

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ELEKTRO-FENTON PROSESİ İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN SALİSİLİK ASİT GİDERİMİNDE
ANOT MATERYALİ OLARAK PASLANMAZ ÇELİK
(SS-316) KULLANIMI**

**Hazırlayan
İbrahim Yasin KÖKTAŞ**

**Danışman
Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

Yüksek Lisans Tezi

**Mayıs 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ELEKTRO-FENTON PROSESİ İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN SALİSİLİK ASİT GİDERİMİNDE
ANOT MATERYALİ OLARAK PASLANMAZ ÇELİK
(SS-316) KULLANIMI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
İbrahim Yasin KÖKTAŞ**

**Danışman
Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2018-8385 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Mayıs 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



İBRAHİM YASİN KÖKTAŞ

“Elektro-Fenton Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Salisilik Asit Gideriminde Anot Materyali Olarak Paslanmaz Çelik (SS-316) Kullanımı” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.




Hazırlayan

İbrahim Yasin KÖKTAŞ



Danışman

Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ



Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ danışmanlığında **İbrahim Yasin KÖKTAŞ** tarafından hazırlanan **“Elektro-Fenton Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Salisilik Asit Gideriminde Anot Materyali Olarak Paslanmaz Çelik (SS-316) Kullanımı”** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

06. / 05. / 2019

JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ

Üye : Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

Üye : Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 11/06/2019 tarih ve 2019/37-15 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



11 / 06 / 2019

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her türlü yardım ve fedakârlıklarını esirgemeyen, farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan ve bu günlere gelmemde büyük katkıları olan değerli hocalarım sayın danışmanım Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ'a, Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı 4 sorumlu danışmanı sayın Öğretim üyesi Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ'a ve Cumhuriyet Üniversitesi Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda sağladıkları katkılardan ötürü Iğdır Üniversitesi Öğretim Görevlisi sayın Öğr. Gör. Mahmut SOYLU, bölüm teknisyeni sayın Mert YİĞİT'e ve aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşlarım sayın Derya AKSU DEMİREZEN, Özünay GÜVEN, Menife AKAY, Sinem ÇEVİK'e ve çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Ezgi DEVECİ, Emine Büşra ÇOLAKOĞLU, Melek PEKDOĞAN ve Burak PEKER arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2018-8385) teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım süresince sabır göstererek, bana olan desteklerini bir an olsun eksiltmeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İbrahim Yasin KÖKTAŞ

Mayıs 2019, KAYSERİ

ELEKTRO-FENTON PROSESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN SALİSİLİK ASİT GİDERİMİNDE ANOT MATERYALİ OLARAK PASLANMAZ ÇELİK (SS-316) KULLANIMI

İbrahim Yasin KÖKTAŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2019

Danışman: Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ

ÖZET

Bu çalışmada genellikle bitkisel hormon ve kişisel bakım ürünlerinin hammaddesi olarak kullanılan önemli ilaç endüstrisi ürünlerinden birisi olan salisilik asitin elektro-Fenton yöntemi ile arıtımı araştırılmıştır. Su ve atıksuların arıtımı konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle ilaç etken maddelerinin giderimi konusunda son yıllarda dünya genelinde artan bir ilgi olduğu ve pek çok araştırmacının önemle üzerinde yoğunlaştığı bir konu olduğu anlaşılmaktadır. Elektro-Fenton (EF) yönteminin farklı türlerde pek çok kirletici için kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışmada Fenton reaksiyonlarının gerçekleştirilebilmesi için gerekli H_2O_2 'in sistem içerisinde (in-situ) üretimi için grafit ve karbon kumaş gibi karbon esaslı katot materyaller ve ayrıca düşük miktarda demir üretimi için SS316-L paslanmaz çeliğin anot olarak kullanıldığı sistem modifikasyonu tercih edilmiştir. Ayrıca pek çok anodik oksidasyon çalışmasında anot materyal olarak kullanıldığı bilinen SS316-L paslanmaz çelik oksidasyon etkisine sahip olması nedeniyle bu çalışmada salisilik asit arıtımı açısından ilave bir avantaj sağlamaktadır. Çalışma dâhilinde saf su ortamında SS316-L paslanmaz çelik ve ayrıca grafit veya karbon kumaş elektrot çiftlerinin kullanıldığı kontrol deneyleri ile ortamda *in-situ* üretilen Fe^{+2} katalizör ve H_2O_2 reaktiflerinin üretimlerinin araştırıldığı model denemelere de yer verilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre optimize edilmiş koşullarda elde edilen toplam organik karbon (TOK) ve salisilik asit giderimleri %30,5 ve %68,8 şeklindedir. Çalışma sonuçlarına göre kullanılan EF sistem modifikasyonu, salisilik asit gibi ilaç endüstrisi atıklarının arıtımında işletimi kolay, düşük maliyetli ve etkin bir arıtım alternatifi olarak önerilebilir.

Anahtar kelimeler: Elektro-Fenton, SS316-L, grafit, karbon kumaş, salisilik asit

**ELEKTRO-FENTON PROSESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN SALİSİLİK
ASİT GİDERİMİNDE ANOT MATERYALİ OLARAK PASLANMAZ ÇELİK
(SS-316) KULLANIMI**

İbrahim Yasin KÖKTAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, May 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ömür GÖKKUŞ

ABSTRACT

In this study, the treatment of salicylic acid (SA), one of the important pharmaceuticals and widely used in plant hormone and personal care products, by using electro-Fenton (EF) method was investigated. Reviewing the literatures related to water and wastewater treatment, an increasing interest is showed on the treatment of pharmaceuticals in recent decades. It is well known that the EF process has been employed to treat vast pollutants in many different species. In general, carbon-based cathode materials such as graphite and carbon fiber for *in situ* production of H₂O₂ and SS316-L stainless steel anode for low iron production are preferred in the study as an efficient system modification. SS316-L, an excellent anodic oxidation material in many anodic oxidation studies, is used as anode material in this study; it is believed that the oxidation effect of anodic oxidation can be responsible for partial removal of salicylic acid. In this study, SS316-L stainless steel and graphite or carbon cloth electrodes were employed in aqueous solutions, and some model trials were also made to investigate the in-situ production performance of Fe²⁺ and H₂O₂. According to the results, total organic carbon (TOC) and salicylic acid removals achieved in the optimized conditions are 30.5% and 60.8%, respectively. The EF system modification used in the study can be proposed as an easy, low-cost and effective treatment alternative for the treatment of pharmaceutical industry wastes such as salicylic acid.

Keywords: Electro-Fenton, SS316-L, graphite, carbon fiber, salicylic acid

İÇİNDEKİLER

ELEKTRO-FENTON PROSESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN SALİSİLİK ASİT GİDERİMİ İÇİN PASLANMAZ ÇELİK (SS-316) ANOT KULLANIMI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Mikrokirleticiler, İlaçlar ve İlaç Atıksuları	3
1.1.1. Salisilik Asit ve Çevresel Etkileri.....	5
1.1.2. Salisilik Asit Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar	7
1.2. Elektrokimya	8
1.2.1. Faraday Yasası	9
1.2.2. Elektrokimyasal Hücre Potansiyeli	10
1.3. Elektrokimyasal Arıtım	11
1.3.1. Elektrooksidasyon (EOx)	12
1.3.2. Elektroflotasyon (Ef).....	13
1.3.3. Elektrokoagülasyon (EC)	15
1.3.4. Fenton ve İlgili Prosesler	19
1.3.4.1. Fenton Prosesi (FO)(Fe ⁺² /H ₂ O ₂)	19
1.3.4.2. Elektro-Fenton Prosesi (EF)(Fe ⁺² /H ₂ O ₂).....	20

1.3.4.2.1. Elektro-Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	24
1.3.4.2.2. Elektro-Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları.....	26
1.3.4.3. Elektro-Fenton Prosesi İle Yapılan Çalışmalar	27
1.3.4.3.1. Elektro-Fenton Yöntemiyle Salisilik Asit Gideriminde Yapılan Bazı Çalışmalar	27

BÖLÜM 2

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Deneysel Çalışma.....	29
2.1.1. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Üretimi	32
2.2. Kullanılan Materyal.....	35
2.2.1. Grafit Ve Karbon Kumaş Katot Materyallerinin Özellikleri.....	36
2.3. Kullanılan Kimyasallar	40

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1. Elektrokimyasal Olarak H ₂ O ₂ Üretim Çalışmalarına Ait Sonuçlar	41
3.1.1. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Üretiminde Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	41
3.1.2. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Üretiminde pH'ın Etkisi.....	43
3.1.3. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Üretiminde Hava Debisinin Etkisi	45
3.1.4. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Üretiminde Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi.....	47
3.1.5. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Üretiminde Elektrot Türünün Etkisi.....	49
3.2. Elektro-Fenton Prosesi İle Salisilik Asit Giderimine Ait Bulgular	51
3.2.1. Anot ve Katot SS316L Kullanılarak Çözelti Ortamında Oluşan Fe ⁺² Değişimi.....	51
3.2.2. Platin Anot ve SS316L Katot Kullanılarak Çözelti Ortamında Bulunan Fe ⁺² 'nin Değişimi	52

3.2.3. Elektro-Fenton Prosesinde Elektrot Türünün Salisilik Asit Giderimine Etkisi	54
---	-----------

BÖLÜM 4

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar	56
4.2. Öneriler	58
KAYNAKÇA	59
ÖZGEÇMİŞ.....	66

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
A	Akım	(amper)
AC	Alternatif Akım	(amper)
AKM	Askıda Katı Madde	(mg/g)
BOI	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L O ₂)
C	Coulomb Sabiti	(Coulomb)
CTAB	Cetyltrimethyle Ammonium Bromide	--
DC	Doğru Akım	(amper)
EDC	Endokrin Bozucu Bileşenler	---
EC	Elektrokoagülasyon	--
Ef	Elektroflotasyon	--
EF	Elektro-Fenton	--
EOx	Elektrooksidasyon	--
EMK	Elektro Motor Kuvveti	(volt)
F	Faraday sabiti	(Faraday)
FO	Fenton Oksidasyonu	--
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L O ₂)
L	Hacim	(litre)
mg	Kütle	(miligram)
mM	Derişim	(milimolar)
SA	Salisilik Asit	--
t	Süre	(dakika)
TMAB	Tetramethyle Ammonium Bromide	--
TOK	Toplam Organik Karbon	(ppm)
λ	Dalgaboyu	(nm)
V	Potansiyel Fark	(volt)

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Anotta ve Katotta meydana gelen reaksiyonlar	18
Tablo 1.2. Elektrokimyasal Fenton Reaksiyon Tipleri.	23
Tablo 2.1. Grafit katot materyale ait teknik özellikler.	36
Tablo 2.2. Karbon kumaş katot materyale ait teknik özellikler.	37



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	EC ünitesinde meydana gelen reaksiyonlar	17
Şekil 1.2.	Elektro-Fenton yöntemiyle OH• radikallerinin üretim şeması.....	21
Şekil 2.1.	EF denemeleri için plexiglass malzemeden yapılan reaktör	30
Şekil 2.2.	EF deneylerinde kullanılan SS316-L çelik anot materyal.....	31
Şekil 2.3.	Elektro-Fenton prosesi deney düzeneği	32
Şekil 2.4.	H ₂ O ₂ üretim deneylerinde kullanılan grafit plakalı deney düzeneği.....	33
Şekil 2.5.	H ₂ O ₂ üretim deneylerinde kullanılan karbon kumaş plakalı deney düzeneği	34
Şekil 2.6.	H ₂ O ₂ üretim çalışmalarında başlangıç ve son durumdaki değişim	34
Şekil 2.7.	Elektrokimyasal H ₂ O ₂ Üretimi Çalışmalarında Kullanılan Grafit Katot Materyalin Görünümü.	35
Şekil 2.8.	SA için Maks. Absorbans veren dalgaboyunun belirlenmesi.	36
Şekil 2.9.	Grafite ait 1 µm ve 100 µm uzaklık birimlerinde SEM görüntüleri.	38
Şekil 2.10.	Karbon kumaşa ait 1 µm ve 100 µm uzaklık birimlerinde SEM görüntüleri.	39
Şekil 3.1.	Grafit plaka ile farklı akım değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	42
Şekil 3.2.	Karbon kumaş plaka ile farklı akım değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	42
Şekil 3.3.	Grafit plaka ile farklı pH değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	44
Şekil 3.4.	Karbon kumaş plaka ile farklı pH değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	44
Şekil 3.5.	Grafit plaka ile farklı saf O ₂ debi değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	46
Şekil 3.6.	Karbon kumaş plaka ile farklı saf O ₂ debi değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	46
Şekil 3.7.	Grafit plaka ile farklı destek elektrolit kons. değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	48

Şekil 3.8. Karbon kumaş plaka ile farklı destek elektrolit kons. değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	48
Şekil 3.9. Grafit ve karbon kumaş plaka ile optimum parametre değerlerinde H ₂ O ₂ üretiminin araştırılması	50
Şekil 3.10. Farklı Akım değerlerinde SS316-L anotun çözelti ortamına verdiği Fe ⁺² miktarları	52
Şekil 3.11. Oksidasyon ile farklı derişimlerde reaktöre verilen Fe ⁺² değişimi	53
Şekil 3.12. Platin anot ve SS316-L katot kullanılarak oksidasyon sonrası çözelti ortamında bulunan Fe ⁺² 'nin değişimi.....	53
Şekil 3.13. Salisilik Asit Giderimi Üzerine Farklı Elektrot Türlerinin Kullanımının Etkisinin Araştırılması	54
Şekil 3.14. EF prosesinde farklı elektrot türlerinin Salisilik Asit TOK giderim etkisinin araştırılması	55
Şekil 4.1. EF prosesi ile Salisilik Asit gideriminde farklı elektrot türlerinin etkisi	56
Şekil 4.2. EF prosesi ile Salisilik Asit gideriminde farklı elektrot türlerinin TOK verimlerinin karşılaştırılması.....	57
Şekil 4.3. Salisilik Asit kalibrasyon grafiği (λ : 297 nm)	57

GİRİŞ

Son günlerde özellikle endüstri alanlarındaki ham madde sarfiyatındaki artış, artan kent nüfusu, sağlıklı yaşam için gereken asgari koşulların yerinde/zamanında uygulamaması gibi etmenlere bağlı olarak sağlıklı ve kirlenmiş çevre koşullarının oluşması hızlanmıştır. Antropojenik faaliyetlerin hızla artışı paralelinde ürettiğimiz atıklar nedeniyle toprak, yeraltı suyu ve kullandığımız su ile de akarsular, göller ve denizler sorumsuzca kirletilmiştir. Bu kirletme süreçlerinde özellikle gelişmekte olan ülkelerin endüstriyel alanlarının payı oldukça fazladır.

Günümüz dünyasında, endüstrileşmiş ülkeler toplamda dünya nüfusunun yaklaşık %23'ü ile kaynakların %78'lik kısmını kullanmakta ve atıkların neredeyse %82 gibi ağırlıklı kısmını üretmektedir [1,2]. Sözü edilen endüstrileşmiş ülkelerin bu konudaki tutumu başka bir deyişle kontrolsüz yönetim, canlılar için gerekli yaşam faaliyetlerini sürdürmelerine engel teşkil etmekte ve böylece bütün dünya bu yönetimlerce kirletilmiş kaynakları kullanma mecburiyeti ile karşı karşıya bırakılmaktadır.

Bilimsel olarak günümüze dek suların tasfiyesini hedef alan birçok çalışma zaman içerisinde evsel ve endüstriyel ana başlığı altında çeşitli kirleticilerin bertarafını ele almıştır. Geçmişte giderimi sağlanan birçok konvansiyonel kirleticiler ise günümüzde yerini, insan etmenlerinin ve sanayileşmenin yol açtığı tıbbi atıklar, ağır metaller, ilaç etken maddeleri, yüzey aktif maddeler, mikro kirleticiler gibi daha kompleks kirleticilere bırakmıştır.

Son yıllarda çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalinin (OH•) oluşmasına dayanan ileri oksidasyon teknikleri dirençli, toksik ve tehlikeli organik/inorganik atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidroksil radikali oluşumuna dayanan prosesler arasında ozonlama, Fenton, perokson (O_3 ve H_2O_2), O_3 , H_2O_2 ya da TiO_2 ve ZnO gibi katalistlerle Ultraviyole (UV)'nin kombinasyonunu sayabiliriz [3-7].

İleri oksidasyon prosesleri arasında uygulama kolaylığı, maliyet ve renkli atıksularda başarılı olarak uygulanabilirliği açısından Fenton prosesi dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada günümüzde sıkça kullanılan ilaç etken maddelerinden olan salisilik asit ile hazırlanmış sentetik atıksu örneklerinde, Elektro-Fenton oksidasyonu prosesi yardımı ile salisilik asit giderimi üzerinde durulmuştur. Denemelerde ilk olarak karbon kumaş ve grafit elektrotlar yardımı ile Elektro-Fenton prosesinin en önemli girdisi olan H_2O_2 üretimi üzerinde durulmuş, daha sonra genel olarak Elektro-Fenton proses etkinliği bakımından farklı pH, akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektrot türü gibi değişkenlerin proses verimine etkileri farklı elektrot çifti alternatifleri ile değerlendirilmiştir. Literatürde bu konu ile (SS316-L ve platinin grafit ve karbon kumaş kombinasyonları) ilgili çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bu anlamda gerçekleştirilen tez çalışmasının ilgili çalışma alanına ve literatüre önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Mikrokirleticiler, İlaçlar ve İlaç Atıksuları

İlaç, hastalıkları tedavi edici veya koruyucu özelliklere sahip kimyasal madde ve bileşikler olarak ifade edilen geniş bir tanımlamadır. Organik işlevleri düzeltmek ve değiştirmek ya da tıbbi tanı ve diyet amacıyla verilen tüm maddeler de genel olarak ilaç tanımlaması içerisinde yer almaktadır [8].

İlaç etken maddeleri ve ilaç kalıntı maddelerinin son yıllarda dünya çerçevesinde araştırılması hızla önem kazanmıştır. İlaç aktif maddeleri vücuda girdikten sonra hedef noktaya ulaşabilmesi için midenin asidik pH'ı ve enzimlere karşı dayanıklı olarak üretilmektedirler. Bu sebeple ilaç etken/kalıntı maddeleri biyolojik sindirime uğramadan karasal ve sucul ortam ekosistemlerine katılarak olumsuz bazı etkilere neden olmaktadır. Sürekli ve tekrarlı olarak çevreye salınan ilaç kalıntı maddeleri önemli ve ciddi bir çevre kirliliği sorunu yaratarak karşımıza çıkmaktadır. İlaç etken/kalıntı maddelerinin kalıcı etkide olduğu düşünüldüğünde, tamamıyla parçalanamaması ya da giderilememesi sebebiyle yerine sürekli yeni ilaç etken/kalıntı maddeleri gelerek karasal ve sucul ortam ekosistemlerinde birikime neden olmaktadır. Bilinçsiz ve aşırı ilaç tüketim miktarı bu birikimin artmasında oldukça önemlidir. Avrupa Birliği ülkelerinde ağrı kesici ve antienflamatuvar ilaçlar, kontraseptivler (gebelik önleyici ilaçlar), antibiyotikler, beta-blokerler, nöroaktif bileşikler ve daha başka birçok ilaç insanlar yaklaşık 3000'den fazla farklı ilaç türünden bazılarıdır. Bunlar arasında da antibiyotikler ve antienflamatuvar ilaçlar sayılabilir. Avrupa Birliği'nde çok sık kullanılan ilaçların miktarı senede yüzlerce ton seviyesindedir [9].

Ülkemizde en çok kullanılan ilaçlar sistemik antiinfektiflerdir. Bu ilaçların başında antibiyotikler, antieflamatuvar ve antidiyabetik ilaçlar gelmektedir. Ülkemizde kullanım miktarının fazlalığı, bilinçsiz olarak aşırı kullanım ve reçetesiz ilaç satımına bağlı olarak ilaç kalıntı maddelerinin de özellikle alıcı ortamlarda olumsuz etkide bulunması kaçınılmazdır. Son yıllarda bilinçsiz tüketim ve reçetesiz ilaç kullanımını engellemek için ülkemizde önemli yeni yaptırımlar uygulanmaya başlanmıştır [9].

Endokrin-üreme sistemini farklı şekillerde bozan kimyasallar (Endocrine-Disrupting Compound EDC), tıbbi ilaçlar ve kozmetik/bakım ürünleri (PPCP), hormonal olarak aktif maddeler (Hormonally Active Agent, HAA) ve antibiyotikler genel olarak mikrokirleticiler olarak adlandırılmaktadır [9].

Bilimsel çalışmalar göstermiştir ki sucul ortamda bulunan bazı mikrokirleticiler biyolojik organizmaların stabil hormonal fonksiyonlarını engelleyerek endokrin sistemlerini bozmaktadır. Son yıllarda gelişmiş ülkelerde daha hassas ve düşük konsantrasyonları analiz edebilen bilimsel metotların ve analitik ölçüm yöntemlerinin gelişmesiyle, daha önce ölçülmemiş, mevzuatlarda henüz görülmemiş ve tespit edilememiş doğal ve içme suyu kaynaklarındaki mikrokirleticiler daha güncel duruma getirilmiştir [9].

Kimyasallar en çok sucul ortamları etkilemektedirler. Bu kimyasallardan mikrokirletici sınıfına giren EDC, PPCP ve HAA'lar, evsel ve endüstriyel atıksulara karışmakta olup günümüzde bir hayli yaygın ve aktif olarak kullanılan konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderimi sağlanamayarak alıcı ortamlara deşarj edilmekte olup yeraltı ve yüzeysel sularında, içme suyu kaynaklarında ve hatta beslenme zincirlerine kadar ulaşarak biyolojik birikime neden olmaktadır. Bu kompleks bileşikler inhibe edici özelliğe sahiptirler. Bu nedenle ileri biyolojik arıtım tesislerinde mikroorganizmalar tarafından arıtılmamakta ve metabolitleri oluşmaktadır. Bazı mikrokirletici türleri biyolojik arıttaki aktif çamura geçerek giderilmiş algısı vermektedir. Ancak durum öyle değildir aktif çamurda bulunan mikrokirletici halen tehlike arz etmektedir. Bu durum bu zararlı kimyasalların kararlı ve kalıcı yapıda olmaları sebebiyle bozunmalarını zorlaştırır ve doğada yıllarca değişik formlarda kalmalarını sağlamaktadır [10].

Artan dünya nüfusu ile birlikte ilaç tüketiminin de buna paralel olarak artmasıyla ilaç endüstrisi atıksularındaki mikrokirletici seviyesi de artmıştır. Bilimsel çevreler fazla miktarda mikrokirletici içeren bu atıksular alıcı ortama deşarj edilmeden önce bir ön arıtıma tabi tutulmasının gerekli olduğunu belirtmektedir. Günümüzdeki arıtım teknoloji sistemleri mikrokirleticilerin gideriminde çoğunlukla membran ya da elektrokimyasal esaslı ileri oksidasyon prosesleri olarak karşımıza çıkmaktadır [11].

