

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

O-TOLİDİNİN MMO VE BDD ANOTLARLA
ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE MİNERALİZASYONU

MUSTAFA SÖZBİR
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

O-TOLİDİNİN MMO VE BDD
ANOTLARLA ELEKTROOKSİDASYON
PROSESİ İLE MİNERALİZASYONU

MUSTAFA SÖZBİR
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. ORHAN TANER CAN

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**MINERALIZATION OF O-TOLIDINE BY
ELECTROOXIDATION WITH MMO AND
BDD ANODES**

MUSTAFA SÖZBİR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF PH
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU
THESIS II. SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ORHAN TANER CAN

GEBZE

2019



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ *Fen Bilimleri* Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *03./01./2013* tarih ve *2013/03* sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından *22./01./2013* tarihinde tez savunma sınavı yapılan *Mustafa Sezer*'in tez çalışması *Gerektirilmesi* Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof.Dr.Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof.Dr.Bülent KESKİNLER

ÜYE : Prof.Dr.Mehmet KOBYA

ÜYE : Doc.Dr.Erhan GENGEÇ

ÜYE : Dr.Öğr.Üyesi Ömür ARAS

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışma, çeşitli (MMO) ve (BDD) anotlar kullanılarak, sulu çözeltiden o-tolidinin elektrooksidatif mineralizasyonu ile ilgilidir. Deneyler iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada, anot tipinin, farklı pH seviyelerinde toplam organik karbon (TOK) giderme verimi üzerindeki etkisi araştırıldı. İkinci aşamada ise en etkili anot elektrot seçilerek, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe, o-tolidin konsantrasyonu ve elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu gibi parametrelerin TOK giderme verimi üzerindeki etkileri araştırıldı. Ayrıca TOK giderimi için harcanan elektrik miktarına bağlı olarak SEC (Specific Energy Consumption) hesaplandı. Elde edilen sonuçlar BDD anodun o-tolidinin mineralizasyonu için MMO anotlarından çok daha verimli olduğunu gösterdi. İşletme parametrelerinden en etkili olanlar akım yoğunluğu ve karıştırma hızıydı. TOK giderme verimliliği, 150 dakikalık deney süresince, sırasıyla 25 mA/cm² ve 125 mA/cm² akım yoğunluğu için % 54.6 ve % 79.9 olarak gerçekleşmiştir. Diğer taraftan, 150 dakikalık deney süresince 0 ve 1000 rpm'lik karıştırma hızlarında TOK giderim verimliliği, % 51.5 ve % 79.1 olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mineralizasyon, Elektrooksidasyon, O-tolidin, BDD Anot, MMO Anot.

SUMMARY

The present study deals with the electrooxidative mineralization of o-tolidine from aqueous solution using various Mixed Metal Oxide (MMO) and Boron Doped Diamond (BDD) anodes. The experiments were carried out in two phases. In the first phase, the effect of anode type on the total organic carbon (TOC) removal efficiency was investigated at various pH levels. Furthermore, the second phase was carried out with the most effective anode, to investigate the effects of various operating parameters on the TOC removal efficiency, such as current density, stirring speed, interelectrode distance, concentrations of o-tolidine and the electrolyte. Also, Specific Energy Consumption (SEC) based on the amount of electricity consumed for TOC removal was estimated. The results showed that BDD anode was much more efficient than MMO anodes for the mineralization of o-tolidine. The current density and stirring speed were the most effective parameters. With BDD anode, TOC removal efficiency realized as 54.6 % and 79.9 % for the current density of 25 mA/cm² and 125 mA/cm² respectively, at 150 min of processing time. On the other hand, TOC removal efficiency realized as 51.5 % and 79.1 % at stirring speeds of 0 and 1000 rpm at 150 min.

Key Words: Mineralization, Electrooxidation, O-tolidine, BDD Anode, MMO Anode.

TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimimde desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU'na

Çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, koşulsuz olarak desteğini esirgemeyen ikinci danışmanım olan Doc. Dr. Orhan Taner CAN'a

Gebze Teknik Üniversitesinden Prof. Dr. Bülent KESKİNLER, Prof. Dr. Mehmet KOBYA, Prof. Dr. Salim ÖNCEL, Doc. Dr. Mahir İNCE, Doc. Dr. Abdurrahman AKYOL'a

Bursa Teknik Üniversitesinden Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS'a,
Kocaeli Üniversitesinden Doc. Dr. Erhan GENGEÇ'e

Son olarak göstermiş olduğu desteklerinden dolayı sevgili eşim Eda SÖZBİR ve oğlum Mustafa Emre SÖZBİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. OKSİDASYON PROSESLERİ	3
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	3
2.2. Hidroksil Radikali	4
2.3. Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri	5
2.4. Elektrooksidasyon Prosesi	7
2.4.1. Direkt Electrooksidasyon	9
2.4.2. Endirekt Elektrooksidasyon	11
2.5. Organik Maddelerin Oksidasyonu	14
2.5.1. Organik Maddelerin Elektrooksidasyonu	16
3. O-TOLİDİN	20
3.1. O-Tolidinin Genel Özellikleri	20
3.1.1. O-Tolidinin Sulardan Giderimi	21
4. MATERYAL VE METOT	22
4.1. Materyal	22
4.2. Deney Düzenegi	24
4.3. Deneyisel İşlem	25
4.4. Analitik Metot	26
4.4.1. TOK Ölçümleri	26
4.4.2. Kullanılan Eşitlikler	26
5. SONUÇLAR	28

5.1. Elektrot Tipi ve pH nın TOK Giderme Verimi ve SEC (Specific Energy Consumption) Üzerine Etkisi	28
5.2. BDD elektrotlar kullanılarak TOK giderimi	36
5.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	36
5.2.2. Karıştırma Hızının Etkisi	38
5.2.3. Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi	40
5.2.4. O-tolidin Konsantrasyonunun Etkisi	42
5.2.5. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	43
6. SONUÇLAR ve YORUMLARI	46
 KAYNAKLAR	 48
ÖZGEÇMİŞ	52
EKLER	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
BDD	: Boron Doped Diamond
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
COD	: Chemical oxygen demand
DEO	: Direct electrochemical oxidation
EİOP	: Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri
EM	: Electrochemical Mineralization
EO	: Electrochemical oxidation
EOI	: Electrochemical oxidation index
EOTR	: Electrochemical oxygen transfer reaction
EO _x	: Elektrooksidasyon
I	: Akım (Amper)
ICE	: Instantaneous current efficiency
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
J	: Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MEO	: Mediated electrochemical oxidation
MMO	: Mixed Metal Oxide
MO	: Metal oxide
OER	: Oxygen evolution reaction
ppbC	: Parts per billion of carbon (milyarda bir karbon)
ppm	: Parts per million (Milyonda bir)
ppmC	: Parts per million of carbon (milyarda bir karbon)
SEC	: Specific Energy Consumption
t	: Deney süresi (dk.)
TOK	: Toplam Organik Karbon
TOK _{gid.}	: Giderilen Toplam Organik Karbon
WAO	: Wet Air Oxidation
V	: Uygulanan Elektriksel Potansiyel (Volt)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Elektrokimyasal Reaktörün Kavramsal Diyagramı	8
2.2: Kirleticilerin a) Direk ve b) İndirek Elektrolitik Arıtım Şeması	8
4.1: O-Tolidinin Yapısal Formülü	24
4.2: Reaktör ve Deney Düzeneği	25
5.1: a) pH 4 te MMO ve BDD Elektrotlar İçin TOK Giderme Verimi, b) pH 4 te Elektrot Tipinin SEC' e Etkisi	29
5.2: a) pH 6 da MMO ve BDD Elektrotlar için TOK Giderme Verimi, b) pH 6 da Elektrot Tipinin SEC'e Etkisi.	30
5.3: a) pH 8 de MMO ve BDD Elektrotlar İçin TOK Giderme Verimi, b) pH 8 de Elektrot Tipinin SEC e Etkisi	32
5.4: Organiklerin Elektrokimyasal Oksidasyonunun Genel Şeması	35
5.5: a) BDD anot için akım yoğunluğunun TOK giderme verimine etkisi b) Akım yoğunluğunun SEC e etkisi	37
5.6: a) BDD anot için karıştırma hızının TOK giderme verimine etkisi, b) Karıştırma hızının SEC e etkisi	39
5.7: a) BDD anot için elektrotlar arası mesafenin TOK giderme verimine etkisi, b) Elektrotlar arası mesafenin SEC e etkisi	41
5.8: a) BDD anot için o-tolidin konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi, b) O-tolidin konsantrasyonunun SEC e etkisi	42
5.9: a) BDD anot için elektrolit konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi, b) Elektrolit konsantrasyonunun SEC e etkisi	44

