperation for desalination”, *Separation and Purification Technology*, **239**, p. 116521 (2020).
- [14] Liu, J., Liu, C., and Huang, A., “Co-based zeolitic imidazolate framework ZIF-9 membranes prepared on α -Al₂O₃ tubes through covalent modification for hydrogen separation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(1), pp. 703–711 (2020).
- [15] www.epa.gov., Erişim Tarihi: 15.11.2019.
- [16] www.mevzuat.gov.tr., Erişim Tarihi: 20.05.2020
- [17] Malaika, A., Morawa Eblagon, K., Soares, O. S. G. P., Pereira, M. F. R., and Figueiredo, J. L., “The impact of surface chemistry of carbon xerogels on their performance in phenol removal from wastewaters via combined adsorption-catalytic process”, *Applied Surface Science*, 511, p. 145467 (2020).
- [18] Tri, N. L. M., Thang, P. Q., Van Tan, L., Huong, P. T., Kim, J., Viet, N. M., Phuong, N. M., and Al Tahtamouni, T. M., “Removal of phenolic compounds from wastewaters by using synthesized Fe-nano zeolite”, *Journal of Water Process Engineering*, 33, p. 101070 (2020).

- [19] Vaiano, V., Matarangolo, M., Murcia, J. J., Rojas, H., Navío, J. A., and Hidalgo, M. C., “Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **225**, pp. 197–206 (2018).
- [20] Ethiraj, A. S., Uttam, P., K, V., Chong, K. F., and Ali, G. A. M., “Photocatalytic performance of a novel semiconductor nanocatalyst: Copper doped nickel oxide for phenol degradation”, *Materials Chemistry and Physics*, p. 122520 (2019).
- [21] Ger, Y., De, K., and Kullanilarak, A., “SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ”, p. 116 (n.d.).
- [22] Zhang, Z., Sun, D., Li, G., Zhang, B., Zhang, B., Qiu, S., Li, Y., and Wu, T., “Calcined products of Mg–Al layered double hydroxides/single-walled carbon nanotubes nanocomposites for expeditious removal of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **565**, pp. 143–153 (2019).
- [23] İpek, İ. Y., Kabay, N., Yüksel, M., Yapıcı, D., and Yüksel, Ü., “Application of adsorption–ultrafiltration hybrid method for removal of phenol from water by hypercrosslinked polymer adsorbents”, *Desalination*, **306**, pp. 24–28 (2012).
- [24] Yazdanbakhsh, A., Aliyari, A., Sheikhmohammadi, A., and Aghayani, E., “Application of the enhanced sono-photo-Fenton-like process in the presence of persulfate for the simultaneous removal of chromium and phenol from the aqueous solution”, *Journal of Water Process Engineering*, p. 101080 (2019).
- [25] García-Ballesteros, S., Mora, M., Vicente, R., Vercher, R. F., Sabater, C., Castillo, M. A., Amat, A. M., and Arques, A., “A new methodology to assess the performance of AOPs in complex samples: Application to the degradation of phenolic compounds by O₃ and O₃/UV-A–Vis”, *Chemosphere*, **222**, pp. 114–123 (2019).
- [26] Samaei, S. M., Gato-Trinidad, S., and Altaee, A., “The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review”, *Separation and Purification Technology*, **200**, pp. 198–220 (2018).
- [27] Ilyas, M., Ahmad, W., Khan, H., Yousaf, S., Yasir, M., and Khan, A., “Environmental and health impacts of industrial wastewater effluents in Pakistan: a review”, *Rev Environ Health*, **34**(2), pp. 171–186 (2019).

- [28] Ali, A. F., Atwa, S. M., and El-Giar, E. M., “Development of magnetic nanoparticles for fluoride and organic matter removal from drinking water”, In *Water Purification*, Elsevier, pp. 209–262 (2017).
- [29] Chowdhury, S., Khan, N., Kim, G.-H., Harris, J., Longhurst, P., and Bolan, N. S., “Zeolite for Nutrient Stripping From Farm Effluents”, In *Environmental Materials and Waste*, Elsevier, pp. 569–589 (2016).
- [30] Raza, W., Lee, J., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., and Yang, J., “Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **71**, pp. 1–18 (2019).
- [31] Sobiesiak, M., “Chemical Structure of Phenols and Its Consequence for Sorption Processes”, In *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, M. Soto-Hernández, M. Palma-Tenango, and M. del R. Garcia-Mateos, Eds., InTech (March 15, 2017).
- [32] Anku, W. W., Mamo, M. A., and Govender, P. P., “Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods”, *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications* (2017).
- [33] Saunier, A. and Blande, J. D., “The effect of elevated ozone on floral chemistry of Brassicaceae species”, *Environmental Pollution*, **255**, p. 113257 (2019).
- [34] Chen, W., Luo, Y., Ran, G., and Li, Q., “An investigation of refractory organics in membrane bioreactor effluent following the treatment of landfill leachate by the O₃/H₂O₂ and MW/PS processes”, *Waste Management*, **97**, pp. 1–9 (2019).
- [35] Göde, J. N., Hoefling Souza, D., Trevisan, V., and Skoronski, E., “Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**(5), p. 103352 (2019).
- [36] Castillo-Suárez, L. A., Lugo-Lugo, V., Linares-Hernández, I., Martínez-Miranda, V., Esparza-Soto, M., and Mier-Quiroga, M. de los Á., “Biodegradability index enhancement of landfill leachates using a Solar Galvanic-Fenton and Galvanic-Fenton system coupled to an anaerobic–aerobic bioreactor”, *Solar Energy*, **188**, pp. 989–1001 (2019).
- [37] Hassanshahi, N. and Karimi-Jashni, A., “Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **161**, pp. 683–690 (2018).