1.1.1. Salisilik Asit ve Çevresel Etkileri

Salisilik asit (SA) yüzlerce yıl önce eski Romalılar ve Amerikan yerlileri tarafından birbirlerinden bağımsız olarak keşfedilmiştir. Araştırmacılar söğüt ağacının ve yapraklarının ağrılara ateşe iyi geldiğini keşfetmiş ve söğüt ağacının kabuk ve yapraklarını ateş düşürücü ve ağrı kesici olarak kullanmışlardır [12]. SA ilk defa 1928 yılında Raffaele Piria isimli bir araştırmacı tarafından laboratuvarında izole edilmiştir [13].

SA, bitkilerde birçok metabolik ve fizyolojik cevabı oluşturan ve dolayısıyla bitki büyüme ve gelişmesini etkileyen içsel bir bitki büyüme düzenleyicisidir [14]. SA, lokal patojen saldırısına karşı bitki savunma cevaplarında (hipersensitif cevap) ve sistemik kazanılmış dirençte önemli rol oynamaktadır [15]. SA stres koşulları altında büyüme, gelişme ve savunma cevaplarında önemli bir rol oynayan bitki sinyal molekülüdür [16]. Bitkilerde hastalık direncini sağlayabilen SA, birçok stres durumuna karşı bitki cevaplarını da düzenleyebilmektedir [17].

Aspirin yapımında kullanılan salisilik asit, ilaç sanayinde, kozmetik ürünlerde ve parfümeri alanında kullanılan bir maddedir. Bu asidin metalik tuzları salisilat olarak tanımlanır. Bunlar önemli kimyasallardır. Sodyum salisilat tıp alanında, ağrı kesici, romatizma tedavisi, antiseptik olarak kullanılmakta, sanayi sektöründe boya üretimi ve koruyucu olarak kullanılmaktadır. Keklik üzümü içinde fazla miktarda bulunan metil salisilat, ilaç ve tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Fenil salisilat ise, güneş yağı kremlerinin yapımında ve bağırsakta çözünen ilaçların üretiminde kullanılmaktadır.

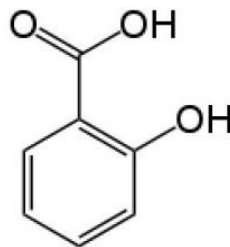
Uyuşturucu etkisi taşıyan bu ilaç dünya çapında insani ve veteriner amaçlı tonlarca tüketilmektedir. Üstelik salisilik asit biyolojik bozunma sonrası üstüne elektron çeken

karbon grubuna dahil değildir. Böylece tedavi sonrasında ilaçlar arıtma süresince giderilemediğinde çevresel etkisi önemli olacaktır. Yer altı ve yüzey sularına hatta içme sularına karışarak hayvanlar ve insanlar üzerinde sağlık açısından olumsuz etkileri olacaktır. Bu sebeple olumsuz etkilerini gidermek amaçlı bazı yöntemler ve teknik süreçler geliştirilmiştir [18].

SA zeytinyağı damıtma endüstrisi, kimya ve ilaç endüstrisinde de kullanıldığından endüstriyel bir atık olarak da nitelendirilmektedir. Büyük miktarda SA tüketimi doğada büyük toksik etki demektir. İnsanlar üzerinde baş ağrısı, bulantı yapabilmekte karaciğer ve böbrekleri etkileyebilmektedir. Bu nedenle atıksulardan SA giderimi çevre mühendisliği uygulamaları açısından önemlidir.

1.1.1.2. Salisilik Asitin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Salisilik asit, genellikle bir hidroksil grubu ya da onun fonksiyonel türevini taşıyan, aromatik bir halkaya sahip bitki fenoliklerindedir. Salisilik asit, söğüt ağacının bilimsel ismi olan “*Salix*”ten türetilmiştir. Amerikalılar ve Eski Yunanlılar, söğüt ağaçları yapraklarının ve kabuklarının bir ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanıldığını biliyorlardı. Laboratuvarda ilk kez 1928 yılında Raffaele Piria isimli bir araştırmacı tarafından izole edilen asetil salisilik asit (ASA), ticari olarak aspirin denilen ve insanlar tarafından en iyi bilinen ve kullanılan antistres bileşiklerden biridir. Kimyasal formülü $C_7H_6O_3$ olan Salisilik asit, renksiz kristal yapıda bir organik asit olup açık formülü **Şekil 1.1’de** verilmektedir [13].



Şekil 1.1 Salisilik asit’in açık kimyasal formülü [13].

Salisilik Asitin Özellikleri: [13]

Molekül Formülü: $C_7H_6O_3$

Mol Kütleli: 138,12 g/mol

Şekil: Kristal

Renk: Beyaz (Renksiz)

Yoğunluk (20 °C): 1.44 g/cm³

Erime Noktası: 159,0 °C

Kaynama Noktası: 211°C (20 mm-Hg basınçta)

Çözünürlük (Suda 20 °C): 0,2 g/100 ml

Zehirli Bozunma Ürünleri: Bozunma amaçlı ısıtılırsa fenol ve CO oluşabilir.

1.1.2. Salisilik Asit Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

Essandoh ve diğer araştırmacıların 2015 yılında yaptıkları çalışmada, çam odunun prolizi ile elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltilerden adsorbsiyon çalışması yürütmüşlerdir. Araştırmacılar çalışmada; pH 2-10, adsorbent miktarını 25-100 mg/L ve sıcaklığı 298-318 °K aralığında değiştirerek uygulamışlardır. SA için adsorbsiyon kapasitesini Langmuir izotermi kullanılarak 22,70 mg/g olarak hesaplamışlardır. Çalışmada SA giderme verimi ise %93 olarak rapor edilmiştir [19].

Fu ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan bir başka çalışmada ise modifiye edilmiş ticari reçine kullanarak, SA giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada araştırmacılar adsorbsiyon kapasitesini 198,2 mg/g olarak elde etmişlerdir. Bir başka modifiye edilmiş adsorbent çalışması ise 2015 yılında Meng ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup, araştırmacılar amonyum tuzu kullanarak Na-montmorolitin adsorbsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmada iki türlü amonyum tuzu ile modifikasyon yapılmış ve modifikasyon sonucu SA adsorlama kapasiteleri cetyltrimethyle ammonium bromide (CTAB-Mont) ve tetramethyle ammonium bromide (TMAB-Mont) için sırasıyla 202,1 mg/g ve 10,2 mg/g olarak tayin edilmiştir [20].

Kouki ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden salisilik asit gideriminde düz-destekli sıvı zar (membran) organik yapıda bir tabaka kullanarak etki eden faktörleri ele almışlardır. Aliquat® 336 kullanılarak yapılan çalışmada sistem 9 gün devamlı çalıştırılarak %50 civarında verim elde edilmiştir. %10'luk Aliquat® 336 kullanımı ile %90 verim gözlemlenmiştir. Bu çalışmada SA giderimini etkileyen en önemli operasyonel değişiklikler; Aliquat® 336 konsantrasyonu, başlangıçtaki SA konsantrasyonu, viskozite, polimerik destek türü, membran stabilitesi sıyırma ve pH

olarak belirlenmiştir. Çalışmada sonuç olarak yüksek SA gideriminde Aliquat® kullanılabilirliği belirtilmiştir [21].

1.2. Elektrokimya

Elektrokimya, elektrik enerjisinin doğrudan kullanıldığı redoks reaksiyonlarını içine alan bir bilim dalıdır. Elektrik akımının kimyasal reaksiyonlarla ilişkisini açıklamak bu bilim dalının ana amaçları arasında yer alır. Her elektrokimyasal reaksiyon bir redoks reaksiyonudur: bu reaksiyon sırasında ya elektrik üretilir ya da elektrik kullanılır. Bilindiği üzere redoks reaksiyonları yükseltgenme ve indirgenme adıyla bilinen iki yarı reaksiyondan ibarettir. Sözü edilen redoks reaksiyonda kullanılacak ana girdi elektrik akımıdır. Elektrik akımı ise bir metalik iletkenle eşlik eden bir elektrolit iletken yardımı ile elde edilir. Bu konudaki önemli bir diğer ifade ise elektrokimyasal pillerdir. Elektrokimyasal pil, elektrik akımı üreten ya da üretilen akım yardımıyla kimyasal bir prosesin gerçekleştiği sistemlerin genel adıdır [22].

Bir pilde akımın geçişini sağlayan kısım elektrolit kısım olarak adlandırılır. Elektrik akımının oluşmasına olanak sağlayan ve çözeltiliye batırılmış halde bulunan kısım ise elektrotları ifade eder. Elektrotlar metal ya da grafit malzemedir yapılmış olabilirler. Tüm bu bilgilere ek olarak, bir de bu elektrotlara verilen özel isimler vardır. Bu adlandırmalar; yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrot olan anot, indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrot olan katottur. Kullanılan bu elektrotlar inert maddelerden yapılmış ise anottan kopan parçalar katot üzerinde birikecektir [22].

İstemli redoks reaksiyonlarında, reaksiyonlar yazıldığı şekilde ürünler vermek üzere yürümektedir. Eğer bu istemli redoks reaksiyonlarının elektrokimyasal hücre olarak nitelendirdiğimiz uygun düzeneklerde yürümeleri sağlanırsa, sahip oldukları kimyasal enerjinin bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür. İstemsiz bir redoks reaksiyonunun bir elektrokimyasal hücrede yazıldığı şekilde yürümesi, ancak reaksiyona bir dış kaynaktan elektrik enerjisi verilerek mümkün olmaktadır. İstemsiz redoks reaksiyonlarının dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülmesi olayına "Elektroliz" denir [23].

1.2.1. Faraday Yasası

M. Faraday 1833 yılında gerçekleştirdiği ve elektrokimyasal reaksiyonları açıklamayı amaçladığı çalışmalarında, hücreden geçen elektrik miktarıyla kimyasal değişim arasında nicel bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Faraday'ın iddiası elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütlelerinin devreden geçen yük miktarıyla doğru orantılı olduğu ve devreden geçen aynı miktarda elektrik yüküne karşı farklı maddelerin aynı eşdeğer kütlelerinin açığa çıktığı yönündedir. Buradan hareketle bir elektrokimyasal hücrede elektrik yükünü taşıyan elektronları bir reaksiyondaki girenler veya ürünler gibi düşünüp hesaplamalar yapılabilir [24,25]. Sözü edilen çıkarımlarına dair Faraday'ın tespitleri, elektroliz yasaları olarak adlandırılır ve aşağıdaki gibi özetlenebilir [26].

- **Faraday'ın 1. Elektroliz Kanunu**

Bir elektroliz devresinde açığa çıkan madde miktarı, devreden geçen elektrik yük miktarı ile doğru orantılıdır.

$$m = Q \cdot \frac{A}{96500 \cdot n}$$

m : Elektrotlarda değişen madde miktarı

Q : Elektrik yük miktarı

A : Elementin kütlesi

n : Alınan veya verilen elektron sayısı

- **Faraday'ın 2. Elektroliz Kanunu**

Aynı miktar elektrik yükü farklı elektrolitlerden geçirilirse, elektrotlarda değişen madde miktarları, bu maddelerin eşdeğer kütleleriyle doğru orantılıdır. Buna göre devreden 1 faradaylık elektrik miktarı geçerse, elektrotlarda 1 eşdeğer – gram madde açığa çıkar.

$$Q = I \cdot t$$

Q : Yük miktarı (Coulomb)

I : Akım şiddeti (Amper)

t : zaman (saniye)

Elektrik yükünün birimi Coulomb (C) olup, “1.0 C, 1.0 amperlik (A) bir akımın saniyede taşıdığı elektrik yükü” olarak tanımlanır. Elektrik katılarda elektronlar tarafından iletiildiğinden 1.0 mol elektronun taşıdığı yük 96485 C'dur ve bu miktarlar elektrik yükü “1.0 Faraday (F)” olarak bilinmektedir [25, 27].

1.2.2. Elektrokimyasal Hücre Potansiyeli

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektronların bir dış iletken varlığında elektrotlar arası hareketi ile açıklanır. Bu hareketin temel sebebi anot ve katot adı verilen iki elektrot arasındaki gerilim farkıdır. Bu fark sayesinde katottan daha yüksek negatif gerilime sahip olan anot, elektron akışının başlangıç noktasını oluşturur. Başka bir deyişle elektronlar, anottan katota doğru akar [23].

Bir kimyasal hücre, iki yarı hücreden oluşur ve bu iki yarı hücre arasındaki potansiyel farka “elektro motor kuvveti (EMK)” veya “elektrokimyasal hücre potansiyeli” adı verilir. EMK'nın birimi volt olup, değeri sıcaklık ve reaksiyona giren bileşenlerin derişimi ile değışir. Bunun yanında EMK'nın değeri elektrolit hacminden ve elektrotların boyutlarından bağımsızdır [23]. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına ait EMK'lar, hücreyi oluşturan yarı-reaksiyonların elektrot gerilimleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Kendiliğinden bir redoks reaksiyonun standart EMK'sı daima pozitif işaretli olur ($E^\circ > 0$). Bir reaksiyonun standart EMK'sının negatif bir değerde olması ($E^\circ < 0$) ise reaksiyonun bu koşullarda kendiliğinden olmayacağını göstermektedir [16].

Standart EMK hesaplamaları için kullanılan standart elektrot gerilimleri standart basınç, sıcaklık ve derişimler için çeşitli kısıtlar içeriyor olsa da standart olmayan EMK'ların hesaplanması için **Nerst eşitliği** olarak bilinen eşitlik kullanılır [23].

$$E = E' - \frac{2,303 RT}{nF} \text{Log}Q \quad (1.0)$$

Burada;

E' : Standart elektro motor kuvveti (pil gerilimi),

R : Gaz sabiti,

T : Mutlak sıcaklık,

F : Faraday sabiti,

n : Reaksiyon sırasında alınan verilen elektron sayısı,

Q : Kütlelerin etkisi ifadesidir.

1.3. Elektrokimyasal Arıtım

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten elektrik enerjisi yardımıyla ayrılan iyonların anotta ve katotta yükseltildiği veya indirildiği redoks tepkimeleridir. Bu tepkimelerde anot veya katot olarak genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken malzeme kullanılır [28].

Suların elektrokimyasal arıtımına dair, alüminyum ve demir elektrot kullanılarak tamamlanan ilk patent, 1990 yılında Amerika'da alınmış olsa da suyun elektrokimyasal yolla arıtılması fikri 1980'li yıllara dayanır. Elektrik akımı üreten sistemlere genel olarak elektrokimyasal pil adı verilir. Bu pilin kısımları; iyon akımının geçirildiği elektrolit, elektrolite batırılmış olan ve elektron akımının sağlandığı elektrotlardan ibarettir. Redoks tepkimelerinden yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrota anot, indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrota katot adı verilir [28, 29].

Elektrokimyasal proseslerin genel mekanizmasında konvansiyonel arıtma tekniklerinden olan koagülasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon ve flotasyon gibi prosesler bulunur. Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesleri çok yönlü ve çevreyle uyumlu olmalarından dolayı dikkat çekmektedirler. Elektrokimyasal teknolojiler son yıllarda daha temiz çevre ve temiz üretim anlayışlarıyla çevresel elektrokimya teknolojilerine yönelmektedir. Çevresel elektrokimya teknolojileri, çevresel kirliliklerini minimuma indirmek ve önlemek için; hava, su ve toprak ortamlarından kirliliklerin gideriminde kullanılan teknik ve yöntemleri içerir [28, 30].

Elektrokimyasal arıtım başlıca şu üç yöntemden oluşur. Bu yöntemler elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (Ef) ve elektrokoagülasyon (EC) olarak sıralanır. Bir elektroarıtım sürecinde bu yöntemler ayrı ayrı kullanılabilir gibi hepsinin kombine kullanılması da mümkündür. Örneğin elektrokoagülasyon prosesinde gaz çıkışı olur ve bu gaz çıkışı ile aynı zamanda kısmen de olsa elektroflotasyon prosesi

gerçekleşir. Bu gibi durumlar elektrokimyasal proseslerde arıtımın daha etkin bir şekilde ve daha kısa sürelerde gerçekleşmesini sağlar [31].

1.3.1. Elektrooksidasyon (EOx)

Çevre mühendisliğinde sıkça kullanılan en önemli mekanizmalardan biri olan ve organik madde giderimlerinde kullanılan ileri oksidasyon prosesleri genel olarak, alıcı ortamdaki mevcut organik kirleticileri gidermek için kullanılan yükseltgenme reaksiyonları ile açıklanır [31].

İleri oksidasyon proseslerinin en yaygın kullanılanları ozon ile oksidasyon, hidrojen peroksit ile oksidasyon, fenton reaktifleri ile oksidasyon, ıslak hava oksidasyonu, ultraviyole (*uv*) ışın ile oksidasyon ve elektrooksidasyon (EOx) prosesleridir [31].

Elektrooksidasyon yöntemi de elektrokimyasal yöntemlerden olup bu proste elektrot olarak Ti, Pt, Ru, Au, paslanmaz çelik vb. gibi çözünmeyen inert elektrotlar kullanılır. Elektrooksidasyon prosesinde bu elektrotların yükseltgeme ve indirgemeye uğramaları sonucunda açığa çıkan O₂ ve H₂ gazları ile istenilen oksidasyon sağlanır. Bazı kirleticilerin konvansiyel bir oksidasyon prosesinde giderimi oldukça güçtür. Elektrooksidasyon prosesi ile alıcı ortamdaki giderilmek istenen maddeler oksidasyona tabi tutulurken biyolojik olarak bozunabilirliği zor olan bileşikler de tıpkı biyolojik olarak bozunabilirliği kolay olan organik bileşikler gibi H₂O ve CO₂ olan son ürünlere kadar dönüştürülmektedir. EOx prosesinde aktif rolü üstlenen elektrot tipi anottur. Proste etkili parametre anodun katalitik aktivitesidir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH, organik bileşikler ve diğer oksidantların difüzyon hızı da EOx prosesinde etkili parametrelerdir. Eğer anot yeterli potansiyele sahipse atıksuda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya organik bileşiklerin direkt oksidasyonu gibi ikincil oksidatif reaksiyonlar oluşabilir [31].



Klorun güçlü oksidantlar arasında olduğunu söylemek mümkündür. Bu yüzden bazı organikleri oksitleyebilir. Elektrooksidasyon prosesinin % 90 oranında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi sağladığı düşünülmektedir. Bu oran işlem gören atıksu türüne göre değişiklik gösterir [31, 32].

Elektrokimyasal arıtımın anot bölgesinde oluşan oksidatif faaliyetin katot bölgesinden daha baskın olduğu arıtım şekli EOx olarak ifade edilir.

Elektrotların bulunduğu ortama göre iki tip oksidasyon söz konusudur [33]:

1. Direkt Oksidasyon:

Direkt oksidasyon prosesinde en önemli etken parametre anottur. Fe, Al, Pt, Ti, TiO₂, IrO₂, Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, poroz karbon, cam karbon, karbon fiber, grafit, gibi materyaller anot olarak kullanılır. Katot için genellikle Ti, Pt ve paslanmaz çelik metalleri kullanılmaktadır. Katalitik aktivitesi yüksek anotlar sayesinde suyun hidrolizi sağlanarak OH• radikalleri üretilir ve atıksudaki kirleticiler bu üretilen OH• radikalleri ile bozunmaya uğrarlar.



Anotta ve katotta meydana gelen katalitik aktivite, organik veya inorganik kirliliğin türü, iyon ve gazların difüzyon oranı ve akım yoğunluğu direkt oksidasyonu etkileyen başlıca parametrelerdir.

2. İndirekt Oksidasyon:

Elektrotlar arasında su ortamında meydana gelen oksidasyon indirekt oksidasyon olarak ifade edilir. O₂, Cl₂ gibi birincil oksidantlar ile ClO₂, O₃, H₂O₂ gibi ikincil oksidantların su ortamına difüzyon olması ile bu oksidantların organik bileşiklerin daha küçük bileşenlerine parçalanmasını sağlar. İndirekt oksidasyonu pH, sıcaklık, difüzyon oranı gibi parametreler etkilemektedir.

1.3.2. Elektroflotasyon (Ef)

Elektrokimyasal arıtımın bir diğer türüdür. Elektroflotasyon kolloidlerin elektrolitik şartlarda oluşan gaz kabarcıkları tarafından adsorplanıp su yüzeyine doğru hareketi ile toplanması sonucu oluşan prosestir [32]. Bu proseste anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlarla aşağıdaki gibi açıklanabilir:



Ef prosesi tek başına kullanımından ziyade daha çok başka bir elektrokimyasal proses ile kombine sistem halinde kullanılır. Ef prosesinde gerçekleşen yüzeyde toplama işlemi literatürde bilinen flotasyon işlemi ile benzeşmektedir. Flotasyon prosesleri genellikle akışkanlardan askıda katı madde (AKM)'leri ayırmak için kullanılırken Ef proseslerinde bu işlem boyut sınırlaması olmadan yapılmaktadır [32].

Ef prosesinde üretilen kabarcıkların sayısı elektrotların yüzey alanları ile değişiklik gösterebilir ve kabarcık sayısı ortalama 10-20 milyon/cm² arasındadır. Proseste üretilen kabarcıkların çapları ise 5-100 µm arasında değişkenlik gösterir. Ef hücresi içerisinde elektrotların yerleştirilme biçimleri prosesin işleyişi açısından oldukça önemlidir. Genellikle Ef hücresinde anot alt kısma yerleştirilirken katot ise anottan 10-50 mm uzak olacak şekilde üst kısma yerleştirilir [32].

Ef'da gaz kabarcıklarının optimum yoğunluğunu tespit etmek amacıyla sistemde etkili olan parametrelerin optimize edilmesi için yapılan çalışmalar Ef reaktöründe gerçekleştirilir. Reaktör üzerinde toplanan floklar köpük sıyrıcılar kullanılarak filtrasyon prosesine gönderilir [32].

Ef'un verimi; sistemde oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, kabarcıkların boyutları ise; elektrotların cinsi, elektrotların yüzey alanı, akım yoğunluğu ve elektrotların geometrik şekline bağlı olarak değişir. Ef'da elektrot materyali, akım yoğunluğu, reaktör tipi, pH ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilebildiği için sistemde oluşan kabarcık sayısı ve kabarcık büyüklüğü kontrol edilebilir. Bu sayede Ef'un hızı artırılabilir [32].

Ef'da deşarj edilecek atıksuyun Kimyasal Oksijen İhtiyacını (KOİ) veya Biyolojik Oksijen İhtiyacını (BOİ) düşürmek için atıksu içindeki emülsiyonların, yağların, AKM, kolloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin sistemden uzaklaştırılması Ef'a uygulanan başlıca işlemler arasındadır [33].

Ef yönteminin avantajı atıksu içeriğindeki yağlar ve emülsiyonlar giderilerek problem oluşturan KOİ'nin de belirli bir kısmının giderilmiş olmasıdır. Ef bu sebeplerle birçok sanayi kolunda etkili şekilde kullanılmaktadır. Biyolojik arıtım tesisleri, Tekstil, kimya, metal, yiyecek-İçecek, et, süt sanayileri Ef'un etkili kullanıldığına iyi birer örnektir [33].