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Farklı İleri Oksidasyon ve Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Tipleri	4
2.2: Bazı Oksitleyici Maddelerin Oksidasyon Potansiyelleri	4
2.3: Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri	5
4.1: O-Tolidinin Tipik Özellikleri	23
5.1: Farklı Anot ve pH'larda o-tolidinin Mineralizasyondaki Elektrooksidasyon Parametreleri.	33
5.2: Asidik Ortamda Çeşitli Anot Materyallerinin Oksidasyon Gücü ve Oksijen Üretim Potansiyeli	35

1. GİRİŞ

O-tolidin (4,4'-Diamino-3,3'-dimethylbiphenyl, Diaminoditolyl, 3,3'-Dimethylbenzidine, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiamine) toksik ve muhtemelen kanserojen bir molekül olarak bilinmektedir. Hayvanlarla yapılan çalışmalarda, o-tolidine maruz kalan hayvanların karaciğer, böbrek ve meme bezlerinde tümör geliştiğini göstermiştir. [NIFOSA, 2007]

O-tolidin, aynı zamanda, su ortamında, sulu sistemde oksijen tükenmesine neden olan zararlı bir kimyasaldır. O-tolidin ve tuzları boya endüstrisinde ve bazı analitik kimya prosedürlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. O-tolidin, artık bir ticari kimyasal ürün veya imalat kimyasal ara ürünü olduğunda ya da bir spesifikasyon dışı ticari kimyasal ürün veya bir üretim kimyasal ara maddesi olduğunda zehirlidir.

O-tolidin kimyasal olarak suya dirençlidir ve hidrolize edilebilen fonksiyonel grupların eksikliği nedeniyle hidrolize edilmesi beklenmez 100 mg/L o-tolidinin 4 haftada 30 mg/L aktif çamur ve Japon Miti (Ministry of International Trade and Industry) Testinde ölçülen BOD si ile ancak %3 ünün biyolojik olarak ayrışabildiği bu da bileşiğin kolayca biyolojik olarak bozunmayacağını göstermiştir. (Toxnet, n.d.) Surolia ve diğerleri, sol-jel, çözelti yanma ve hidrotermal yöntemlerle sentezlenen çeşitli nanokristal TiO₂ örnekleri ile o-tolidinin fotokatalitik bozunmasını araştırmış; 240 dakikalık çalışma süresinin sonunda, TOK giderme verimliliği sırasıyla % 80, % 75 ve % 71 sonuçlarını elde etmişlerdir. [Surolia, Lazar, Tayade and Jasra, 2008].

Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler; verimli, etkili, çevre dostu ve uygun maliyetli proseslerdir. Ayrıca elektrooksidasyon prosesi nispeten basit operasyonel gerekliliklere, minimum kimyasal maddeye ihtiyacı duyar ve herhangi bir çamur giderme işlemine gerek olmadığı için diğer yöntemlere göre bazı avantajlar sergiler. [Akyol, Can and Bayramoglu, 2015], [Akyol, Can, Demirbas and Kobya, 2013], [Can, 2014, 2015], [Can and Bayramoglu, 2010], [Costa et al., 2008], [Ding, Ai and Zhang, 2012], [Elabbas et al., 2016], [Gengec and Kobya, 2013], [Kobya and Gengec, 2012]. Elektrooksidasyon, denklem türlerinden birçok organik kirleticiyi gidermek için kullanılır. Rabaaoui ve diğerleri, BDD anot kullanarak nitrobenzenin (NB) elektrooksidasyonu üzerine çalışma yaptılar. En iyi giderme verimi 0.05 M Na₂SO₄ elektroliti kullanıldığında, 8 saat sonra pH 3 ve 60 mA/cm² akım yoğunluğunda % 88

oranında nitrobenzenin gideriminin sağlandığını buldular. [Rabaaoui et al., 2013]. Carvalho ve diğerleri, Metil Yeşil (MG) içeren sentetik atıksuların Ti/PbO₂ anotları kullanılarak anodik oksidasyon ile arıtıldığını araştırdılar. Uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak giderme veriminin TOK ta % 43 ila 70 ve renkte de % 90 'lara vardığını bulmuşlardır. [Carvalho et al., 2011]. Bueno ve diğerleri TiO₂ anodu kullanarak evsel çöplerin sızıntı sularının elektrooksidasyonu üzerine bir çalışma yaptılar.