- [38] Wang, Y., Li, H., Yi, P., and Zhang, H., “Degradation of clofibric acid by UV, O₃ and UV/O₃ processes: Performance comparison and degradation pathways”, *Journal of Hazardous Materials*, 379, p. 120771 (2019).
- [39] Popiel, S., Witkiewicz, Z., and Chrzanowski, M., “Sulfur mustard destruction using ozone, UV, hydrogen peroxide and their combination”, *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2), pp. 37–43 (2008).
- [40] Yang, T., Xiong, H., Liu, F., Yang, Q., Xu, B., and Zhan, C., “Effect of UV/TiO₂ pretreatment on fouling alleviation and mechanisms of fouling development in a cross-flow filtration process using a ceramic UF membrane”, *Chemical Engineering Journal*, 358, pp. 1583–1593 (2019).
- [41] Deng, Y. and Zhao, R., “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment”, *Curr Pollution Rep*, 1(3), pp. 167–176 (2015).
- [42] Wang, J. L. and Xu, L. J., “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), pp. 251–325 (2012).
- [43] Popat, A., Nidheesh, P. V., Anantha Singh, T. S., and Suresh Kumar, M., “Mixed industrial wastewater treatment by combined electrochemical advanced oxidation and biological processes”, *Chemosphere*, 237, p. 124419 (2019).
- [44] Babu, D. S., Srivastava, V., Nidheesh, P. V., and Kumar, M. S., “Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes”, *Science of The Total Environment*, 696, p. 133961 (2019).
- [45] Ike, I. A., Karanfil, T., Cho, J., and Hur, J., “Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes – A critical review”, *Water Research*, 164, p. 114929 (2019).
- [46] “Advanced Oxidation Processes - Spartan Environmental Technologies”, <https://www.spartanwatertreatment.com/advanced-oxidation-processes.html>.
- [47] Mayyahi, A. A., “Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review”, 2(3), p. 13 (2018).
- [48] www.sswmuniversitycourse.com., Erişim Tarihi: 13.11.2019.
- [49] www.sciencedirect.com., Erişim Tarihi: 13.11.2019.

- [50] www.waterresearch.net., Erişim Tarihi: 13.11.2019.
- [51] www.sciencedirect.com., Erişim Tarihi: 14.11.2019.
- [52] Giannakis, S., “A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, pp. 309–319 (2019).
- [53] www.lenntech.com., Erişim Tarihi: 27.12.2019.
- [54] Ruales-Lonfat, C., Barona, J. F., Sienkiewicz, A., Vélez, J., Benítez, L. N., and Pulgarín, C., “Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, pp. 379–390 (2016).
- [55] Poblete, R. and Pérez, N., “Use of sawdust as pretreatment of photo-Fenton process in the depuration of landfill leachate”, *Journal of Environmental Management*, 253, p. 109697 (2020).
- [56] Ribeiro, J. P., Marques, C. C., Portugal, I., and Nunes, M. I., “AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: A real case-study”, *Energy Reports*, p. S2352484719304743 (2019).
- [57] www.epa.gov., Erişim Tarihi: 15.11.2019.
- [58] Munter, R., “ADVANCED OXIDATION PROCESSES – CURRENT STATUS AND PROSPECTS”, p. 22 (n.d.).
- [59] Haolat, J. O., George, A., Issa Suleiman, M., Berthod, M., and Wang, K., “UV-TiO₂ treatment of the cooling water of an oil refinery”, *Journal of Water Process Engineering*, 26, pp. 176–181 (2018).
- [60] Li, W. and Zeng, T., “Preparation of TiO₂ Anatase Nanocrystals by TiCl₄ Hydrolysis with Additive H₂SO₄”, *PLoS ONE*, 6(6), p. e21082 (2011).
- [61] “PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DISPERSE BLUE 56 BY Cu-Ti-PILCs AND Fe-Ti-PILCs” (n.d.).

ÖZGEÇMİŞ

Burak İLERİ, 30.05.1995'te Kandıra'da doğdu. İlk, orta eğitimini Kocaeli 'de, liseyi ise Sakarya'da tamamladı. 2013 yılında Sapanca Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2013 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2017 yılında bitirdi. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.