1.3.3. Elektrokoagülasyon (EC)

Elektrokoagülasyon (EC) prosesi anot materyalinin elektroliz sonucu çözünerek arıtmak istenilen atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasıyla gerçekleştirilen bir elektrokimyasal prosestir [34]. EC prosesinin prensibi koagülasyon, adsorpsiyon, flotasyon ve sedimentasyon gibi giderme mekanizmalarının bir veya bir kaçına dayanır. Fe ve Al gibi metalik anotların Anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çözünlülüğü az olan $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitleri oluşur [34].

EC prosesi üç adımda gerçekleşir;

- EC prosesinde bulunan elektrotların yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar
- Elektroliz ile elektrotların çözünmesiyle sıvı fazdaki koagülantların oluşumu
- Adsorpsiyon, koagülasyon, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları ile çözünebilir ve kolloidal formdaki kirleticilerin sistemden giderilmesi

Ortamın kimyasal özelliği ve iletkenliği EC prosesinin mekanizmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Buna ilaveten pH, kimyasal türlerin konsantrasyonu ve ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutları gibi parametreler de EC prosesi üzerinde oldukça etkilidir.

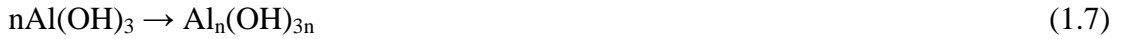
EC prosesinde en çok tercih edilen elektrotlar Demir (Fe) ve Alüminyum (Al) elektrotlardır. Su arıtımında genellikle Al elektrotlar, atıksu arıtımında ise Fe elektrotlar sıklıkla tercih edilmektedir [34].

EC prosesinde Alüminyum elektrot kullanıldığında Al^{+3} iyonları hidroliz ile $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{+2}$, oluşturmakta ve hidroliz ürünleri geniş bir pH aralığında $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+3}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{-3}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ gibi birçok polimerik ve monomerik hidroksi kompleksleri oluşturur [34].

Elektrolitik çözeltide Al anot ürünleri düşük pH'da Al^{+3} ve $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ gibi türlerdir. Bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşme göstermektedir [34].

Alüminyum elektrot kullanıldığında;

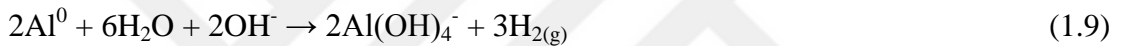
Anotta:



Katotta:



Reaksiyonları meydana gelmektedir. Bunun yanında sulu ortamın pH'sına bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+3}$ ve $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$ gibi iyonik türler de ortamda bulunabilmektedir. $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$ katodun kimyasal olarak H_2 gazı ile birlikte yüksek pH'larda oluşan OH^- iyonları tarafından kuşatılması sonucu,



reaksiyonu sebebiyle oluşmaktadır.

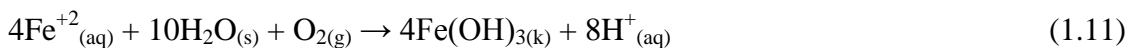
EC prosesinde demir elektrot kullanıldığında ferrik (Fe^{+3}) iyonları çözelti pH'ına bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi monomerik hidrokomples türleri ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^5(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2^{+4}$ ve $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$ gibi polimerik hidroksi demir kompleksleri oluşur [34].

Elektrolitik çözeltide Fe anot ürünleri düşük pH'da $\text{Fe}(\text{OH})^{-4}$ gibi türlerdir. Bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta ise aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşme göstermektedir [34].

Fe için reaksiyon mekanizmaları:

Mekanizma I

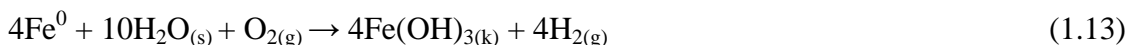
Anotta:



Katotta:



Toplamda:



Mekanizma II

Anotta:



Katotta:

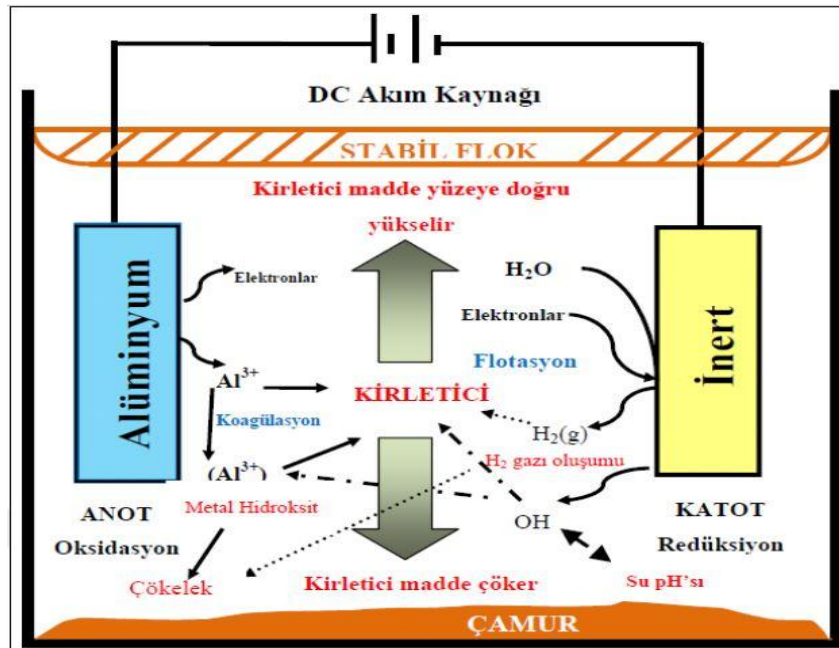


Toplamda:



şeklindedir.

Bir EC reaktöründe genellikle anodun aşınımı ile koagülant katyonların çözeltide oluşumu sağlanır. EC prosesinde elektrotlara uygulanan potansiyel fark sonucu metal anotlarında; anotların çözünmesiyle polimerik hidroksitleri oluşturacak metal iyonlarının oluşumu ve suyun elektrolizi ile anotta oksijen, katotta ise hidrojen kabarcıklarının oluşumu gibi genel iki ayrı reaksiyon meydana gelir. Floküle olmuş partiküller ile oluşan kabarcıklar su yüzeyinde dururlar. **Şekil 1.1**'de EC ünitesinde oluşan reaktif faaliyetler gösterilmiştir [35];



Şekil 1.1. EC ünitesinde meydana gelen reaksiyonlar [35].

EC prosesinde tüm elektrota DC güç kaynağı ile doğru akım verildiğinde anot elektrot elektron verir ve yükseltgenir, Katot elektrot ise elektron alarak indirgenir. Metal

katyonlarının katot yüzeyinde doğrudan indirgenmesi ile katotta hidroksit iyonları oluşur. EC ünitesinde anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki **Tablo 1.1**'de verilmiştir [36].

Tablo 1.1. Anotta ve Katotta meydana gelen reaksiyonlar [36].

ANOT REAKSİYONLARI	KATOT REAKSİYONLARI
Anot elektron verir	Katot elektron alır
Anotta yükseltgenme meydana gelir	Katotta indirgenme meydana gelir
Anodik çözünme gerçekleşir $Al^0 \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$	Katodik çözünme gerçekleşir $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$
Anotta anyonlar toplanır	Katotta katyonlar toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anotta O ₂ gazı açığa çıkar $2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$	Katotta H ₂ gazı açığa çıkar $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$
Klor varsa $2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$	Gazın indirgenmesi $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

EC prosesinde alüminyum elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarda istenmeyen çökeltilerin oluştuğu görülmüştür. EC esnasında oluşan bu çökeltiler ana sebebi aşırı miktarda metal hidroksitlerinin oluşumudur. Oluşan bu çökeltiler ağır metal kirliliğine neden olduğundan dolayı demir elektrotlar fazla tercih edilmez [35].

EC prosesinde yaygın olarak alüminyum ve demir elektrotların tercih edilmesinde uygulanabilirliklerinin kanıtlanmış olmasının yanı sıra ucuz ve kolay temin edilebilir olmalarıdır [35].

EC reaktörlerinde iki tip akım uygulanmaktadır;

- Doğru akım (DC)
- Alternatif akım (AC)

DC, EC teknolojisinde; oksidatif faaliyet sonucu anot materyalinde çözünme meydana gelirken katot materyalinde su geçirmez bir oksit tabakası oluşumuna neden olur. Bu

durum EC'da verimin düşmesine neden olur. Doğru akım kayıpları EC reaktörüne çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek önemli ölçüde düşürülür. Fakat DC'dan daha çok EC'da AC tercih edilmektedir.

EC uygulamalarının sanayi üretimindeki bazı operasyonel avantajlar aşağıda verildiği şekilde özetlenebilir [35,36]:

- Çok yönlülük
- Çevresel uyum
- Otomasyon uyumluluğu
- Enerji verimliliği
- Maliyet etkinliği

1.3.4. Fenton ve İlgili Prosesler

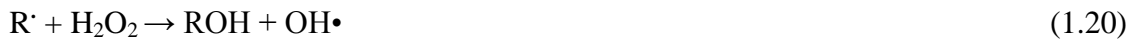
1.3.4.1. Fenton Prosesi (FO)(Fe⁺²/H₂O₂)

Fenton kimyasının tarihi 1984'e dayanmaktadır. Henry J. Fenton H₂O₂'nin Fe⁺² tuzları ile birlikte aktifleştirilebileceğini ve tartarik asidi oksitleyebileceğini rapor etmektedir. O zamandan beri Fenton ve ilgili reaksiyonları biyolojik kimya, sentez, doğal suların kimyası ve tehlikeli atıkların arıtımı gibi pek çok konuda büyük bir ilgi uyandırmıştır [37,38].

1934'de Haber ve Weiss, Fenton reaksiyonları ile oluşan aktif oksidantların en güçlü oksidantlardan birisi olan ($E^0=2.73$ V) ve OH• radikallerini meydana getirdiğini bildirmişlerdir. 1975'de Walling, Fenton oksidasyonu ile organik maddelerin parçalanması ile ilgili etkileyici bir çalışma sunarak kimyanın çeşitli alanlarında araştırmacılar arasında Fenton kimyası konusunda yeni bir ilgi uyandırmıştır [38]. Günümüzde çok karmaşık bir kimyasal sisteme sahip olan Fenton sistemleri detaylı olarak araştırılmaktadır. Diğer ileri oksidasyonu proseslerle birlikte Fenton prosesi ve çeşitli modifikasyonlarının kullanımı da oldukça yaygındır [37,39].

Fenton oksidasyonu (FO) endüstriyel atıksuların arıtımı ve ön arıtım amaçlı olarak kullanılan en yaygın ve iyi bilinen ileri oksidasyon proseslerinden biridir. FO prosesi yüksek elektrokimyasal oksidant potansiyeline sahip olan OH• (Hidroksil) serbest radikallerinin oluşumunu esas alır [38]. FO prosesi ile oksidasyonu işlemlerindeki temel

reaktifler Fe^{+2} iyonları, Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve asidik sulu çözeltilerde katalitik olarak parçalanarak H_2O_2 'in oluşturduğu $OH\cdot$ radikalleridir. FO'da $OH\cdot$ radikali organik substratların oksidasyonunda etkili temel ara üründür. Aşırı asidik ve yüksek organik içeriğe sahip çıkış sularında aşağıdaki gibi kompleks redoks reaksiyonları meydana gelir [37,38].



Bu reaksiyonlar oluşurken sisteme Fe^{+2} iyonlarının ilave edilmesi H_2O_2 'in oksidatif etkisini önemli ölçüde artırmaktadır. FO'da $OH\cdot$ radikallerinin oluşumu için gerekli pH aralığı 3-5 (genellikle kuvvetli asidik)'tir [38].

FO sistemi içerisinde Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenmesi H_2O_2 ile ya da reaksiyon sistemi içinde oluşan H_2O_2 'ten meydana gelen $HO_2\cdot$ ile gerçekleşir. Bu sebeple ortamda H_2O_2 olduğu müddetçe demir iyonlarının redoks döngüsü içerisinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} sürekli olarak birbirine dönüşür. Böylece $OH\cdot$ radikallerinin üretimi sürekli olarak devam eder. Tam bu noktada önemli olan atıksudaki organik bileşiklerin etkin bir biçimde bozunumunu sağlamak için döngünün sürdürülebilir halde tutulmasıdır. FO prosesi ile gerçekleşen mineralizasyonun arıtım sürecinin sonlarına doğru yavaşlama eğilimi gösterir. Bu yüzden FO prosesi biyolojik olarak parçalanabilirliği artırmak ve ileri biyolojik arıtım sistemleri için çıkış suyu toksisitesinin güvenli düzeylere çekilmesi için bir ön arıtım prosesi olarak tavsiye edilmektedir [37,38].

pH ve sıcaklık değişimleri ile demir sülfat ve H_2O_2 miktarlarındaki değişiklikler FO prosesinin arıtma verimliliğini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir [38].

1.3.4.2. Elektro-Fenton Prosesi (EF)(Fe^{+2}/H_2O_2)

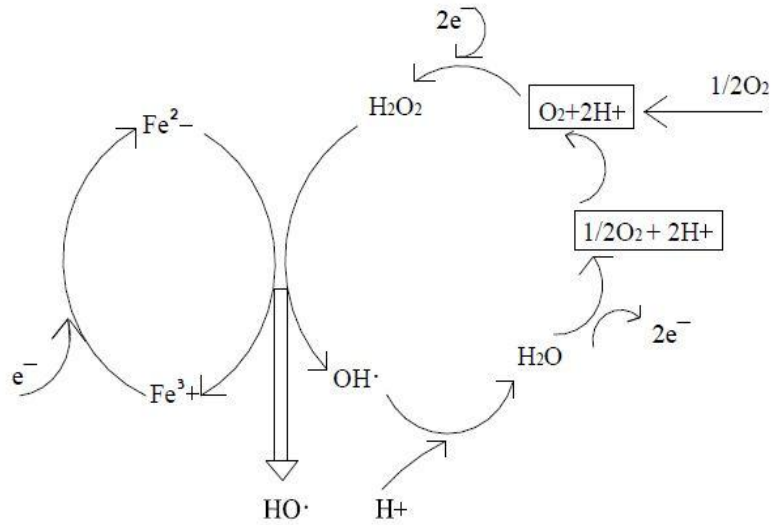
Elektro-Fenton (EF) dolaylı EOx proseslerinden biridir. EF prosesi kullanılan karbon katot sayesinde oksijenin iki elektron indirgenmesi ile proseste sürekli olarak H_2O_2 oluşan sistemdir. Fenton ve onunla ilgili reaksiyonlar peroksit ile (genellikle H_2O_2) demir iyonlarının ortamda bulunan organik ve inorganik maddeleri oksitleme kapasitesine sahip aktif oksijen türlerinin oluşumunu kapsar [39].

Son yıllarda su ve atıksu arıtımında özellikle elektrokimyasal teknolojiler ve bunların uygulamaları konusunda büyük bir ilgi vardır. Özellikle kirleticinin anodik veya katodik olarak dönüşümünü sağlayan doğrudan elektrokimyasal yöntemlerinin ya da elektrokimyasal olarak üretilen OH• radikali gibi güçlü oksidantların oluşumuna neden olan dolaylı elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı giderek daha fazla önem kazanmaktadır [39, 40].

Hidroksil radikalleri güçlü oksidantlar (2.84 eV) olup çevre ile ilgili pek çok kirletici ile seçici olmayarak reaksiyona girebilmektedir.



Kimyasal olarak bu radikaller Fenton reaktifleri olarak adlandırılmaktadır. Asidik koşullar altında H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonlarının ilavesi ile üretilmektedirler. Şekil 1.2'de OH• radikallerinin oluşum mekanizması verilmiştir [41]:



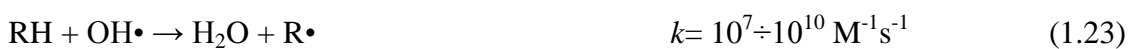
Şekil 1.2. Elektro-Fenton yöntemiyle OH• radikallerinin üretim şeması [41].

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir;

Başlangıç adımı



İlerleme adımı





FO yalnızca oksidasyon ve koagülasyon prosesi olmamakla birlikte aynı zamanda sudaki oksijen miktarını da arttırabilen bir ileri oksidasyonu prosesidir [41].

EF prosesinde H_2O_2 'in elektrokimyasal olarak üretimi aynı zamanda oksijen difüzyon, ağsı cam karbon, grafit, karbon-keçe ve civa banyolu katot gibi farklı katot materyaller de kullanılarak moleküler oksijenin iki elektron indirgenmesiyle de üretilebilmektedir [42].

OH• radikali oluşumu ile ilgili zincir reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Hidrojen peroksitin asidik koşullar altında demir katalizli ayrışması, aktif ara ürünlerin (OH•, OOH•, R⁺) oluşumuna neden olmaktadır. Fenton reaksiyonlarında oksitativ ara ürün olarak yüksek aktiviteye sahip demir-oxo komplekslerinin (ferril iyonu, $Fe^{IV}O^{+2}$) oluşumu da söz konusudur [42].



H_2O_2 üretimi için yaygın olarak kullanılan katot materyal karbondur. Karbonun kullanılmasının ana sebepleri şunlardır; oksijen indirgenmesinde elektrokimyasal bir aktivite aralığına sahip olması, hidrojen oluşumu için yüksek aşırı potansiyeli ve H_2O_2 için düşük katalitik aktivite göstermesidir [42].



Bu özellikler elektrot yüzeyinin yapısına bağlı olarak kimyasal veya elektrokimyasal yüzey ön işlemler ile arttırılabilir veya azaltılabilir. Fenton ilerleme reaksiyonları aynı zamanda katot yüzey üzerindeki Fe^{+2} iyonlarının elektrokimyasal rejenerasyonu ile de arttırılabilir [37, 39].



EF prosesi, Fenton reaksiyonlarının oluşması için elektrokimyasal reaksiyonları kullanır. Fenton reaktiflerinin birisini veya her ikisini sistem içerisinde kendiliğinden oluşturur. Reaktiflerin oluşumu; hücre potansiyeli, çözelti koşulları ve elektrotların yapısı ile sıkı sıkıya ilişkilidir. **Tablo 1.2**'de farklı tipteki EF reaksiyonları tanımlanmaktadır [39].

Tablo 1.2. Elektrokimyasal Fenton Reaksiyon Tipleri [39].

Tip	Anot reaksiyonu	Katot reaksiyonu	Dışarıdan ilave edilmesi gereken reaktif
1	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^{-}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	H_2O_2
2	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^{-}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{+3} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	-
3	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^{+} + \text{O}_2 + 2e^{-}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	Fe^{+2}
4	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^{+} + \text{O}_2 + 2e^{-}$	$\text{Fe}^{+3} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	H_2O_2

Not: Sistemde oluşan Fenton reaktifleri kalın karakterle gösterilmektedir.

Fe^{+2} , demir metali veya titanyum + demirin kurban anot olarak kullanılarak oksitativ çözünme ile üretilebilmektedir [43].

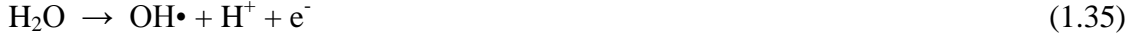


Elektrotlar, optimum çözünmüş iyon konsantrasyonuna ulaşabilmek için yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalıdır. Fe^{+3} iyonları aynı zamanda platin gibi inert bir katot üzerinde Fe^{+3} iyonlarının indirgenmesi ile de oluşabilmektedir [43].



EF prosesinde görev alan OH^{\bullet} radikallerinin sadece FO ile oluşmaz. OH^{\bullet} radikalleri aşağıda verilen reaksiyon gereği anot yüzeyinde meydana gelen suyun hidrolizi ile de oluşur. Proses içerisinde Fenton reaktiflerinin elektroliz ortamında oluşumu, O_2 'nin ve Fe^{+3} 'ün redüksiyonu ile katot yüzey üzerinde H_2O_2 ve Fe^{+2} 'ye dönüşümüdür. Ancak

sistemde anotta çözünebilir elektrot kullanılması durumunda EOx verimi oldukça sınırlıdır [44].



Sonuçta, EF reaktöründeki OH• radikallerinin miktarı Fenton oksidasyon (FO) sistemine göre daha yüksek olacaktır. Bu olay, EF yönteminin verimliliğini arttıran en önemli unsurlardan birisidir. Sistemde, Fenton reaksiyonları sonucu oluşan Fe⁺³ iyonlarının katot yüzeyinde Fe⁺²ye indirgenmesi mümkündür. Bu durum, Fenton zincir reaksiyonlarını tetiklemesinden dolayı, EF sistemlerinde klasik FO'ya oranla daha yüksek arıtma verimlerine ulaşılması sağlanmaktadır [44].

1.3.4.2.1. Elektro-Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Elektrot tipi:

Elektrot tipi EF prosesinin sonucunu etkileyen en önemli parametreler arasında yer alır. Bu seçim, kirlenici giderim verimini de doğrudan etkilemektedir. Elektrot tipi elektrokimyasal arıtım türünü belirlemektedir. Elektrot tipine bağlı olarak farklı oluşumlar gerçekleşmektedir. Örneğin, EC yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile birlikte ortamda çözünürken, EOx ve EF proseslerinde ise H₂O₂ ve OH• radikalleri oluşup çözünme gerçekleşmemektedir. EC yöntemi için demir ve alüminyum elektrotlar yaygın şekilde kullanılırken EOx ve EF'da bu elektrotların yerini, Ti, Pt, Ru, grafit vb. elektrotlar da alabilir [45].

Elektrotların yerleşimi:

Elektrotların reaktör içerisindeki yerleşimi, elektrot boyutu gibi kavramlar da elektrot seçimi kadar önem taşımaktadır. Tek kutuplu ve çift kutuplu elektrotlar yardımı ile farklı proses dizaynlarına sonrası daha yüksek giderim verimleri elde edilebilir. Anot ve katot çok farklı şekillerde yerleştirilebilmektedir [45].

Akım yoğunluğu/Akım şiddeti:

Akım yoğunluğu da önemli işletme parametreleri arasındadır. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemi için çok önemlidir. Fazla akım yoğunluğu ile yüksek maliyet ve aşırı çamur artışı gibi sorunlar oluşur. Bunun yanında

akım yoğunluğu ile arıtım süresi ters orantılı olarak değişir. Yani yüksek akım yoğunluğu daha kısa süren bir arıtım çalışması anlamına gelmektedir [45].

pH: Reaktör ortamındaki elektrokimyasal reaksiyonları direkt olarak etkileyen parametredir. Bu sebeple pH elektrokimyasal reaksiyonlar için büyük öneme sahiptir. pH EOX'da OH• radikallerinin oluşumunda ve EC'de metal hidroksitlerin oluşumunda birinci dereceden etkilidir. Belirli pH değerleri koagülantların ve OH• radikallerinin oluşmasında etkili rol oynamaktadır. Proses sonunda pH'da değişim meydana gelmektedir. EC'nun yoğun olduğu durumlarda pH giderek artarken, EOX çalışmalarında pH'nın giderek düştüğü görülmektedir [45].