Akım yoğunluğunun COD, TOK, renk ve azot giderimi üzerine etkisini araştırdılar. Akım yoğunluğu 116 mA/cm² ve 180 dakikalık deney süresi sonunda; COD un % 73'ü, TOK 'un % 57'si, rengin % 86'sı ve amonyumun ise % 49'u giderildi. [Moraes and Bertazzoli, 2005]. Ukundimana ve diğerleri BDD ve farklı boyutta kararlı elektrotları (DSA) anot kullanarak, ultra filtrasyondan (UF) geçmiş sızıntı suyunun elektrooksidasyonunu araştırdılar. BDD'nin test edilen koşullar altında diğer DSA anotlarından daha iyi performans gösterdiği, sırasıyla TOK için % 64.9-86.8 ve COD için % 68.2-92.0 lik giderme verimi elde ettiler. [Ukundimana et al., 2018].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada klasik biyolojik arıtım metotları ile atıksulardan giderimi zor olan toksik o-tolidin kirletici olarak seçilmiştir. O-tolidin sulu sistemlerde oksijen eksikliğine neden olmakta ve sucul organizmalar için zararlıdır. O-tolidin içeren atıksular arıtılmadığı zaman sucul ortamdaki hayat için tehlikeli olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı MMO ve BDD anotlar kullanarak o-tolidinin mineralizasyonu sırasındaki TOK giderme verimini ve pH, akım yoğunluğu, o-tolidin konsantrasyonu, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe ve elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu gibi ana işletme parametrelerinin o-tolidin oksidasyonuna etkisini araştırmaktır.

2. OKSİDASYON PROSESLERİ

2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Birçok insan faaliyeti, atık su üretimiyle sonuçlanır. Genellikle, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler, evsel atık suyun arıtılması için başarıyla birleştirilir ve iyi bir giderme verimi elde edilir. Bununla birlikte, bazı endüstriyel işlemler, insan kaynaklı ve dirençli kirleticilerin atık sulara karışmasına sebep olmaktadır. Zararlı oldukları için, bu maddelerin muhakkak giderilmesi gerekir, fakat geleneksel metotlarla ortadan kaldırılmaları veya azaltılmaları oldukça zordur. Bu gibi durumlarda, İleri Oksidasyon Proseslerinin (İOP) uygulanması, uygun bir atığa ulaşmak için iyi ve umut vaat eden bir alternatiftir. Bu işlemlerin temeli, atık suda bulunan kirleticileri verimli bir şekilde mineralize eden güçlü bir oksidant olan hidroksil radikalın üretimine dayanmaktadır.

1989'da Eckenfelder, “Endüstriyel Atık Su Kirliliği Kontrolü” adlı kitabında çevresel düzenlemelerin ne kadar sıkı hale getirilmiş olduğunun ve yeni teknolojilerle birlikte, atık su arıtımı için konvansiyonel teknolojilerin yeniden tanımlanmasının gerekliliğinin altını çizmektedir. Gerçekten de atık suyun içinde yeni kirleticiler mevcut olduğundan, birçok atık su arıtım tesisi de işe yaramaz hale gelmiştir.

Tchobanoglous ve arkadaşları, yaklaşık 20 yıl sonra, 2005 yılında, “Water treatment Principles and Design” adlı kitaplarında kimyasal oksidasyon ve indirgeme konusuna büyük bir bölüm ayırmışlardır. 30 sayfalık bir alt bölümde, İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) İlk defa detaylandırılmış ve tarif edilmiştir. En önemli varsayımlardan biri, İOP’lerin, ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında hidroksil radikaller ürettikleri için, organik bileşiklerin yok edilmesinde tam ölçekli kullanımlarının uygun olduğudur. Radha ve Sirisha İOP leri Tablo 2.1’deki şekilde sınıflandırmıştır. [Radha and Sirisha, 2018].

Tablo 2.1: Farklı İleri Oksidasyon ve Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Tipleri.