Arıtım süresi: Tüm arıtım çalışmalarında arıtım süresi önemlidir. EF prosesinde de arıtım süresinin optimizasyonu gereklidir. Arıtım süresi ile verim doğrudan ilişkilidir. Uzun süreli çalışmalarda maliyet açısından, çamur ve köpük oluşumu bakımından uygun olmamaktadır [45].

İletkenlik: Elektrokimyasal proseslerde genelde iletkenliğin yüksek olması istenir. Su veya atıksuyun arıtımında iletkenliği artırmak için genelde tuz mineralleri kullanılır. Tuz minerallerinden elde edilen çözeltiler yüksek iletkenlik değerlerine sahip oldukları için destek elektrolit olarak kullanılırlar. Ortama ilave edilen destek elektrolitler (NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ vb.) suyun iletkenliğini, dolayısıyla ortamdaki iyonik şiddeti arttırarak elektrik sarfiyatının azalmasına neden olur [45].

Sıcaklık: EF prosesinde çözeltinin sıcaklığı arttıkça EF reaksiyon hızları da diğer kimyasal reaksiyonlar gibi artmaktadır. Sıcaklık arttığı zaman üretilen iyonlar hareketlilik kazanmakta ve EF reaksiyon kinetiği de doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Bu durumda iyonların yumaklaşma ve metal hidroksit flokları oluşturma şansı azalmaktadır. Ancak EF prosesinde sıcaklık artışı çok fazla olmamaktadır. Sonuç olarak sıcaklık artışı proses veriminde artış meydana getirmektedir [45].

Güç kaynağı: Elektrokimyasal bir reaktöre uygulanan akım; denge potansiyel farkını, anot ve katot potansiyelini ve çözeltinin potansiyel ihtiyacını karşılayacak değerde olmalıdır. EC sistemlerinde genellikle DC güç kaynağı kullanılmaktadır. Elektrot yüzey oksidasyonunu veya pasifleşmesini mümkün olduğu kadar azaltmak için güç kaynağının yönü belirli zaman aralıklarında değiştirilir [45].

1.3.4.2.2. Elektro-Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

EF prosesinin bilinen ve en çok değinilen avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Fe^{+2} tuzları ve H_2O_2 toksik etki gösteren maddeler değildir.
- Sistemde çözünen demirin katalitik miktarı kullanılır.
- Kullanılmayan Fe^{+2} iyonları çözeltiden kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Hidrojen peroksit (H_2O_2) yine kendisi gibi toksik etkisi olmayan H_2O ve O_2 gibi yan ürünlere dönüşür.
- Fenton reaksiyonları sonucu oluşan hidroksil ($OH\cdot$) radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmesindeki etkisi çok yüksektir.
- H_2O_2 ve Fe^{+2} tuzlarının kolay bulunabilir olmasından dolayı sistem maliyeti oldukça düşüktür ve bu yüzden sistem ekonomiktir.
- Oksidasyon prosesi sırasında ozonlama ve klorlama işlemlerindeki gibi klorlu organik bileşikler oluşmaz.
- Organik kirleticiler istenirse tamamıyla oksidasyon ile yapı taşları olan CO_2 ve H_2O 'ya kadar dönüştürülebilirler.
- H_2O_2 ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilir. Bu nakliye ve depolamayı ortadan kaldırır [46].

EF prosesinin yukarıda özetlenen avantajlarına karşın dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlar da aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Fenton reaksiyonlarının oluşması için pH'nın düşük olması gereklidir. Bu yüzden sistemde sürekli pH kontrolü gerekir.
- pH'nın düşük tutulması için harcanan kimyasallar maliyeti artırır.
- Sistemde oluşan Fe^{+2} iyonları indirgenerek Fe^{+3} iyonlarına dönüşür ve Fe^{+3} iyonları da $Fe(OH)_3$ 'e dönüşerek sistemde çamur oluşumuna neden olabilir.
- Harcanan elektrik enerjisi fazla maliyet oluşturabilir.
- H_2O_2 katot ara yüzeyinde birikebilir ve belki kısmen bozunabilir [47].

1.3.4.3. Elektro-Fenton Prosesi İle Yapılan Çalışmalar

EF prosesi farklı modifikasyonları ile pek çok endüstriyel atıksu türü için birçok araştırmacıya konu olmuştur. Yapılan çalışmalarda genellikle anot materyali olarak platin veya titanyum kaplı $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ ve katot materyali olarak da grafit veya karbon keçe kullanıldığı, diğer taraftan pH 3 ve ortama O_2 kazandırmak amacıyla sistem içerisine elektroliz öncesi hava verildiği görülmektedir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki birçok farklı atıksu türü için yüksek oranlarda mineralizasyon verimleri elde edilebilmektedir. Bu çalışmaların bazılarına örnek verilecek olursa;

Zhou ve diğ., 2012, ters ozmos konsantresini EF prosesi ile arıtmak amacıyla platin tel anot ve karbon keçe katot kullandıkları çalışmada 180 dakikalık elektroliz süresinde %62'lik KOİ giderimine ulaştıklarını rapor etmektedirler [48].

De Luna ve diğ., 2012, acetaminophen isimli bir ilaç türü atıksuyundan EF prosesi ile titanyum kaplı $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ anot ve paslanmaz çelik katot materyali kullanarak ortam koşulları olarak oda sıcaklığında, 3500 ml'lik reaktör hacmi ile 120 dakikalık elektroliz süresinde %98 TOK ve %43 KOİ giderimine ulaştıklarını belirtmektedirler [49].

Babuponnusami ve diğ., 2012, fenolün ileri oksidasyon yöntemlerinden birisi olan EF prosesi ile arıtılabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında paslanmaz çelik anot ve katottan oluşmuş 1000 lt hacimli bir EF hücresinde 60 dakikalık elektroliz süresinde %89,5'lik fenol giderimi ve %60'lık KOİ giderimine ulaşabildiğini ifade etmektedirler [50].

1.3.4.3.1. Elektro-Fenton Yöntemiyle Salisilik Asit Gideriminde Yapılan Bazı Çalışmalar

George ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden grafit elektrot sisteminin kullanıldığı Elektro-Fenton (EF) ve Elektroflotasyon (Ef) ile SA giderimi yapılmıştır. EF işleminde Fenton reaktifleri olarak Fe^0 , Fe^{+2} , Fe^{+3} iyonları kullanılırken elektroflotasyonda benzer görevde Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} kullanılmıştır. Çeşitli çalışma koşullarının EF üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca SA gideriminde adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonun katkısı da araştırılmıştır. Sonuçlara göre yöntem uygun çalışma koşullarında SA giderimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Fe^{+2} iyonları metal iyonlar arasında en iyi etkiyi sağlamıştır. Maksimum giderim verimi uygun çalışma

koşullarında 8 saat elektroliz ile %75,13 olarak elde edilmiştir. Ef prosesinde de benzer işlemler uygulansa da SA gideriminde, EF prosesinin daha etkili ve verimli olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonunda ek olarak SA sulu çözeltilerden elektroliz ile gideriminde optimum koşullarda gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) parçalanma yöntemi için önerilmiştir [51]. Ancak bu çalışmada kullanılan anot katot kombinasyonu bildiğimiz kadarıyla daha önce herhangi bir çalışmada denenmemiş olup Fenton reaksiyonları için ihtiyaç duyulan harici Fe^{+2} reaktifi sistemde anot materyal olarak kullanılan SS316-L paslanmaz çelik elektrot marifetiyle üretilmektedir. Ayrıca paslanmaz çelik klasik demir elektroda göre elektrolitik ortamda daha az çözünme göstererek Fenton reaksiyonları için gerek duyulacak miktarda (katalitik düzeyde) demir oluşturarak gerçek Fenton reaksiyonlarını doğrudan temsil edebilecek katalizör miktarının sulu çözeltide oluşmasını sağlayacaktır.

BÖLÜM 2

YÖNTEM ve MATERYAL

Çalışmalarda kullanılan SA'in, deney öncesi ve sonrasında pH, iletkenlik, TOK (Toplam Organik Karbon), ölçümleri standart metotlara göre enstrümental olarak yapılmıştır [52].

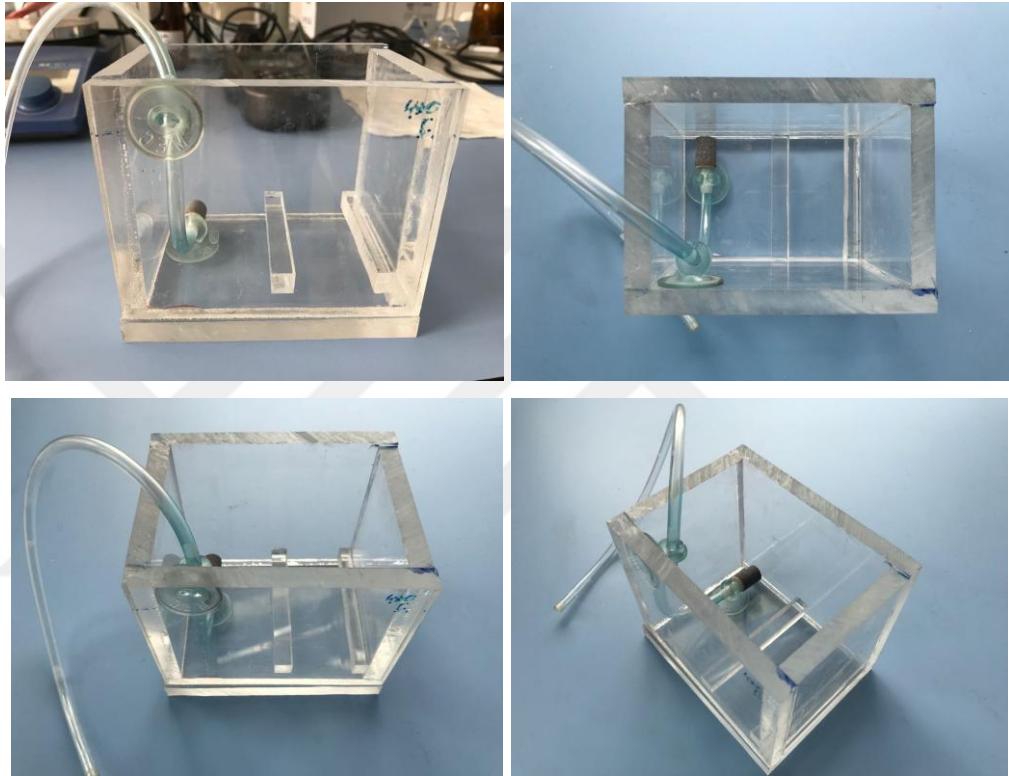
H₂O₂ ölçümleri potasyum titanyum oksalat metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, örnek alüminyum klorür ve sodyum hidroksitle berrak hale getirilir ve sarı pertitanik asit kompleksi oluşturmak için hidrojen peroksit asit çözeltide potasyum titanyum oksalat ile reaksiyona girer. Renkli kompleks 400 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülür. Bu metot sıvı atıksularda ve ham kanalizasyon sularında 0,1 – 50 mg/L (H₂O₂ olarak) aralığında hidrojen peroksit miktarlarının belirlenmesi için uygundur [53].

Fe⁺² analizleri standart metotlara göre (3500-Fe B.) yapılmıştır. 1-10 fenantrolin çözeltisi kullanılarak pH 3,2-3,3 de çözeltideki demirin fenantrolinle reaksiyonu sonunda 3 molekül fenantrolin, 1 atom ferro demir ile portakal kırmızı renginde kompleks meydana getirir. Oluşan renkli çözelti 510 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülür.

2.1. Deneysel Çalışma

EF uygulamaları ve H₂O₂ üretimi için 10 mm malzeme kalınlığına sahip plexiglass malzemedan reaktör imal edilmiştir. EF uygulamaları ve H₂O₂ üretimi 120 x 90 x 90 mm ebatlarında 500 ml etkili hacme sahip plexiglass malzemedan imal edilmiş reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. EF çalışmalarında gerek duyulan elektrolitik iletkenlik stok konsantrasyonu 2M Na₂SO₄ farklı konsantrasyonlarda destek elektrolit ile

sağlanmıştır. H_2O_2 üretim çalışmalarında olduğu gibi çalışma elektrodu olarak 110 x 75 x 7 mm ebatlarında 2 adet karbon kumaştan yapılmış plaka katot, bir iletken vasıtasıyla birbirine bağlı şekilde kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak ise 150 mm uzunluğunda platin bir tel karbon kumaş levhaların arasında yatay şekilde konumlandırılmıştır. EF prosesi için yapılan reaktör **Şekil 2.1**'de gösterilmektedir.

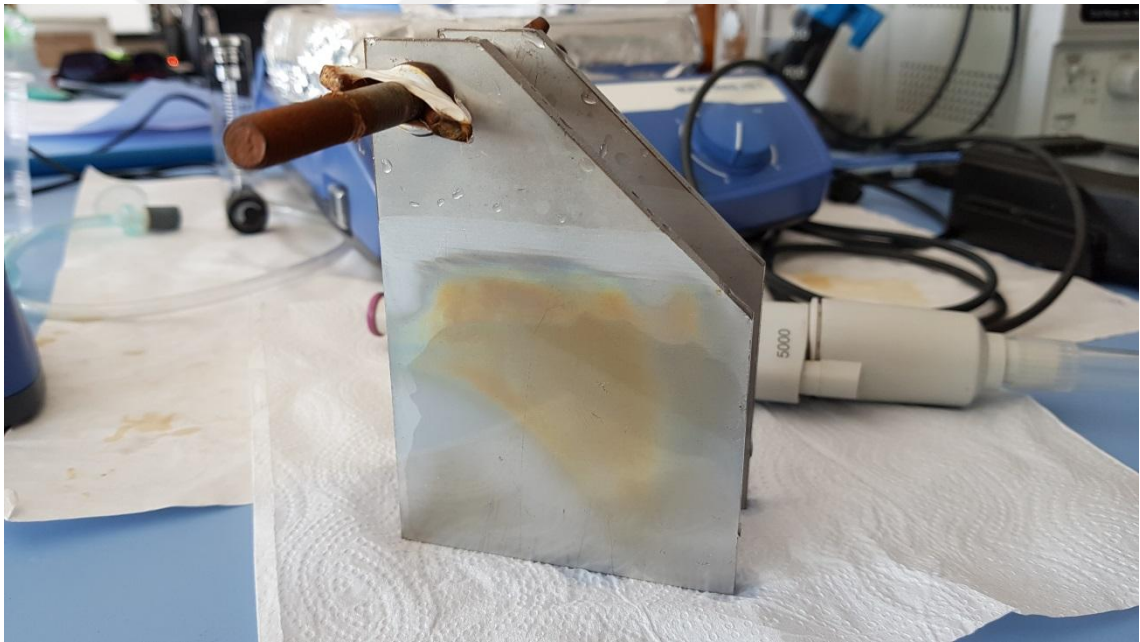


Şekil 2.1. EF denemeleri için plexiglass malzemeden yapılan reaktör

Elektrotlar, bir dijital güç kaynağına bağlanmış ve sabit akım koşullarında kullanılmıştır. Aynı şekilde denemeler katot olarak SS316-L çelik için de yapılmıştır. EF çalışmalarına ait ön denemelerde düşük akım şiddetleri uygulandığı için önemli bir ısı artışı gözlemlenmemiştir. Reaktör ortamında Fenton reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için atıksuyun doğal pH değeri elektroliz işlemi öncesinde 0,1N H_2SO_4 veya 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak asidik şartlara ayarlanmıştır [54]. Sonrasında H_2O_2 üretimi için gerekli doymuş oksijen ortamının temini amacıyla çözelti içerisinde 15 dakika süreyle saf oksijen geçirilmiştir [55]. Aynı zamanda EF reaksiyonlarının sürekliliği açısından H_2O_2 üretimi için elektroliz işlemi süresince

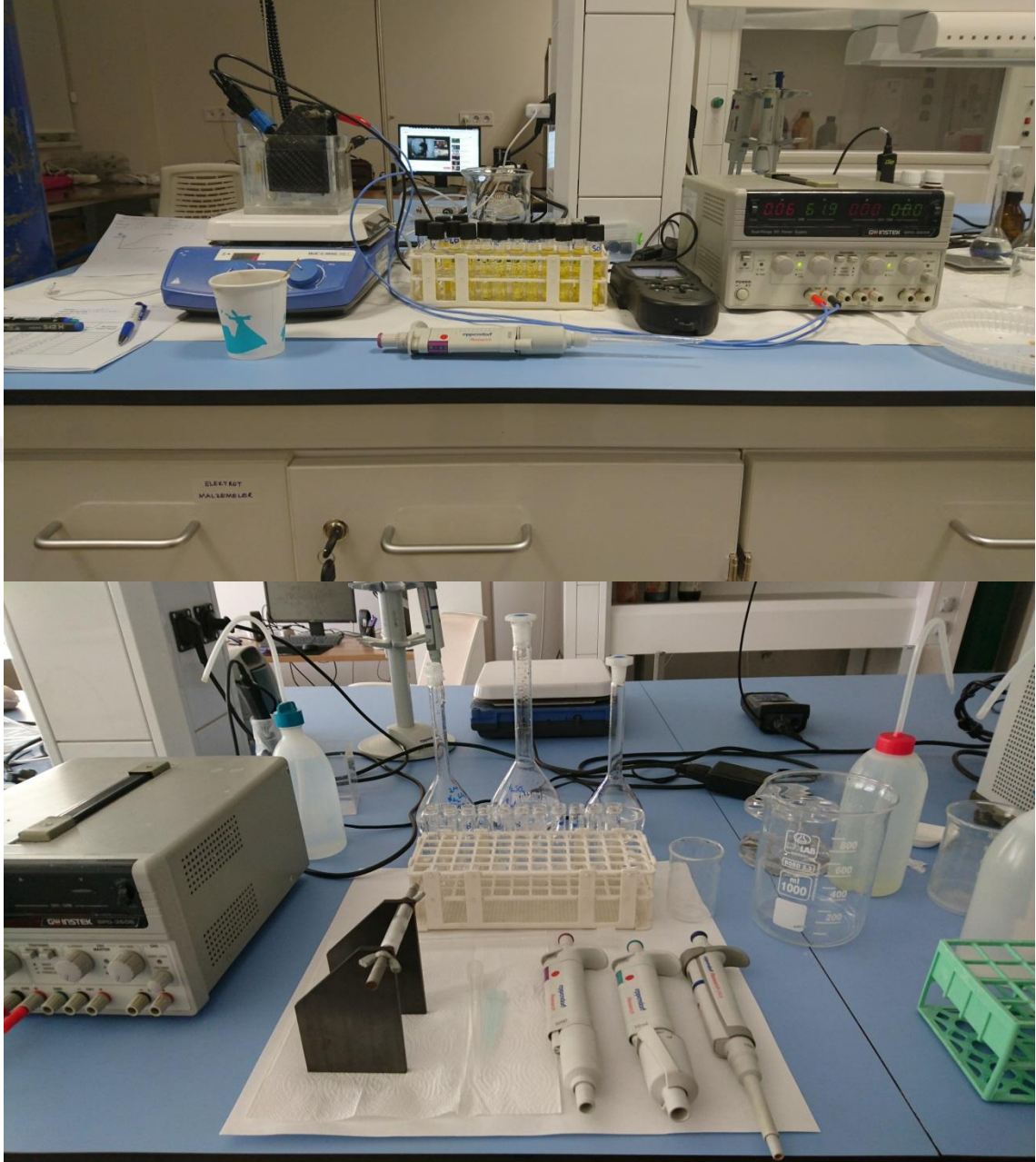
devamlı olarak grafit plakaların yakınından şamandıralı gaz debimetreye bağlı difüzör düzeneğine sahip ince pvc boru vasıtasıyla 0,3 L/dk sabit debide saf O₂ verilmiştir.

FO reaksiyonları açısından önem arz eden diğer bir reaktif ise Fe⁺² iyonlarıdır [56]. Ancak EF çalışmalarında demir iyonları anodik ve katodik sürekli olarak Fe⁺² ve Fe⁺³ dönüşümü içerisinde olup hiçbir zaman tek bir form halinde kalmamaktadır. Dolayısıyla klasik FO uygulamalarında olduğu gibi yüksek miktarlarda değil yalnızca FO reaksiyonlarını başlatacak düzeyde (katalitik miktarda) gereklidir. Bu nedenle elektroliz öncesinde, pH ayarlaması sonrasında FO reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli Fe⁺² veya Fe⁺³, (NH₄)₂(FeSO₄)₂.6H₂O formunda çözeltiliye ilave edilmiştir. İstenilen katalitik miktardaki Fe⁺²'yi sağlamak amacıyla SS316-L çeliği anot olarak da kullanılmıştır. EF deneylerinde kullanılan SS316-L çeliği **Şekil 2.2**'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. EF deneylerinde kullanılan SS316-L çelik anot materyal

Elektroliz işlemleri esnasında oluşan reaktiflerin çözelti ortamında homojen dağılımının gerçekleşebilmesi için IKA C-MAG HS7 manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 200 dev/dak. karıştırma hızında sürekli karıştırılmıştır. EF reaksiyonları 200 dakikalık periyotlarla yürütülmüş olup, elektroliz esnasında her 10 dakikada bir reaktör ortamının pH, iletkenlik, sıcaklık, Hach-Lange HQ40D bir multiparametre ölçer kullanılarak ölçülmüştür. EF deney düzeneği **Şekil 2.3**'de verilmektedir.

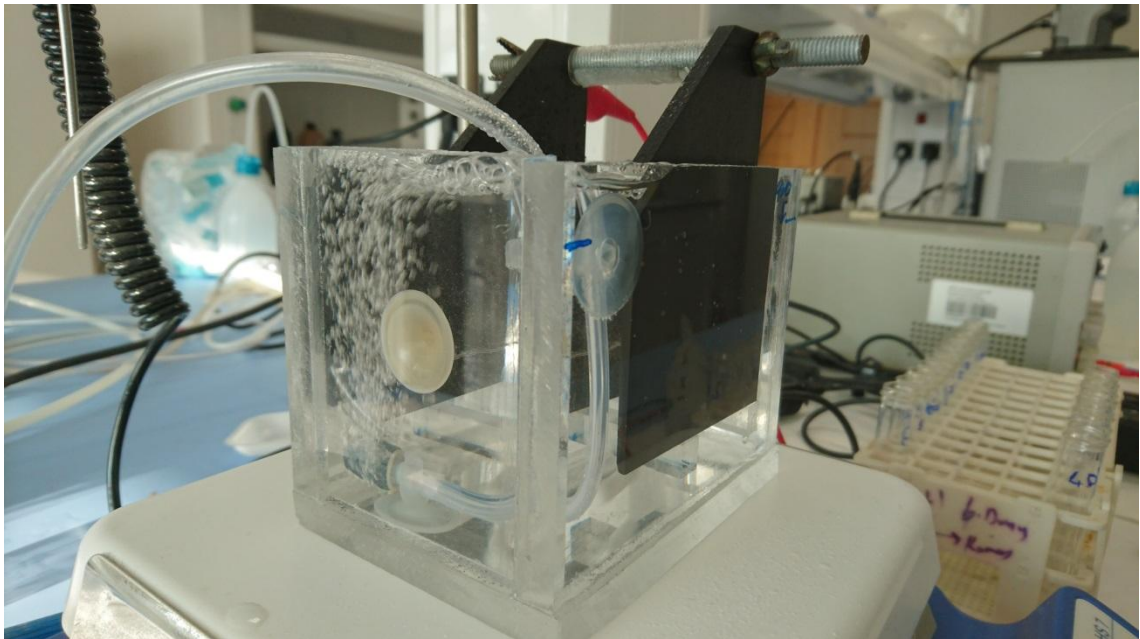


Şekil 2.3. Elektro-Fenton prosesi deney düzeneği

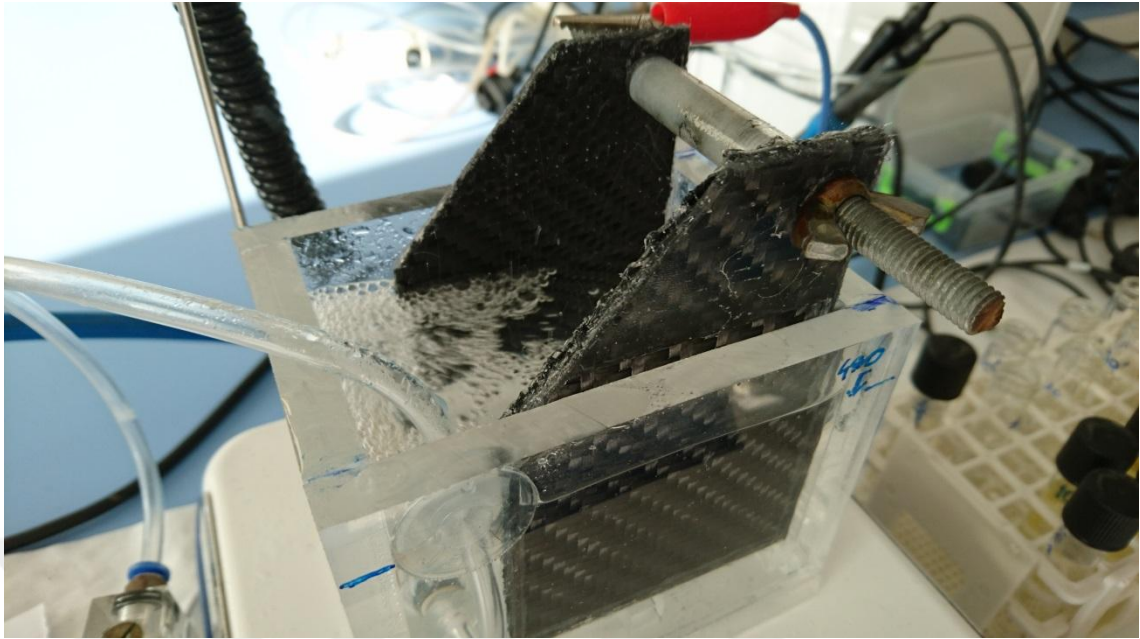
2.1.1. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretimi

Çalışmanın bu aşamasında EF reaksiyonlarında H₂O₂ üretim miktarını arttırmak üzere sistem performansını geliştirmek amaçlanmıştır. EF çalışmalarında olduğu gibi karşıt elektrot olarak 110 x 75 x 7 mm ebatlarında 2 adet grafit plaka ve 2 adet karbon kumaş plaka katot, bir iletken vasıtasıyla birbirine bağlı şekilde kullanılmıştır. Çalışma

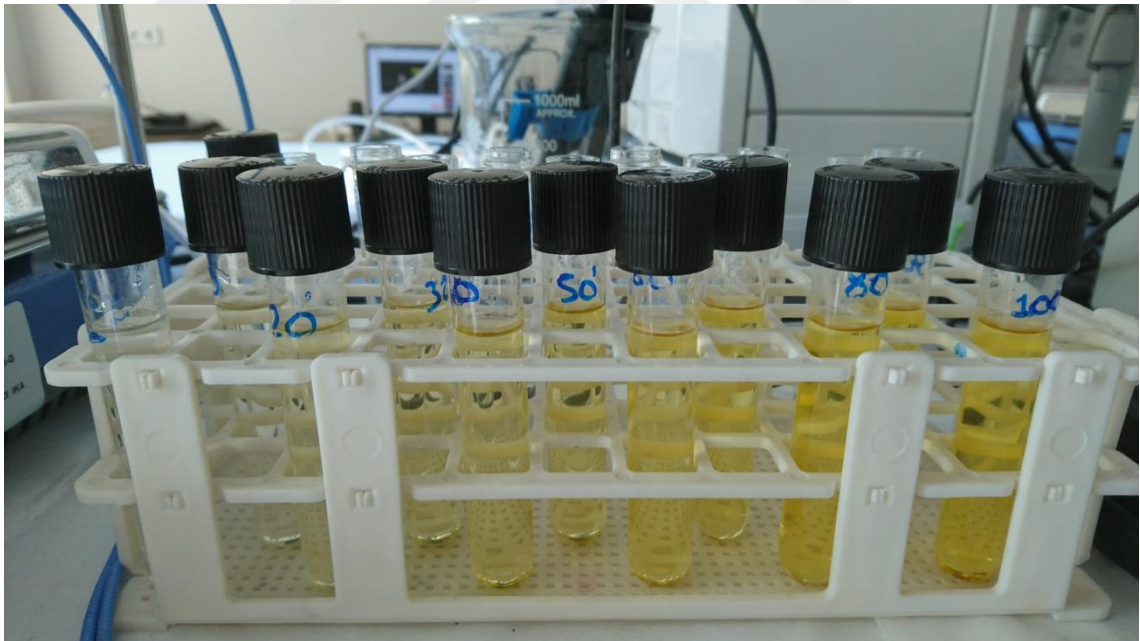
elektrodu olarak ise 150 mm uzunluğunda Pt (Platin) bir tel grafit ve karbon kumaş plakaların arasında yatay şekilde konumlandırılmıştır. Elektrotlar, bir dijital güç kaynağına bağlanmış ve sabit akım koşullarında kullanılmıştır. Reaksiyonlar 500 mL'lik çözelti ortamında gerçekleştirilmiş olup iyonik şiddeti sağlamak amacıyla çözeltiye 50 mM Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalarda anot materyali olarak platin tel ve katot materyali olarak grafit plaka ve karbon kumaş plaka kullanılmış olup anot-katot arası mesafe 40 mm olarak sabit tutulmuştur. Çözeltinin homojenize edilmesi için IKA C-MAG HS 7 marka bir manyetik katıştırıcı kullanılarak 200 dev/dak.'da sabit karıştırma işlemi uygulanmıştır. Ayrıca çalışmalarda tüm elektroliz süreleri 100 dk olarak seçilmiştir. Deneysel pH, akım, destek elektrolit konsantrasyonu, hava debisi parametrelerinde farklı denemeler yapılmıştır. İlk parametre olan pH'da; pH 2, pH 3, pH 4, pH5 ve pH 6'da, akımda; 20 mA, 40 mA, 60 mA, 80 mA ve 100 mA'de, destek elektrolit konsantrasyonunda; 25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM, ve 125 mM'da grafit ve karbon kumaş gibi iki farklı katot materyalleriyle ayrı ayrı denemeler yapılmıştır. Grafit plaka ve karbon kumaş plakalara ait deney düzenekleri ve H₂O₂ üretim çalışmaları Şekil 2.4, Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.4. H₂O₂ üretim deneylerinde kullanılan grafit plakalı deney düzenegi

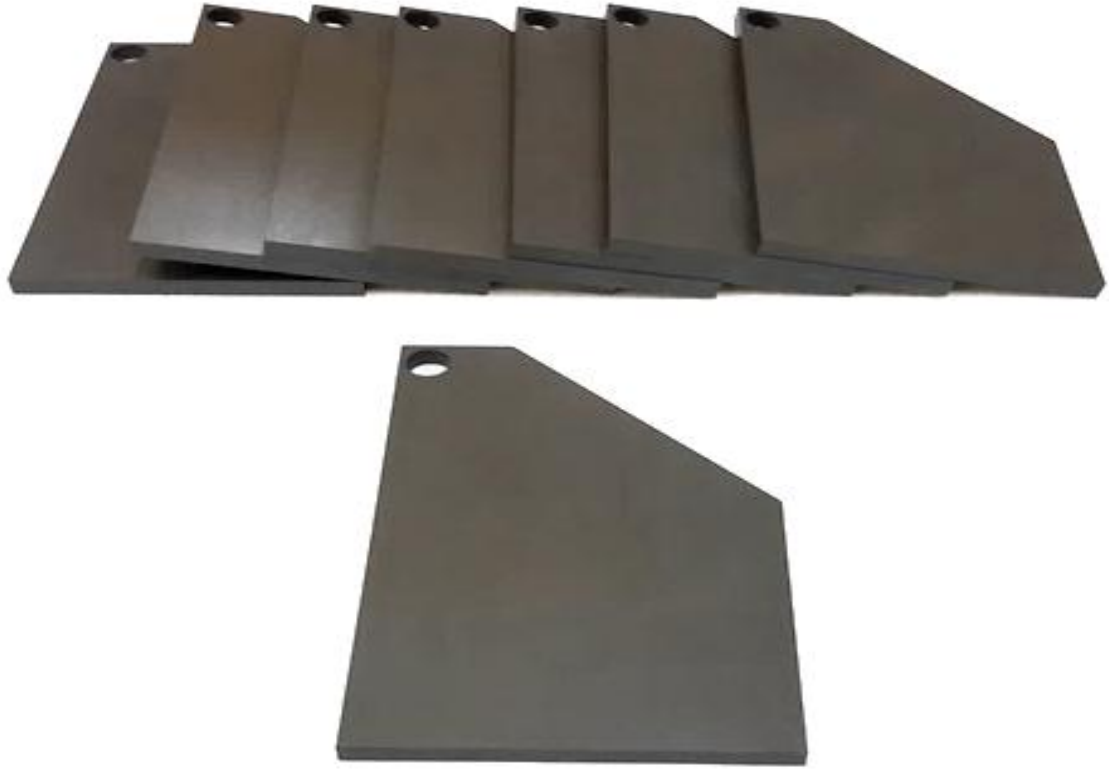


Şekil 2.5. H₂O₂ üretim deneylerinde kullanılan karbon kumaş plakalı deney düzeneği



Şekil 2.6. H₂O₂ üretim çalışmalarında başlangıç ve son durumdaki değişim

Şekil 2.7'de H₂O₂ üretim çalışmalarında kullanılan grafit katot materyale ait bir görünüm verilmektedir. Kullanılan katot materyalin elektrokimyasal çalışmalar açısından en önemli özelliği sahip olduğu karbon içeriğidir.

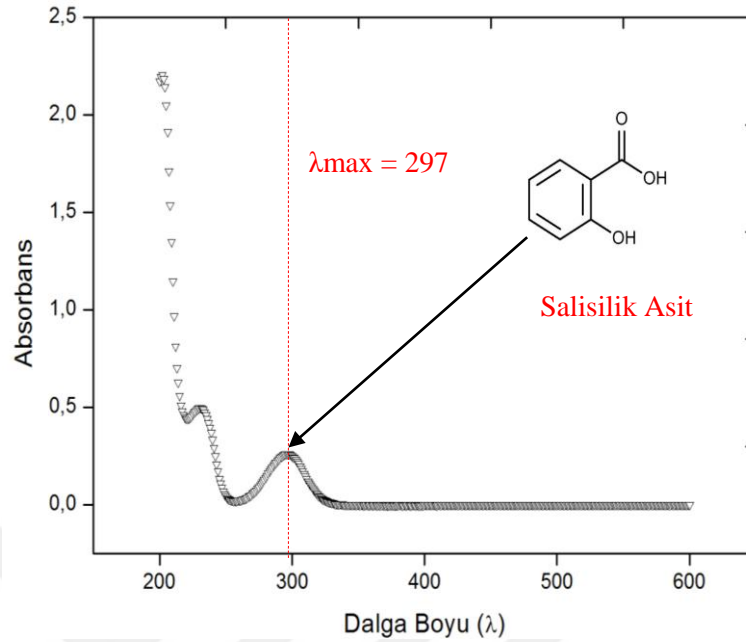


Şekil 2.7. Elektrokimyasal H₂O₂ Üretimi Çalışmalarında Kullanılan Grafit Katot Materyalin Görünümü.

Karbonun kristal biçimli allotropu olan grafit diğer ametallerin aksine elektrik akımını iyi iletme özelliğine sahiptir. Bu nedenle çalışmalarımızda yüksek karbon içeriğine sahip (> %99,9) grafit ve karbon kumaş katot materyali tercih edilmiştir.

2.2. Kullanılan Materyal

EF çalışmasında anot olarak düşük karbon içerikli SS316-L çeliği, katot olarak yüksek saflıkta grafit ve karbon kumaş elektrotlar kullanılmıştır. Deneysel sonucu yapılan Fe⁺² ve SA analizlerinde Hach-Lange DR3800 ve UV bölge taramaları için DR6000 model spektrofotometreler kullanılmıştır. Şekil 2.8'de SA için 200-600 nm (UV bölgede) arasında yapılan absorban taraması verilmiştir. Bu absorban taraması sonucunda deneysel çalışmalarda kullanılacak maks. dalga boyu 297 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.8. SA için Maks. Absorbans veren dalgaboyunun belirlenmesi.

2.2.1. Grafit ve Karbon Kumaş Katot Materyallerinin Özellikleri

EF sisteminin oksidasyon kapasitesi temelde elektrolizde kullanılan katot materyalle ilişkilidir. EF prosesi için ilk olarak göz önüne alınması gereken kriter katot materyalinin H₂O₂ üretim miktarıdır. Kullanılan katot materyalin H₂O₂ üretebilme kapasitesi kirletici maddenin giderimi açısından oldukça önemlidir [57]. Deneysel çalışmalarda kullanılan grafit katot materyal Türkiye’de faaliyet gösteren SKC Karbon San. ve Tic. A.Ş.’den temin edilmiştir. Grafit katot materyale ait teknik özellikler **Tablo 2.1**’de verilmektedir [50].

Tablo 2.1. Grafit katot materyale ait teknik özellikler.

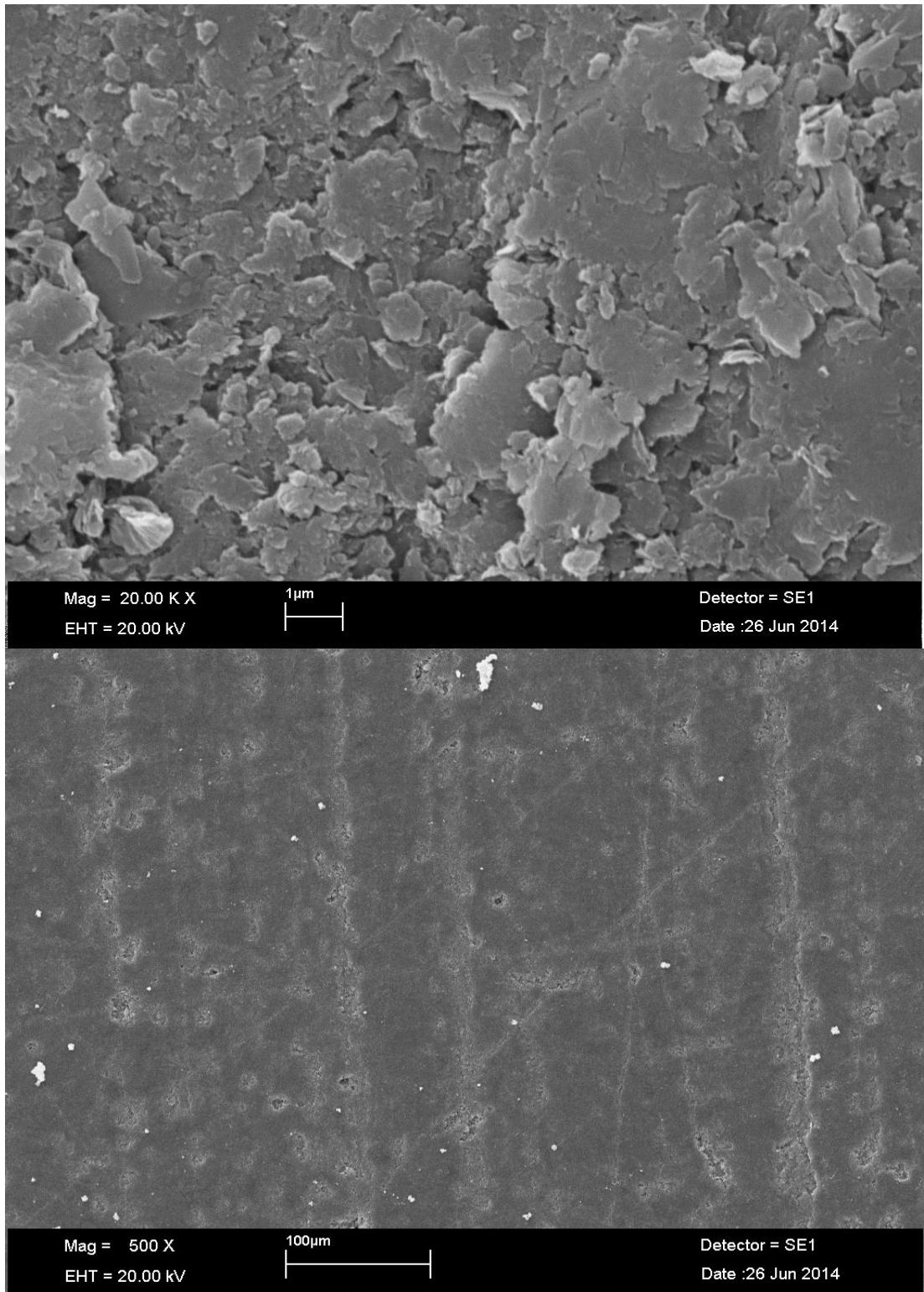
PARAMETRE	BİRİM	DEĞERLER			
Serbest Yoğunluk	g/cm ³	1,63 - 1,72	1,66 - 1,76	1,67 - 1,77	1,68 - 1,77
Spesifik Elektriksel İletkenlik	μΩm	4,9 - 7,5	4,9 - 5,7	4,5 - 5,5	4,0 - 5,5
Termal İletkenlik	W/(K.m)	160 - 210	220 - 270	250 - 280	250 - 300
Termal Genleşme Katsayısı	μm/(K.m)	0,7 - 1,8	0,3 - 0,7	0,3 - 0,6	0,3 - 0,6

Deneysel çalışmalarda kullanılan karbon kumaş materyal Türkiye, Denizli’de faaliyet gösteren Spinteks Tekstil firmasından temin edilmiştir. Karbon kumaş materyale ait teknik özellikler **Tablo 2.2**’de verilmektedir [58].

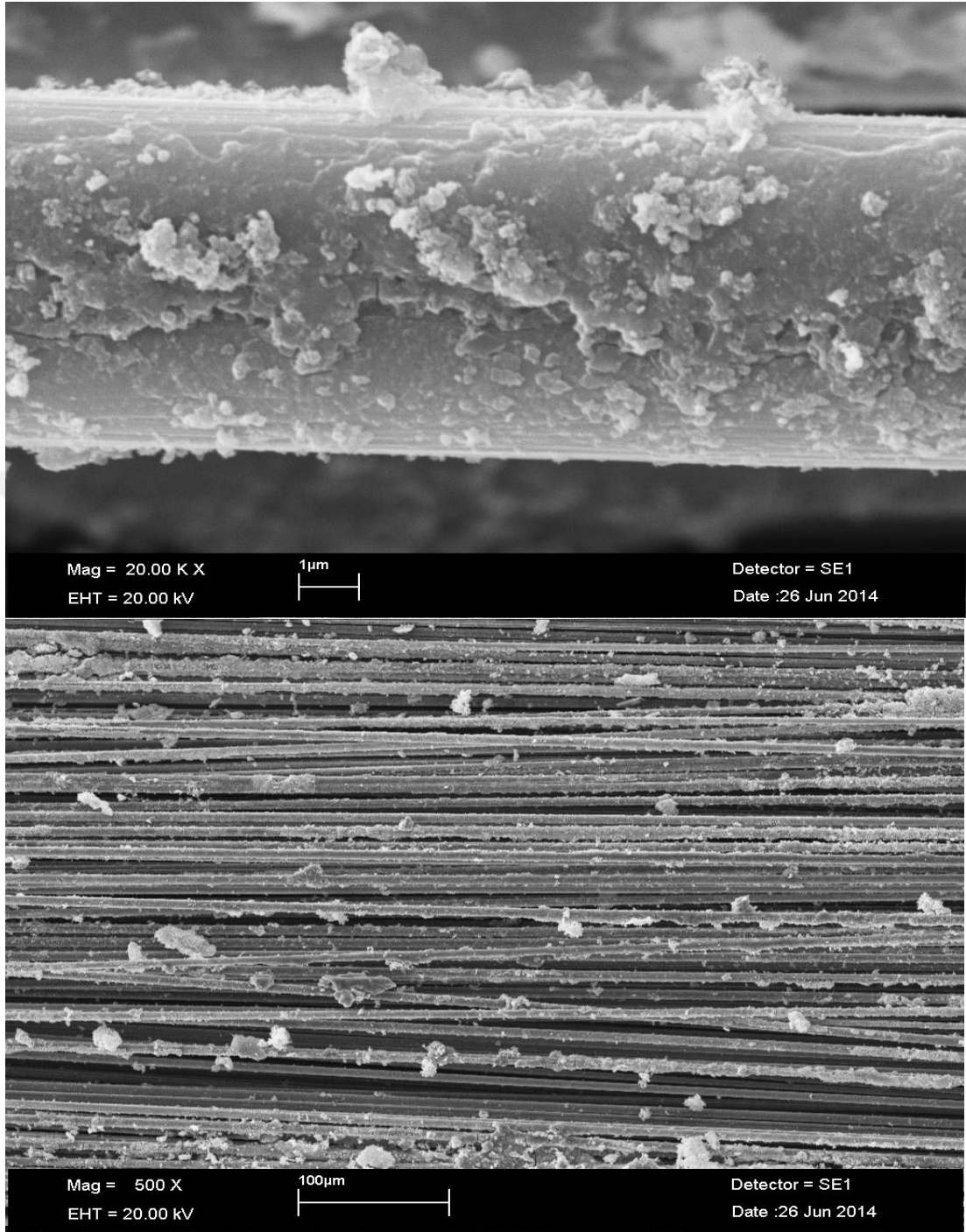
Tablo 2.2. Karbon kumaş katot materyale ait teknik özellikler.

PARAMETRE	DEĞERİ
Yoğunluk	1,8 g/cm ³
Isıl İletkenlik	20 w/k.m
Germe- Çekme Dayanımı	Germe modülü 220-240 GPa Germe dayanımı 3450-4850 MPa
Lif Çapı	5,8 µg
Kopma Uzaması	% 1,6 - 1,22
Elektriksel öz direnç	1650 µΩ

EF çalışmalarında H₂O₂ üretim çalışmalarında kullanılan Grafit ve Karbon kumaş materyallerine ait SEM çekimi görüntüleri **Şekil 2.9** ve **Şekil 2.10**’da verilmektedir.



Şekil 2.9. Grafite ait 1 μm ve 100 μm uzaklık birimlerinde SEM görüntüleri.



Şekil 2.10. Karbon kumaşa ait 1 µm ve 100 µm uzaklık birimlerinde SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi karbon kumaşın lifli yapısı itibariyle grafitte göre daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Karbon kumaşın spesifik yüzey alanının grafitten daha yüksek olması H_2O_2 üretim kapasitesinin de grafitte göre daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

2.3. Kullanılan Kimyasallar

EF deneylerinde stok demir çözeltisi için demir (II) amonyum sülfat (Merck %99) kullanılmıştır. EF denemelerinde reaktör içerisinde demir (II) analizleri için 1:10 Fenantrolin monohidrat (Aldrich %97), Sülfürik asit (Merck %97) ve pH tamponlayıcı olarak amonyum asetat (Merck %96) çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal hidrojen peroksit üretimi denemelerinde ise sodyum sülfat (Merck %99) destek elektrolit olarak kullanılmış ve oluşan hidrojen peroksit miktarının ölçümünde ise potasyum titanyum oksalat (Alfa Aesar) kullanılmıştır.



BÖLÜM 3

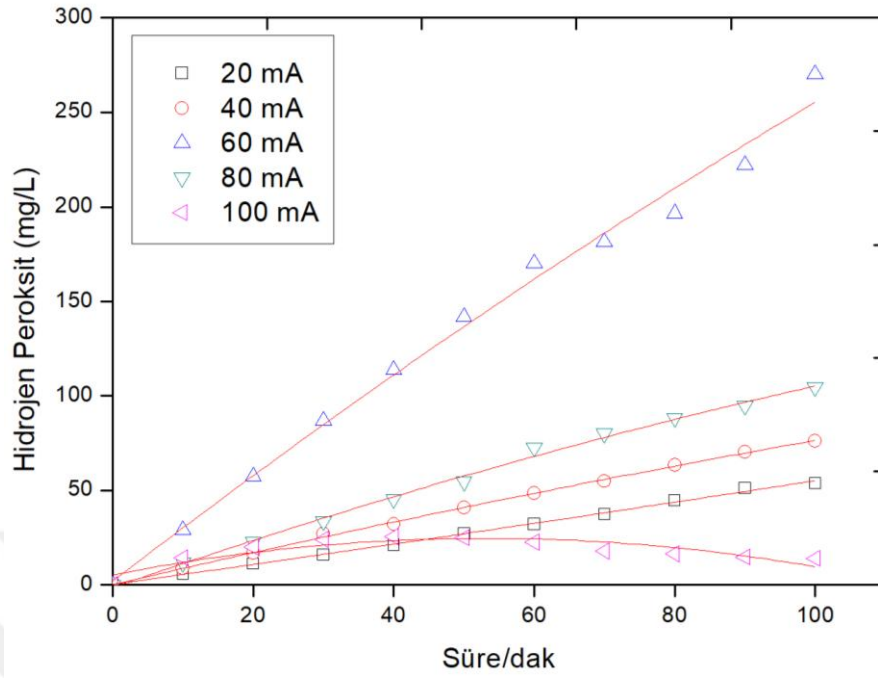
BULGULAR

3.1. Elektrokimyasal Olarak H₂O₂ Üretim Çalışmalarına Ait Bulgular

Tez çalışması dâhilinde ön denemeler olarak farklı pH, akım şiddetleri, destek elektrolit konsantrasyonları ve saf O₂ hava debilerinde H₂O₂ üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde 2 adet grafit plaka ve 2 adet karbon kumaş plakadan oluşan bir katot çifti ve bu katot çifti arasına 3'er cm eş uzaklıkta yer alan bir adet platin tel anot kullanılmıştır. Aynı parametreler karbon kumaşın H₂O₂ üretim kapasitesi için de kullanılmıştır. Reaktör ortamında Fe⁺² iyonlarının bulunması durumunda FO reaksiyonu gerçekleşeceğinden üretilen H₂O₂'nin parçalanması sebebiyle analizler saf su ortamında yürütülmüştür. Grafit plaka ve karbon kumaşın H₂O₂ üretim kapasitelerinin karşılaştırılması sağlanmıştır.

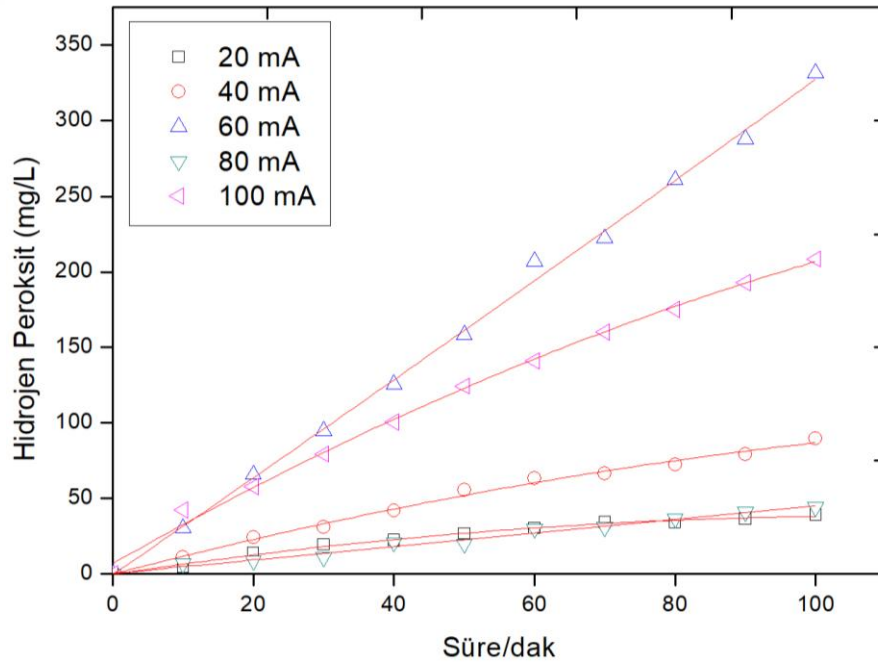
3.1.1. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akımın optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla katot materyali olarak grafit plaka (110 x 75 x 7 mm) ve karbon kumaş (110 x 75 x 7 mm) kullanılarak 20 mA, 40 mA, 60 mA, 80 mA ve 100 mA akım şiddetlerinde 500 ml'lik çözelti hacmi ile 100 dakikalık H₂O₂ üretimi ön denemeleri yürütülmüştür. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar **Şekil 3.1** ve **Şekil 3.2**'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Grafit plaka ile farklı akım değerlerinde H_2O_2 üretiminin araştırılması

[Koşullar: (pH: 3, Destek elektrolit kons.: 50 mM Na_2SO_4 , Saf O_2 debisi: 0,3 L/dk, λ : 400 nm)]



Şekil 3.2. Karbon kumaş plaka ile farklı akım değerlerinde H_2O_2 üretiminin araştırılması

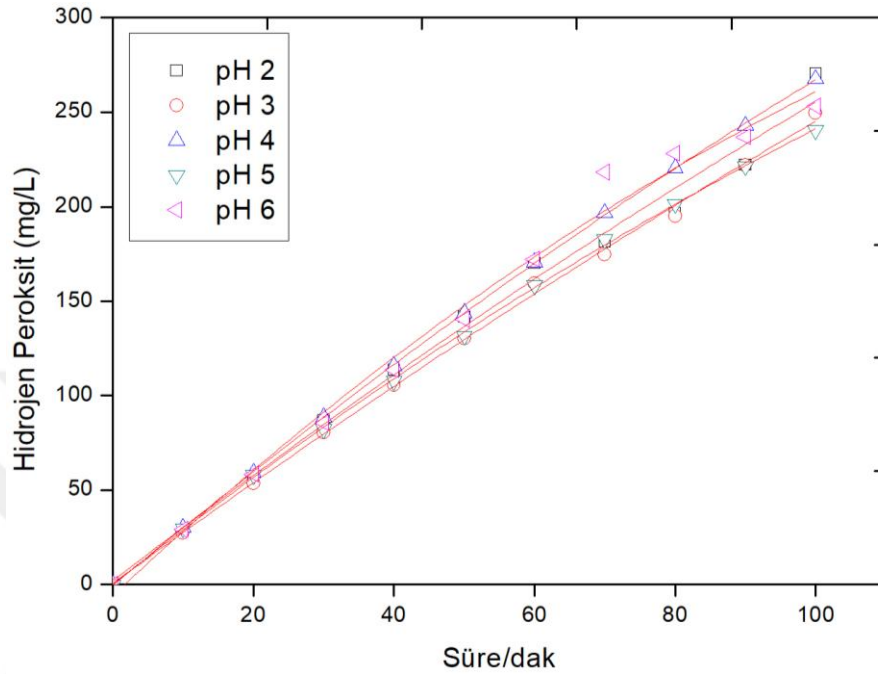
[Koşullar: (pH:3, Destek elektrolit kons.: 50 mM Na_2SO_4 , Saf O_2 debisi: 0,3 L/dk, λ : 400 nm)]

Şekil 3.1'e bakıldığında Grafit plakanın uygulanan tüm akım şiddetlerinde peroksit üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen 60 mA akım şiddetinin en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.1**'den de görüleceği üzere özellikle 100 mA gibi yüksek akım şiddetlerinde elektrolizin ilerleyen sürelerinde peroksit üretimi sabit bir platoya ulaşmakta ve hatta 80. dakikadan sonra azalışa geçmesine rağmen optimum 60 mA akım şiddeti uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. Konuyla ilgili literatür araştırmaları incelendiğinde Xia ve arkadaşları (2015) fırça yapılı karbon kumaş katot ile poliakrilonitril giderimi üzerine yürüttükleri çalışmada artan akım şiddetleri ile H₂O₂ elektro-üretiminde lineer bir şekilde artış gösterdiğini rapor etmektedir. Ancak çalışmalarında uyguladıkları 50-350 mA akım şiddetleri ile 300 mA'e kadar artış elde ettikleri, diğer taraftan, 350 mA akım değerinde H₂O₂ üretiminde bir azalış meydana geldiğini belirtmektedir. Bu azalışın muhtemel sebebi, yüksek akım şiddeti değerlerinde H₂O₂'in anot bölgesinde parçalanması ayrıca H₂O₂'in kendi kendini parçalaması olarak yorumlanmaktadır [59]. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda grafit katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 270,25 mg/L'dir. **Şekil 3.2**'ye bakıldığında Grafit plakanın uygulanan tüm akım şiddetlerinde peroksit üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen 60 mA akım şiddetinin en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.2**'den de görüleceği üzere özellikle 100 mA gibi yüksek akım şiddetlerinde elektrolizin ilerleyen sürelerinde peroksit üretimi sabit bir platoya ulaşmakta ve hatta 60. dakikadan sonra azalışa geçmesine rağmen optimum 60 mA akım şiddeti uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda karbon kumaş katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 331,50 mg/L'dir.

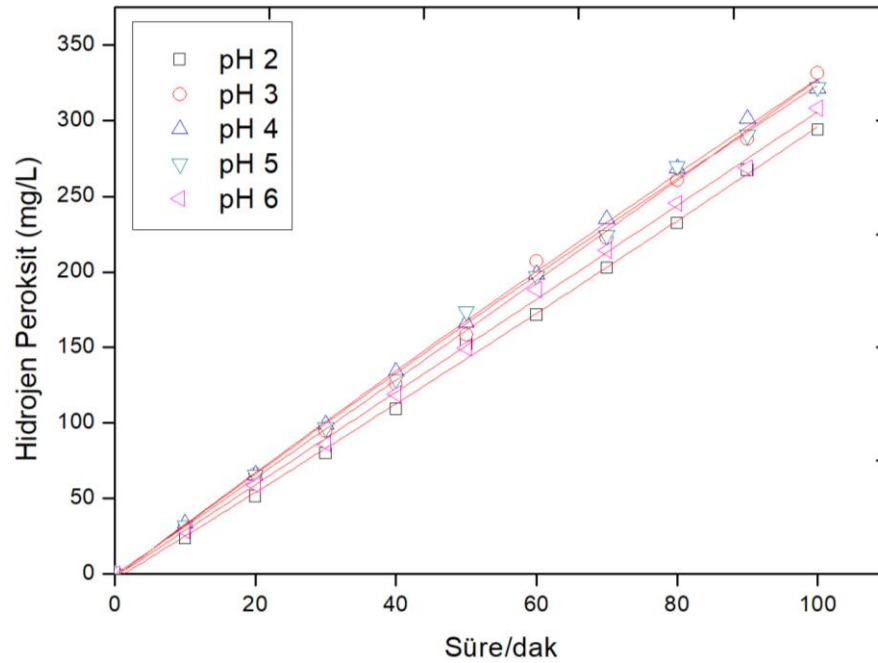
3.1.2. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde pH'ın Etkisi

pH'ın optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla katot materyali olarak grafit plaka (110 x 75 x 7 mm) ve karbon kumaş (110 x 75 x 7 mm) kullanılarak pH 2, pH 3, pH 4, pH 5 ve pH 6 değerlerinde 500 ml'lik çözelti hacmi ile 100 dakikalık H₂O₂ üretimi ön

denemeleri yürütülmüştür. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar **Şekil 3.3** ve **Şekil 3.4**'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Grafit plaka ile farklı pH değerlerinde H₂O₂ üretiminin araştırılması
[Koşullar: (Akım:60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM Na₂SO₄, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 400 nm)]

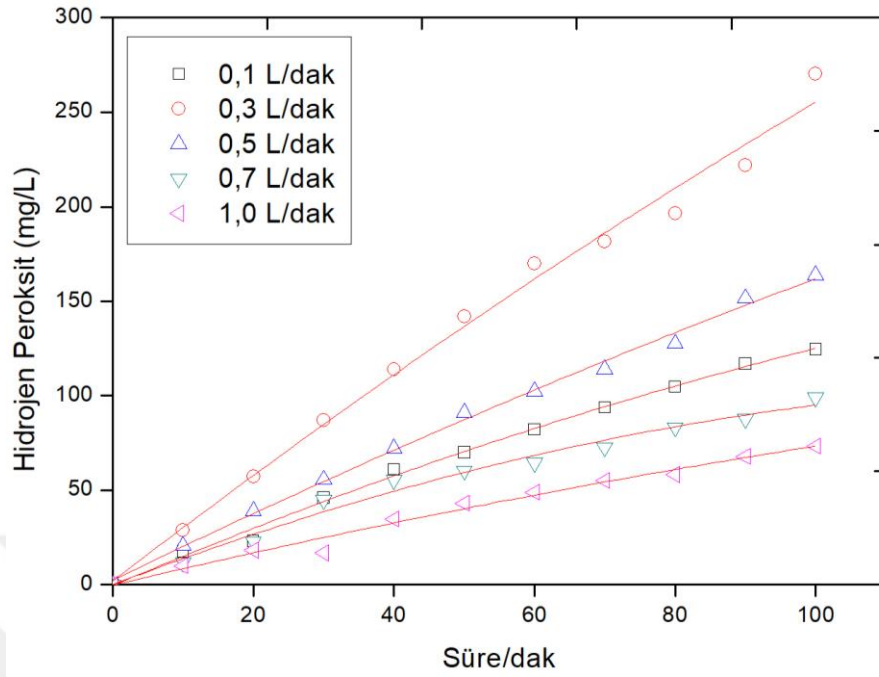


Şekil 3.4. Karbon kumaş plaka ile farklı pH değerlerinde H₂O₂ üretiminin araştırılması
[Koşullar: (Akım:60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM Na₂SO₄, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 400 nm)]

Şekil 3.3'e bakıldığında Grafit plakanın uygulanan tüm pH değerlerinde H_2O_2 üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen pH 2'de en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. EF reaksiyonları genellikle pH 2-4 arasında meydana gelir. $OH\bullet$ üretimi için optimum pH değeri 2,8'dir. Çünkü daha yüksek pH değerinde +3 değerlikli demir iyonları Fe(III) hidroksitler formunda çökmeye başlayacaktır. Diğer taraftan daha düşük pH değerlerinde ise +3 değerlikli demir, H_2O_2 ile stabil kompleksler oluşturma eğilimindedir [60]. Bu nedenle çalışma kapsamında elde edilen optimum pH değeri literatür değerleriyle önemli ölçüde paralellik göstermektedir. **Şekil 3.3**'ten de görüleceği üzere özellikle tüm pH aralıklarında H_2O_2 üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 60 mA akım şiddeti uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda grafit katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 270,25 mg/L'dir. **Şekil 3.4**'e bakıldığında Karbon Kumaş plakanın uygulanan tüm pH değerlerinde H_2O_2 üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen pH 3'te en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.4**'ten de görüleceği üzere özellikle tüm pH aralıklarında H_2O_2 üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 60 mA akım şiddeti uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda karbon kumaş katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 331,50 mg/L'dir.

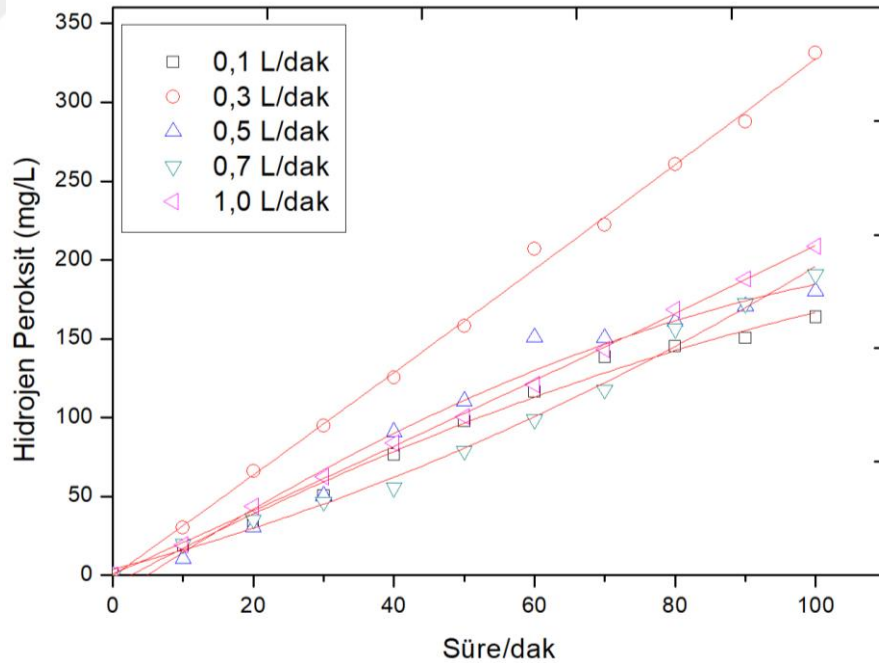
3.1.3. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Üretiminde Hava Debisinin Etkisi

Hava debisinin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla katot materyali olarak grafit plaka (110 x 75 x 7) mm ve karbon kumaş (110 x 75 x 7 mm) kullanılarak 0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 ve 1 L/dak değerlerinde 500 ml'lik çözelti hacmi ile 100 dakikalık H_2O_2 üretimi ön denemeleri yürütülmüştür. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar **Şekil 3.5** ve **Şekil 3.6**'de verilmektedir.



Şekil 3.5. Grafit plaka ile farklı saf O₂ debi değerlerinde H₂O₂ üretiminin araştırılması

[Koşullar: (pH: 2, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM Na₂SO₄, λ: 400 nm)]



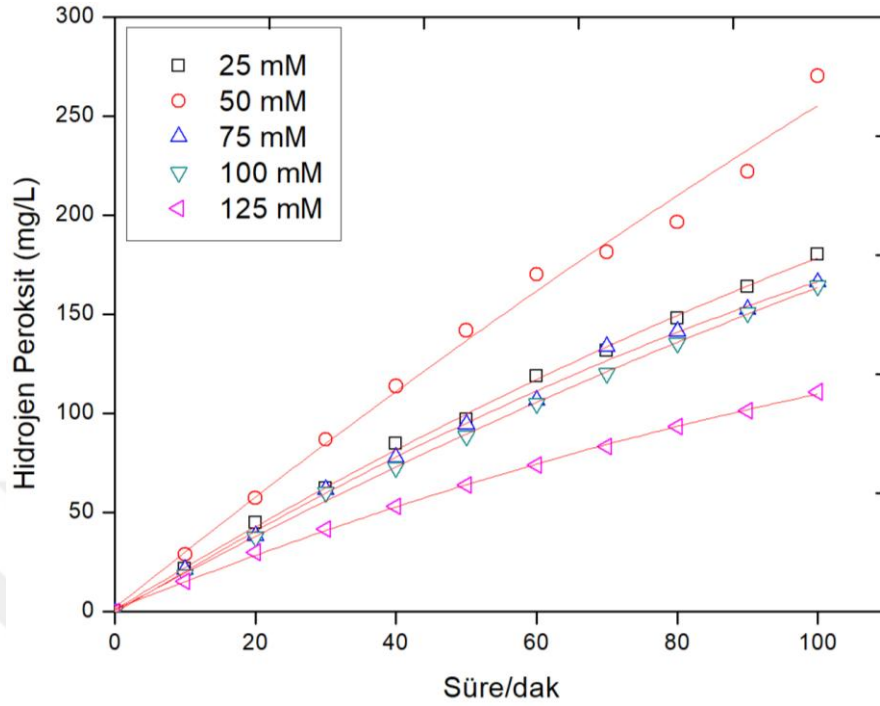
Şekil 3.6. Karbon kumaş plaka ile farklı saf O₂ debi değerlerinde H₂O₂ üretiminin araştırılması

[Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM Na₂SO₄, λ: 400 nm)]

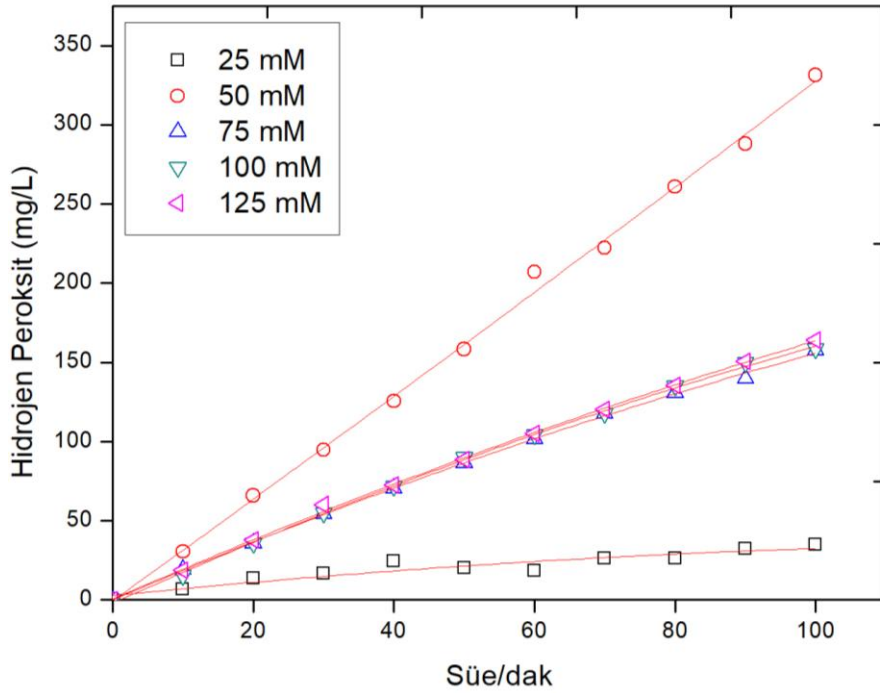
Şekil 3.5'e bakıldığında Grafit plakanın uygulanan tüm saf O₂ debi değerlerinde H₂O₂ üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen 0,3 L/dk debide en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.5**'ten de görüleceği üzere özellikle tüm saf O₂ debi değerlerinde H₂O₂ üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 0,3 L/dk debi uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda grafit katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 270,25 mg/L'dir. Saf oksijen akış debisindeki artış çözelti içerisinde oksijenin kütle transferine pozitif bir yönde katkı sunmaktadır. Bu nedenle çözeltinin çözünmüş oksijen konsantrasyonunun artması doğrudan H₂O₂ üretimini artırmaktadır. Xia ve arkadaşları, anaerobik ve protozoa gibi bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde kullanılan metronidazole isimli antibiyotiğin EF prosesi ile giderimi için uygun koşulları araştırdıkları bir çalışmada H₂O₂ üretiminin 0,21 L/dk sabit hava akışında optimum değere ulaştığını rapor etmektedir. Sözü geçen hava akış debisinin üzerinde ise kullandıkları gaz difüzyon elektrodunun yüzeyinin aşırı miktarda hava kabarcıkları ile kaplandıklarını, bu nedenle H₂O₂ üretiminin dramatik bir şekilde azaldığını ifade etmektedir [61]. Tez çalışmasında kullanılan her iki katot materyal için yüksek hava akış debilerinde benzer durumlar gözlemlenmiştir. **Şekil 3.4**'e bakıldığında Karbon Kumaş plakanın uygulanan tüm saf O₂ debi değerlerinde H₂O₂ üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen 0,3 L/dk debide en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.3**'ten de görüleceği üzere özellikle tüm saf O₂ debi değerlerinde H₂O₂ üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 0,3 L/dk debi uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda karbon kumaş katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 331,50 mg/L'dir.

3.1.4. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Üretiminde Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Destek elektrolit konsantrasyonunun optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla katot materyali olarak grafit plaka (110 x 75 x 7) mm ve karbon kumaş (110 x 75 x 7) mm kullanılarak 25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM ve 125 mM değerlerinde 500 ml'lik çözelti hacmi ile 100 dakikalık H₂O₂ üretimi ön denemeleri yürütülmüştür. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar **Şekil 3.7** ve **Şekil 3.8**'de verilmektedir.



Şekil 3.7. Grafit plaka ile farklı destek elektrolit kons. değerlerinde H_2O_2 üretiminin araştırılması
 [Koşullar: (pH: 2, Akım: 60 mA, Saf O_2 debisi: 0,3 L/dk, λ : 400 nm)]



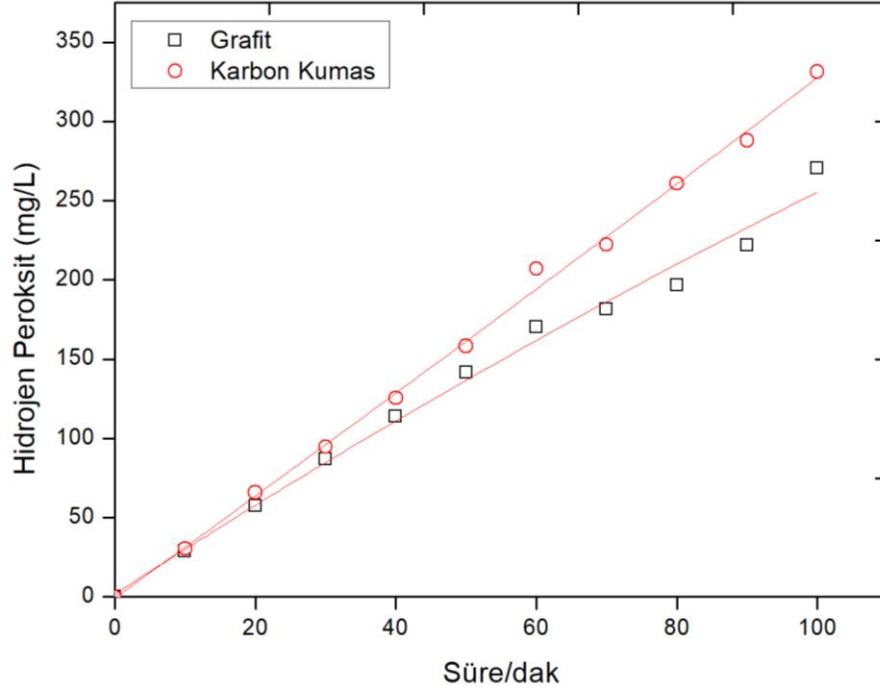
Şekil 3.8. Karbon kumaş plaka ile farklı destek elektrolit kons. değerlerinde H_2O_2 üretiminin araştırılması
 [Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Saf O_2 debisi: 0,3 L/dk, λ : 400 nm)]

Şekil 3.7'e bakıldığında Grafit plakanın uygulanan tüm destek elektrolit konsantasyonlarında H_2O_2 üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen 50 mM Na_2SO_4 derişiminde en iyi hidrojen peroksit üretimini sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.7'**den de görüleceği üzere özellikle tüm destek elektrolit konsantasyonlarında H_2O_2 üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 50 mM Na_2SO_4 konsantrasyonu uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. Destek elektrolitin çok düşük konsantrasyonları yetersiz elektrolitik iletkenlik yaratacağı için arzu edilenden daha yüksek bir potansiyel gerekmektedir. Diğer bir ifadeyle destek elektrolit doğrudan elektrot potansiyellerini etkilemektedir [62]. Karbon katot bazlı H_2O_2 üretimi çalışmalarında katot potansiyelinin doğrudan H_2O_2 üretimi üzerinde doğrudan önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Destek elektrolit konsantrasyonunun gereğinden fazla veya az kullanılması durumunda ihtiyaç duyulan katot potansiyeline ulaşmak zorlaşmaktadır ve bu da doğrudan H_2O_2 üretimine etki etmektedir. Ayrıca sülfat iyonlarının aşırı kullanımı halinde katot yüzeyinde parazitik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda grafit katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu maksimum 270,25 mg/L'dir. **Şekil 3.8'**e bakıldığında Karbon Kumaş plakanın uygulanan tüm destek elektrolit konsantasyonlarında H_2O_2 üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen 50 mM Na_2SO_4 derişiminde en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladığı görülmektedir. **Şekil 3.8'**den de görüleceği üzere özellikle tüm destek elektrolit konsantasyonlarında H_2O_2 üretimi gerçekleşmesine rağmen optimum 50 mM Na_2SO_4 konsantrasyonu uygulanarak gerçekleştirilen denemede tüm elektroliz süresi boyunca hidrojen peroksit üretiminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda karbon kumaş katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu maksimum 331,50 mg/L'dir.

3.1.5. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Üretiminde Elektrot Türünün Etkisi

En uygun elektrot türünün belirlenmesi amacıyla daha önce yapılan pH, akım, destek elektrolit ve hava debisi parametrelerinin optimizasyonu sonucu elde edilen bulgularla katot materyali olarak grafit plaka (110 x 75 x 7 mm) ve karbon kumaş plaka (110 x 75 x 7 mm) kullanılarak her iki plaka için optimum üretildiği parametreler baz alınıp her iki plaka için ayrı ayrı 500 ml'lik çözelti hacmi ile 100 dakikalık H_2O_2 üretimi ön

denemeleri yürütülmüştür. Belirtilen şartlarda denemelere ait sonuçlar **Şekil 3.9**'de verilmektedir.



Şekil 3.9. Grafit ve karbon kumaş plaka ile optimum parametre değerlerinde H₂O₂ üretiminin araştırılması

[Koşullar (Grafit): pH: 2, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 400 nm); (Karbon Kumaş): pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 400 nm]

Şekil 3.9'a bakıldığında her iki elektrot türü için H₂O₂ üretimi elektrokimyasal olarak gerçekleşmesine rağmen optimum parametre değerlerinde en iyi peroksit konsantrasyonlarını sağladıkları görülmektedir. **Şekil 3.9**'dan da anlaşılacağı üzere 100 dakikalık elektroliz süresi boyunca her iki elektrotun hidrojen peroksit üretiminde lineer'e yakın bir artış gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. 100 dakikalık elektroliz süresi sonucunda grafit katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 270,25 mg/L değerinde gerçekleşirken karbon kumaş katot ile elde edilen maksimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 331,50 mg/L değerinde gerçekleşmiştir. Özcan ve diğ (2008), karbon kumaş ve karbon köpük elektrotları ürettikleri H₂O₂ konsantrasyonlarına göre karşılaştırdıkları bir çalışmada sahip olduğu yüksek spesifik yüzey alanından dolayı karbon köpük elektrodun karbon kumaş elektroda göre daha yüksek H₂O₂ konsantrasyonları sağladığını belirtmektedir [57]. Literatür bilgilerine bağlı olarak;

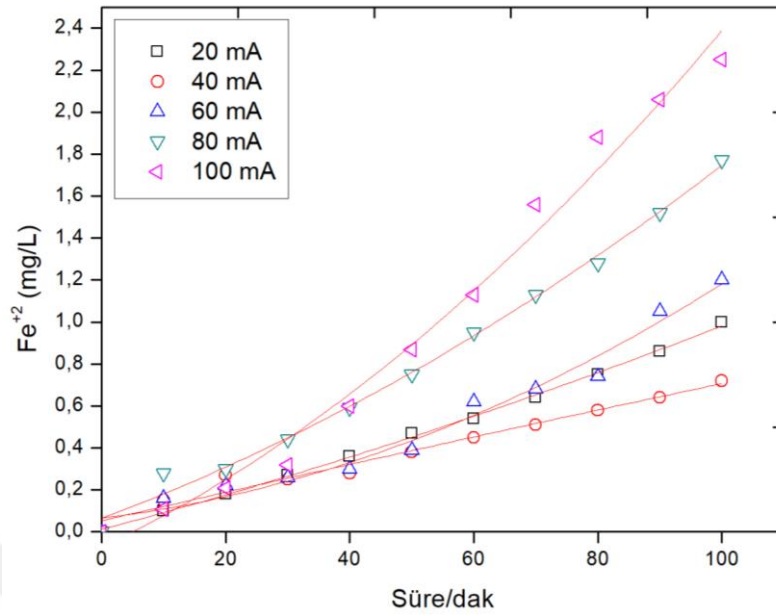
karbon esaslı katot materyalin yüzey alanının doğrudan H_2O_2 üretimi ile ilişkili olduğu söylenilebilir. Fenton reaktiflerinin konsantrasyonları ise uygun molar oranlarda kirletici giderim verimi üzerinde önemli bir artışa neden olmaktadır. Elde edilen deneysel bulgular göstermektedir ki; optimum deneysel koşullarda karbon kumaş, grafit katota göre %19 daha yüksek bir H_2O_2 üretimi sağlayabilmektedir.

3.2. Elektro-Fenton Prosesi İle Salisilik Asit Giderimine Ait Bulgular

Yapılan H_2O_2 üretimi deneyleri sonucunda; Grafit ve Karbon Kumaşın H_2O_2 üretimi performansları değerlendirildikten sonra SA giderimi için en uygun elektrot türünün karbon kumaş plaka olduğuna karar verilmiştir. Karbon kumaş materyal tercih sebepleri şu şekilde sıralanabilir: Karbon kumaşın grafitte kıyasla spesifik yüzey alanının daha fazla olması nedeniyle H_2O_2 üretim kapasitesinin grafitte göre daha yüksek olması, saflığının grafitte göre daha yüksek olması ve grafitte göre daha esnek pH aralığında çalışmaya elverişli olmasıdır.

3.2.1. Anot ve Katot SS316L Kullanılarak Çözelti Ortamında Oluşan Fe^{+2} Değişimi

Çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci Aşamada SS316-L çeliğinin EF reaksiyonları için gerekli olan Fe^{+2} katalizörü, farklı akım şiddeti değerlerinde çözelti ortamına hangi düzeylerde verdiği araştırılmıştır. Bu amaçla, anot ve katot elektrotları SS316-L çelik materyal olarak seçilmiş ve deneyler farklı akım değerlerinde saf su ortamında gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre ile 510 nm'de yapılan Fe^{+2} analizlerine ait deney sonuçları **Şekil 3.10**'da verilmektedir.



Şekil 3.10. Farklı Akım değerlerinde SS316-L anotun çözelti ortamına verdiği Fe^{+2} miktarları

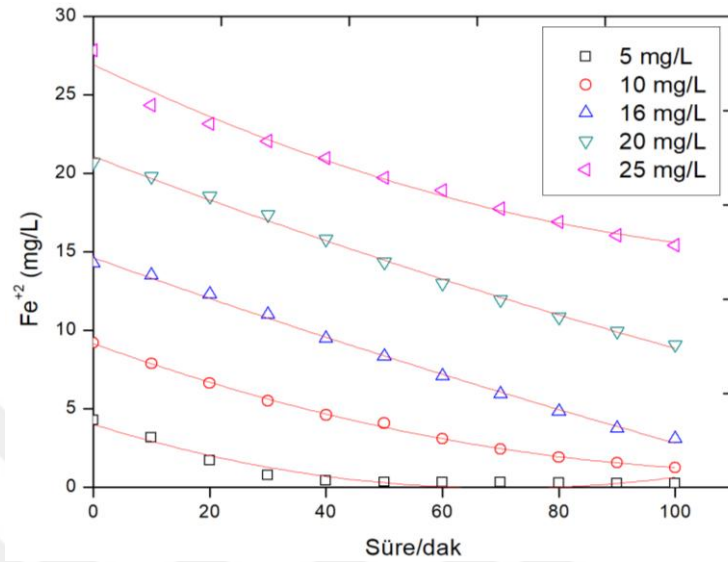
[Koşullar: (pH: 3, Destek elektrolit kons.: 50 mM, λ : 510 nm)]

SS316-L anotun saf su ortamına verdiği Fe^{+2} miktarları görülmektedir. Faraday kanununa göre sistemden geçen akım şiddetindeki artışla orantılı olarak anot materyalinin çözünme hızı da artmaktadır. Ancak sistme verilen akımın fazla olması H_2O_2 üretimini olumsuz yönde etkilediği için H_2O_2 üretimi açısından optimum değer olarak belirlenen 60 mA akım şiddetinde maksimum H_2O_2 üretimi sağlanmasından ötürü Şekil 3.10'da görüldüğü üzere SS316-L anotun 60 mA'de sisteme verdiği Fe^{+2} miktarı Fenton reaksiyonları için yeterli olacaktır.

3.2.2. Platin Anot ve SS316-L Katot Kullanılarak Çözelti Ortamında Bulunan Fe^{+2} 'nin Değişimi

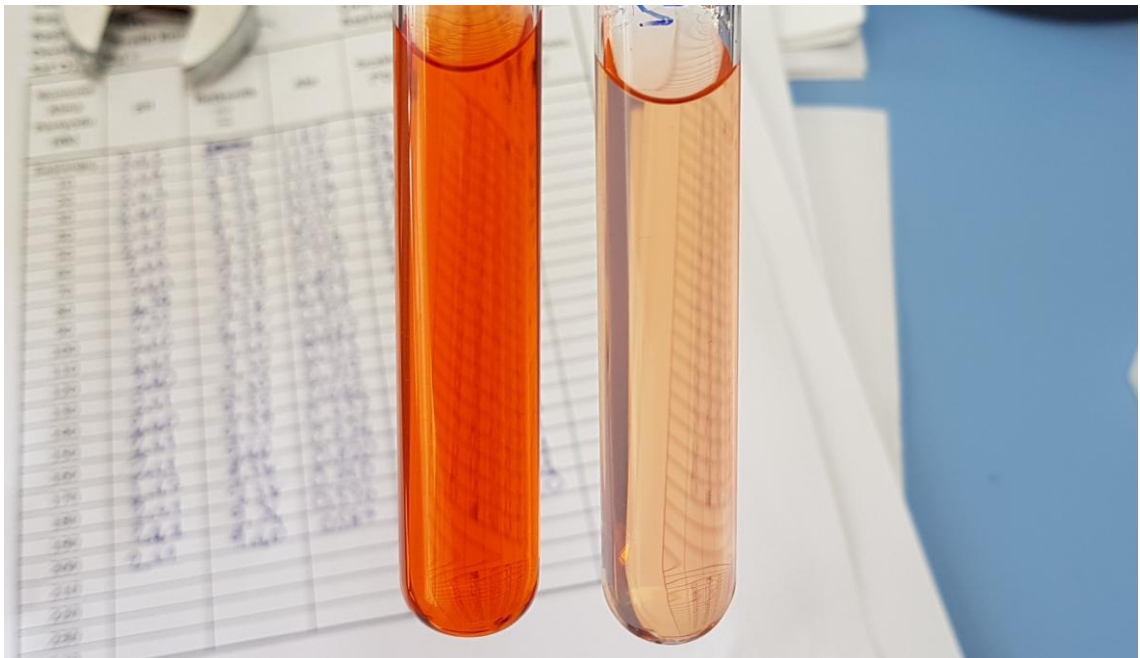
SA gideriminin ikinci aşamasında anot materyal olarak platin tel ve katot materyal olarak karbon kumaş plaka kullanılmıştır. Sisteme dışardan 0,3 L/dk debide saf O_2 sağlanmıştır. Saf su ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda standart metodlar ile $(NH_4)_2(FeSO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 'dan hazırlanan stok çözelti ile 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L ve 25 mg/L derişimlerinde reaktöre Fe^{+2} sağlanması için dışardan ilave edilmiştir. Burada amaç oksidasyon ile Fe^{+2} miktarının nasıl değiştiğini gözlemlemektir. Oksidasyon ile değişen farklı derişimlerdeki Fe^{+2} miktarlarındaki değişim Şekil 3.11'de

verilmektedir. Platin anot ve SS316L katot kullanılarak oksidasyon sonrası çözelti ortamında bulunan Fe^{+2} 'nin değişimi Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Oksidasyon ile farklı derişimlerde reaktöre verilen Fe^{+2} değışimi

[Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O_2 debisi: 0,3 L/dk. λ : 510 nm)]

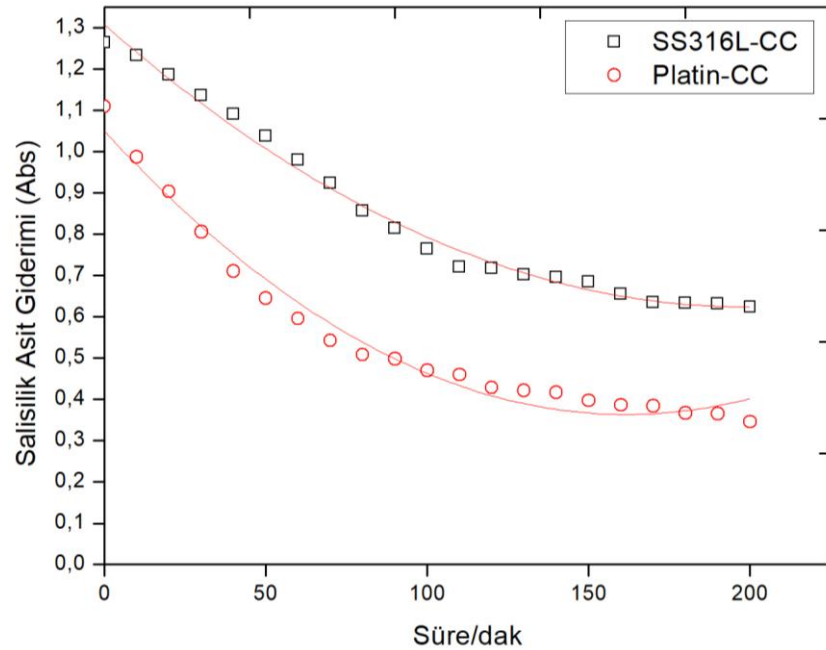


Şekil 3.12. Platin anot ve SS316-L katot kullanılarak oksidasyon sonrası çözelti ortamında bulunan Fe^{+2} 'nin değışimi

Şekil 3.12'den görüldüğü gibi reaktörde EF reaksiyonlarının Fe^{+2} ile katalizlenmesi için 10 mg/L ve üstü konsantrasyonda stok çözeltinin reaksiyon ortamına verilmesinin uygun olduğu görülmektedir. çözelti ortamında bulunan Fe^{+2} konsantrasyonunun artışı ile birlikte oluşan renkli kompleks daha koyu bir hale dönüşmekte ve dolayısıyla spektrofotometrik olarak demir düzeylerinin hassas bir biçimde ölçümüne olanak sağlamaktadır.

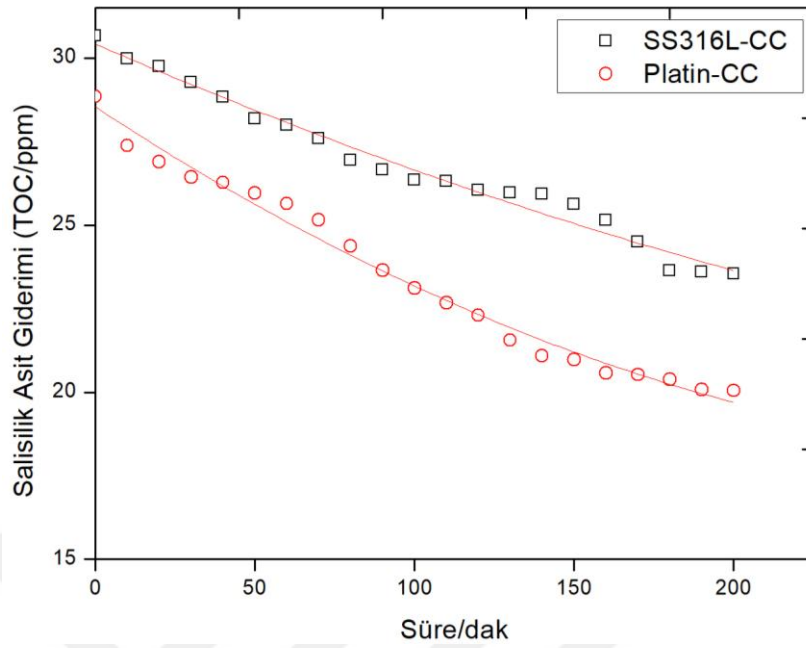
3.2.3. Elektro-Fenton Prosesinde Elektrot Türünün Salisilik Asit Giderimine Etkisi

Salisilik asitin EF prosesi ile giderim çalışmalarının üçüncü aşamasında farklı elektrot türlerinin giderime olan etkisi incelenmiştir. 50 mg/L başlangıç SA konsantrasyonuna sahip sulu çözeltide 200 dakikalık elektroliz işlemi sonrasında EF prosesi ile SA gideriminde SS316-L anot/Karbon kumaş katot olarak seçilen konfigürasyonda EF arıtım çalışmasında SA %50,71 oranında giderilmiştir ve ayrıca elektroliz sonrasında %23,20 oranında TOK giderimine ulaşılmıştır. Platin anot/Karbon kumaş katot elektrot çiftinin kullanıldığı EF arıtım çalışmasında, SA 200 dk'lık elektroliz sonrasında %68,80 oranında giderilmiş ve TOK ise %30,50 azalmıştır. Elde edilen sonuçlara ilişkin veriler **Şekil 3.13** ve **Şekil 3.14**'te verilmektedir.



Şekil 3.13. Salisilik Asit Giderimi Üzerine Farklı Elektrot Türlerinin Kullanımının Etkisinin Araştırılması

[Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O_2 debisi: 0,3 L/dk, λ : 297 nm)]



Şekil 3.14. EF prosesinde farklı elektrot türlerinin Salisilik Asit TOK giderim etkisinin araştırılması

[Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 297 nm)]

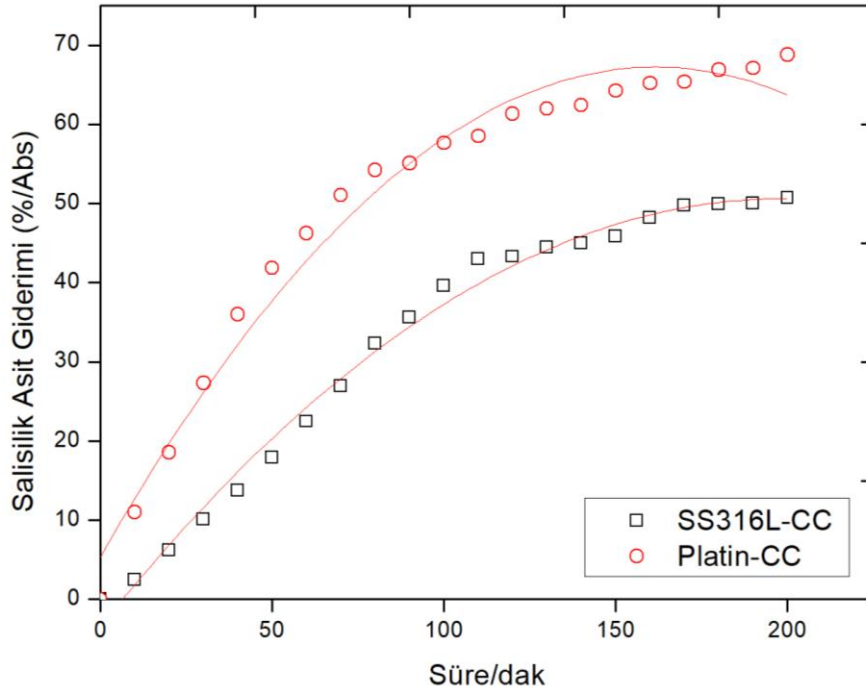
Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'ten anlaşılacağı üzere Platin/Karbon kumaş konfigürasyonlu EF sistemin SS316L-Karbon kumaş konfigürasyonlu EF sisteme göre salisilik asit ve TOK gideriminde daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4

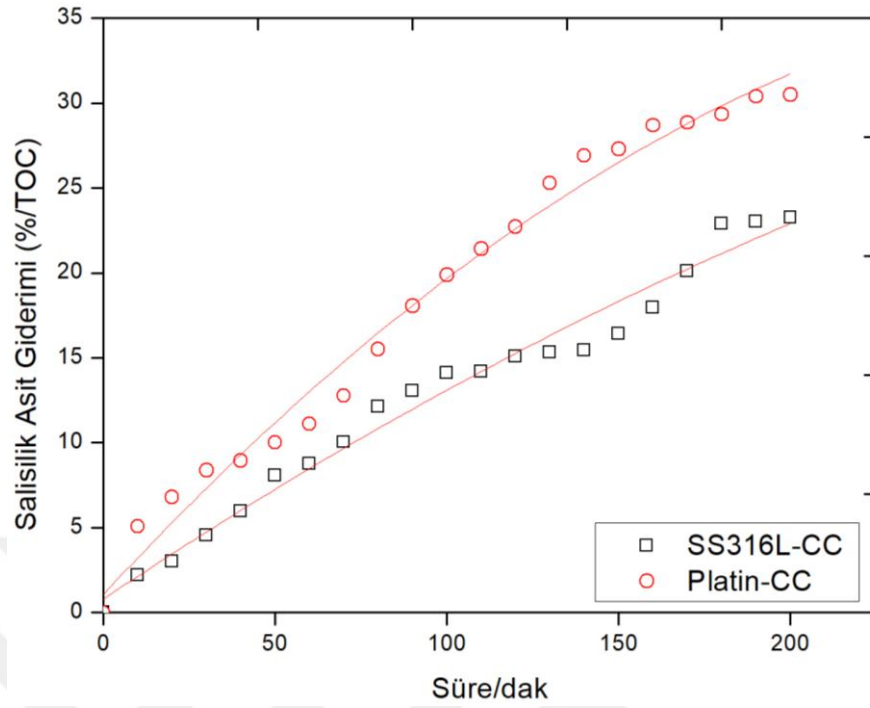
SONUÇLAR ve ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

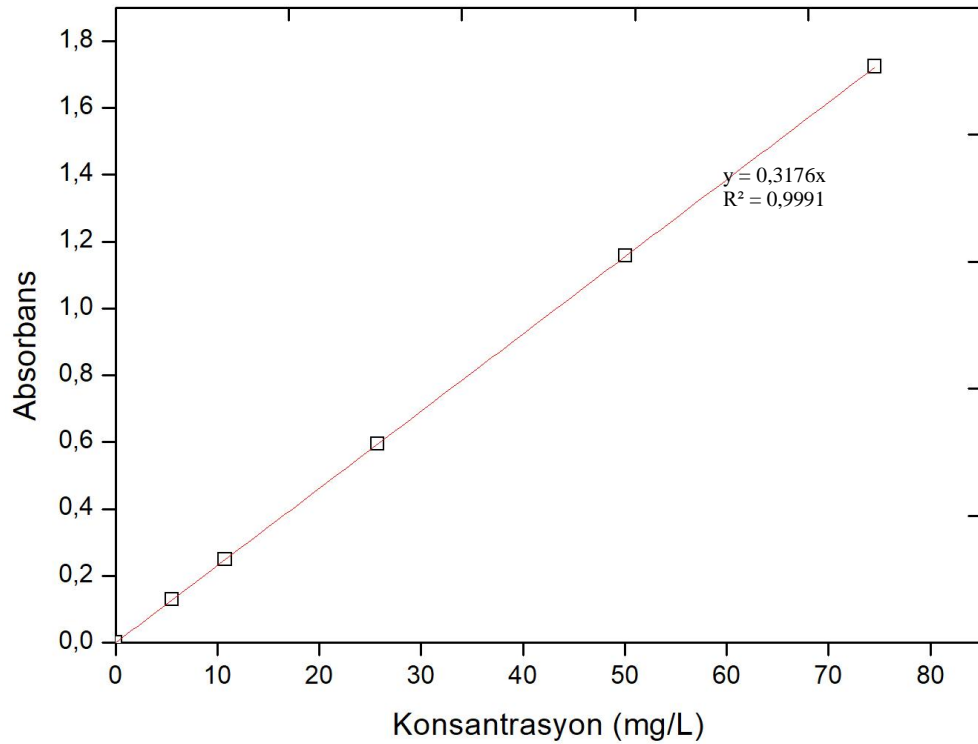
EF prosesi ile SA gideriminde SS316-L anot/Karbon kumaş katot olarak seçilen konfigürasyonda 50 mg/L başlangıç SA konsantrasyonundan 26,98 mg/L değerine azalmış olup, %50,71 salisilik asit giderimi ve %23,20 TOK giderimi elde edilmiştir. Platin anot/Karbon kumaş katot konfigürasyonunda ise 50 mg/L başlangıç SA konsantrasyonu değerinden, EF arıtımı sonrasında 14,98 mg/L değerine düşürülmüş olup, %68,80 SA giderimi ve %30,50 TOK giderimi elde edilmiştir. SA ve TOK giderim verimlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.1. EF prosesi ile Salisilik Asit gideriminde farklı elektrot türlerinin etkisi
[Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 297 nm)]



Şekil 4.2. EF prosesi ile Salisilik Asit gideriminde farklı elektrot türlerinin TOK verimlerinin karşılaştırılması
 [Koşullar: (pH: 3, Akım: 60 mA, Destek elektrolit kons.: 50 mM, Saf O₂ debisi: 0,3 L/dk, λ: 297 nm)]



Şekil 4.3. Salisilik Asit kalibrasyon grafiği (λ: 297 nm)

Şekil 4.1 ve **Şekil 4.2**'ye bakıldığında SS316L-karbon kumaş elektrot çiftinin, anot materyal olarak platin kullanılan ve demirin haricen dışarıdan verildiği konvansiyonel sisteme göre daha düşük SA ve TOK giderim verimleri sağladığı görülmektedir. Ancak her iki konfigürasyon için verim farkları göz önüne alındığında ekonomik olarak fayda maliyet açısından paslanmaz çelik ve karbonlu katot konfigürasyonunun makul derecede tercih edilebilir bir seçenek olduğu düşünülmektedir. Özellikle anot materyal olarak kullanılan platin malzeme sistemin işletim maliyetlerini önemli ölçüde etkilemekle birlikte gerçek ölçekli bir sistemin işletimi için demir katalizörün taşınması ve depolanması da görüldüğü edilmemesi gereken bir husus olarak karşımıza çıkacaktır. Diğer taraftan paslanmaz çelik ve karbon esaslı katot kullanımının Elektro-Fenton prosesi ile salisilik asit gideriminde oldukça başarılı bir seçim olabileceği söylenebilir. Ancak sistemde katot materyalin etkisi oldukça büyüktür. Kullanılan katot materyalin aktif yüzey alanının fazla olması sistem içerisinde üretilen hidrojen peroksit miktarlarını doğrudan etkilemekte ve üretilen hidrojen peroksit ise dolaylı olarak giderim verimini artırmaktadır.

4.2. Öneriler

Çalışma dahilinde iki farklı karbon esaslı materyal test edilerek salisilik asit giderim verimleri açısından değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme neticesinde salisilik asit gibi ilaç etken maddelerin gideriminde paslanmaz çelik anot malzemenin etkili ve ucuz bir materyal olarak değerlendirilebileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca etkin yüzey alanının grafitte göre daha fazla olması EF oksidasyonunda karbon kumaş daha uygun bir elektrot materyali olarak tercih sebebi yapmaktadır.

Yapılan çalışmada H_2O_2 üretiminde karbon kumaş plakanın Grafit plakaya göre daha fazla H_2O_2 üretimi gerçekleştirdiği görülmüştür. EF prosesi ile SA gideriminde en uygun elektrot malzemesinin karbon kumaş plaka olduğu tespit edilmiştir. SS316-L anodun kısa sürede yeterli demir miktarını veremediği için dışarıdan Fe^{+2} ilavesi yapılmıştır. Ancak uzun deney sürelerinde grafit plaka ve SS316-L çeliğinin EF prosesinde maliyet ve ekstra bir demir içerikli kimyasal ilavesinin gerekli olmaması sebebiyle daha uygun olacağı öngörülmektedir. Gerçek endüstriyel atıksu artımında tez çalışmasında belirtilen EF konfigürasyonu uygun bir arıtım alternatifi olarak düşünülebilir. Düşük işletme maliyeti ve arıtım işlemi sonucu oluşan daha az çamur miktarı söz konusu prosesi konvansiyonel arıtım sistemlerinden daha üstün kılmaktadır.

KAYNAKÇA

1. Blanco, J., ve Malato, S. (1996). Tecnología de fotocatalisis solar. **Cuadernos Monográficos**, **31**.
2. İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., ve Gönüllü, M. T. (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Katı atık sızıntı suyu çalışması. *AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, 1-9.
3. Arslan, I., Balcıoğlu, I.A. (1999) Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. **Dyes Pigm.** **43**: 95–108.
4. Kurbus, T., Le Marechal, A. M., Voncina, D. B. (2003) Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe⁺² processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. **Dyes and Pigments** **58**: 245–252
5. Koprivanac, N., Božić, A. L., ve Papić, S. (1999). Cleaner production processes in the synthesis of blue anthraquinone reactive dyes. **Dyes and pigments**, **44**(1): 33-40.
6. Riga, A., Soutsasb K., Ntampeglitisa, K., Karayannisa, V., Papapolymerou, G. (2007) Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. **Desalination** **211**: 72–86.
7. Papadopoulos, A. E., Fatta, D., ve Loizidou, M. (2007). Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. **Journal of Hazardous Materials**, **146**(3): 558-563.
8. Sönmez, G., Işık, M. (2013). “Sulardaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı”, **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi**, **6**(1): 68-73.
9. Dökmeçi, A. H. (2009). Bazı farmasötik ilaç kalıntılarının sulardaki toksik etkileri, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

10. Güneş, G. (2013). Kentsel alanlarda kalıcı organik kirleticilerin atmosferik konsantrasyonlarının araştırılması. Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul
11. İlhan, S. (2014). “İlaç sanayi atık sularının yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde anaerobik arıtımı ve reaktördeki mikrobiyal çeşitliliğin moleküler yöntemlerle araştırılması” projesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı.
12. Köse, G., Battal, D., Aktaş, A., Saygı,Ş. (2013). “Evlerde bulunan kullanım dışı ilaçlarla ilgili toplum farkındalığının araştırılması: Bir pilot çalışma “, **Marmara Pharmaceutical Journal** , **17**: 155-159.
13. Popova, L., Pancheva, T., And Uzunova, A. (1997). “Salicylic acid: Properties, biosynthesis and physiological role”. **Bulgarian Journal of Plant Physiology**, **23**: 85-93.
14. Hayat, Q., Hayat, S., Irfan, M., and Ahmad, A. (2010). Effect of exogenous salicylic acid under changing environment: a review. **Environmental and experimental botany**, **68**(1): 14-25.
15. Alvarez, M. E. (2000). Salicylic acid in the machinery of hypersensitive cell death and disease resistance. In Programmed Cell Death in Higher Plants (pp. 185-198). Springer, Dordrecht.
16. Cameron, R. K. (2000). Salicylic acid and its role in plant defense responses: what do we really know?. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, **56**(3): 91-94.
17. Shirasu, K., Nakajima, H., Rajasekhar, V. K., Dixon, R. A., ve Lamb, C. (1997). Salicylic acid potentiates an agonist-dependent gain control that amplifies pathogen signals in the activation of defense mechanisms. **The Plant Cell**, **9**(2): 261-270.
18. Meng, Z., Lv, F., Zhang, Y., Zhang, Q., Zhang, Z., Ai, S. (2015). “Modified Na montmorillonite with quaternary ammonium salts: Application for removal of salicylic acid from aqueous solutions”, **Clean Soil Air Water**, **43**(8): 1115-1266. Vol.43. No.8.

19. Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, U.C., Mohan, D., Misna, T.(2015), “Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using Pine Wood Fast Pyrolysis Biochar”, **Chemical Engineering Journal**, **265**: 219–227.
20. Fu , Z., He, C., Huang, J., Liu, Y. (2015) Polar modified post- cross-linked resin and its adsorption toward salicylic acid from aqueous solution : **Equilibrium Kinetics And Breakthrough Studies Journal of Colloid and Interface Science**, **451**: 1-6.
21. Kauki, N., Tayeb, R., Dhahbi, M. (2014). “A flat-sheet supported liquid membrane based on aliquat® 336 as carrier for the removal of salicylic acid from aqueous solution”, **Desalination And Water Treatment**, **52**: 4745-4754.
22. Baker, H. (1991), Genel Kimya KTÜ Yayınları.
23. Türk, H. (2007). Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **265**: 237-243.
24. Craig, D. N., Hoffman, J. I., Law, C. A., and Hamer, W. J. (1960). Determination of the value of the Faraday with a silver-perchloric acid coulometer. **J. Res. Nato. Bur. Stand.(US) A**: 64.
25. Pickover, C. (2008). Archimedes to Hawking: laws of science and the great minds behind them. Oxford University Press
26. Ehl, R. G., ve Ihde, A. J. (1954). Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights. **Journal of Chemical Education**, **31(5)**: 226.
27. Strong, F. C. (1961). Faraday's laws in one equation. **Journal of Chemical Education**, **38(2)**: 98.
28. Kaygusuz, T. (2013). Elektrokimyasal oksidasyon yönteminin tekstil atıksularının arıtılabilirliğine etkilerinin tam ölçekli araştırılması, Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi.

29. Çay, Ş. (2013). Bir metal son işlemleri endüstrisi atıksularında en uygun arıtma teknolojilerinin ve atıksu geri kazanmanın değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi.
30. Gürtekin, E., ve Şekerdağ, N. (2008). Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Proses. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, **14**(3): 229-236.
31. Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A. E., ve Bayar, S. (2012). Antepfıstığı işleme atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle ön arıtım çalışmaları. **Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi**, **2**(2): 29-36.
32. İlhan, F., Kurt, U., Apaydin, Ö., Arslankaya, E., ve Gönüllü, M. T. (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Kat Atık Sızıntı Suyu Çalışması.
33. Erden, G. (2018). Elektro-oksidadasyon prosesi ile biyolojik çamur dezentegrasyonu. **Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi-C Yaşam Bilimleri Ve Biyoteknoloji**, **7**(2): 152-159.
34. Özyonar, F., ve Karagözoğlu, B. (2012). Elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil sanayi atıksuyunun arıtımı. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **28**(1): 29-37.
35. Tatar, M. (2006) Demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemiyle sulu çözeltilerden SCN- iyonlarının giderimi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
36. Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L. (2001) Electrocoagulation (ec)-science and applications, **Journal of Hazardous Materials**, **b84**: 29-41.
37. Kang, Y. W., and Hwang, K. Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water research**, **34**(10): 2786-2790.
38. Lin, S. H., ve Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water research**, **31**(8): 2050-2056.

39. Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domènech, X., and Casado, J. (1998). Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, **16**(1): 31-42.
40. Brillas, E., Sirés, I., ve Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical reviews**, **109**(12): 6570-6631.
41. Oturan, M. A., Pinson, J., Deprez, D., ve Terlain, B. (1992). Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated OH radicals. **New Journal of Chemistry**, **16**(6): 705-710.
42. Martinez, S.S., Behana, C.L., 2009. Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-Fenton reaction in aqueous effluents. **Water Research**, **43**: 33-40.
43. Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, **36**(1): 1-84.
44. Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E. 2003. Anodic oxidation, electro-Fenton and photo-electro-Fenton treatments of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **557**: 135-146.
45. Özkan, M.F. (2014) Cevher Hazırlamada Elektrokoagülasyon prosesinin uygulanabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
46. Özcan, S., Yılmaz, M. T., ve Bayar, S. Erzurum şeker fabrikası atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında akım yoğunluğu ve karıştırma hızının etkisi. **Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **4**(4): 57-65.
47. Gürtekin, E., ve Şekerdağ, N. (2008). Color removal from textile wastewater with fenton process. **Journal of Engineering and Natural Sciences**, **26**(3): 216-226.

48. Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, N., Oturan, M.A., 2012. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, **215 – 216**: 287 – 293.
49. De Luna, M.D., Veciana, M.L., Su, C.C., Lu, M.C., 2012. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, **217-218**: 200-207.
50. Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2012. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, **183**: 1-9.
51. George, S.J., Gandhimathi, R., Nidheesh, P., V., Sreekrishnaperumal, Rmaesh, T. (2014). “Electro-Fenton oxidation of salicylic acid from aqueous solution: Batch Studies and degradation pathway” **Clean Soil Air Water**, **42** (12): 1701-1711.
52. APHA-AWWA-WPCF, (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th edition, *American Public Health Association, Washington D.C.*
53. Ghosh, P., Samanta, A.N., Ray, S., 2011. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. **Desalination**, **266**: 213-217.
54. Zhou, L., Hu, Z., Zhang, C., Bi, Z., Jin, T., Zhou, M., 2013. Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. **Separation and Purification Technology**, **111**: 131–136.
55. Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V., Rasoulifard, M.H., 2008. Electro-Fenton treatment of dye solution containing orange 2: Influence of operational parameters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **615**: 165–174.
56. Sirés, I., Brillas, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, **40**: 212–229.

57. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A.S., Oturan, M.A., 2008, Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **616**: 71-78.
58. Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K., ve Dresselhaus, M. S. (2001). Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications. **Carbon**, **39**(9): 1287-1297.
59. Xia, G., Lu, Y., & Xu, H. (2015). Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. **Electrochimica Acta**, **158**: 390-396.
60. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2008). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 616(1-2), 71-78.
61. Xia, Y., Shang, H., Zhang, Q., Zhou, Y., & Hu, X. (2019). Electrogeneration of hydrogen peroxide using phosphorus-doped carbon nanotubes gas diffusion electrodes and its application in electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 840, 400-408.
62. Luo, H., Li, C., Wu, C., Zheng, W., & Dong, X. (2015). Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode. **Electrochimica Acta**, 186, 486-493.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: İBRAHİM YASİN KÖKTAŞ
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 17.03.1988 - KAYSERİ
Medeni Durum: Bekar
e-mail: yasinkoktass@gmail.com
Yazışma Adresi: 30 Ağustos Mah. Anamur Cad. Selimhan Ap. No: 27/4 Belsin
 MELİKGAZİ/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2019
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2016
Lisans	Anadolu Üniversitesi, Kamu Yönetimi	2012
Önlisans	Erciyes Üniversitesi, Kimya Teknolojisi	2011
Lise	Belsin Çok Programlı Lisesi, Kayseri	2005

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2017-2018	Kadir Var Geri Dönüşüm	Çevre Görevlisi
2018-2018	Fatih İnan Plastik	Çevre Görevlisi
2018-2019	Tan Ölçüm Analiz Çevre ve İş Güvenliği Laboratuvarı	Çevre Mühendisi/Deney Sorumlusu

YABANCI DİL

İngilizce İyi Derecede (Mart 2019 YÖKDİL = 62,5)

YAYINLAR

1. İ. Yasin Köktaş, Ömür Gökkuş, Hamdi Muratçobanoğlu, "Electrochemical Oxidation of Reactive Red 241 using Stainless Steel Electrode (SS-316L)", (Oral Presentation), ICOCEE 2017, Nevşehir, Mayıs 2017