İleri Oksidasyon Prosesleri	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri
Fenton-Fotofenton	Elektrokoagülasyon
Ozon	Hidrojen Geri Kazanımı
Heterojen Fotokataliz-UV Led	Yeni Hücre/Reaktör Dizaynı Elektrofenton-Solar Elektrofenton
	Elektrooksidasyon

2.2. Hidroksit Radikalı

Tüm İOP'ler, hidroksil radikal oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikal ($\text{OH}^\bullet$), aromatik, klorlanmış ve fenolik bileşikler gibi inatçı organik maddeleri hızla parçalayabilen oldukça reaktif bir radikaldir. Hidroksil radikal, Tablo 2.2'de gösterildiği gibi, yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve ozon oksidasyonu, fenton oksidasyonu ve çeşitli elektrokimyasal oksidasyon sistemleri ile üretilebilir. Buna ek olarak, bu radikal ışıktan veya ultrasonla ışın yoluyla sudan da üretilebilir. Bu radikal kolayca atık su kirleticileri ile reaksiyona girer; Bununla birlikte, radikal bikarbonat iyonu gibi ilave tutucu ile reaksiyona girerek işlem verimliliğinde bir azalmaya da neden olabilirler. [Parsons and Williams, 2004].

Tablo 2.2: Bazı Oksitleyici Maddelerin Oksidasyon Potansiyelleri.

Oksitleyici Madde	Oksidasyon Potansiyeli (V)
F	3.06
$\text{OH}^\bullet$	2.80
O (Atomik)	2.42
O_3	2.08
$\text{ClO}^\bullet$	1.49
Cl_2	1.36
H_2O_2	1.78
ClO_2	1.27
O_2 (Moleküler)	1.23

2.3. Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinin yeni ve etkili bir alanı olanı, Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri (EİOP) olarak adlandırılan, hidroksil radikalın üretimi için doğrudan veya dolaylı elektrokimyasal teknoloji kullanan elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu proseslere elektrokimyasal, sono-elektrokimyasal ve foto-elektrokimyasal teknolojilerdir. EİOP'ler sonuçta, hala araştırılan ve çok yeni bir oksidasyon sınıfıdır. Moreira ve Arkadaşları EİOP'leri Tablo 2.3'deki şekilde sınıflandırmıştır. [Moreira, Boaventura, Brillas and Vilar, 2017].

Tablo 2.3: Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri.

Anodik Oksidasyon (AO)	ANOT YÜZEYİNDE SUYUN OKSİDASYONU: $M + H_2O \rightarrow M(OH^\bullet) + H^+ + e^-$
H₂O₂ li Anodik Oksidasyon (AO- H ₂ O ₂)	ANOT REAKSİYONU + KATOTTA H ₂ O ₂ : $O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
Elektro-Fenton (EF)	AO,AO-H ₂ O ₂ REAKSİYONLARI + FENTON REAKSİYONU $:Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^\bullet + OH^-$
Foto Elektro-Fenton (FEF) Solar Fotoelektro-Fenton (SPEF)	AO,AO-H ₂ O ₂ ,EF REAKSİYONLARI + $FeOH^{+2}$ nin FOTOLİZİ $FeOH^{+2} + h\nu \rightarrow Fe^{+2} + OH^\bullet$ DEMİR KARBOKSİLAT KOMPLEKSLERİ FOTOLİZİ: $Fe^{+3}(L)_n + h\nu \rightarrow Fe^{+2}(L)_{n-1} + L^\bullet_{ox}$

Electro-Fenton, hidroksil radikalın organik maddelerin oksidasyonu üzerindeki etkin rolü ve üretimi nedeniyle bir EİOİ olarak düşünülen ilk teknolojidir. [Brillas, Sirés and Oturan, 2009]. Bu teknoloji, bu işlemlerden bir veya birkaçının eyleme geçirilmesine dayanır:

- Katodik yüzeydeki demir (III) türlerinden demirin (II) elektrokimyasal olarak yenilenmesi
- Oksijen azaltılmasından hidrojen peroksit katodik oluşumu

Bu işlemler, hidrojen peroksitin hidroksil radikaline katalitik ayrışmasına yol açar. Marselli ve arkadaşları [Marselli et al., 2003], 2003 yılında, sulu atıkların iletken elmas elektrolizi sırasında hidroksil radikallerinin üretiminin mümkün olduğunu göstermişlerdir. Bu durum, elektrokimyasal oksidasyon için bir kilometre taşı olarak görülmektedir, çünkü anodik oksidasyonun EİÖİ grubuna ait olduğunu göstermiştir. Bu andan itibaren, oksidantların elektrokimyasal üretiminin kombinasyonu ve ses veya ışık ışınlama dekompozisyon teknolojileri de olmak üzere birçok başka teknoloji ortaya çıkmıştır.

Bilimsel açıdan bakıldığında, elektroliz ve elektro koagülasyon bu dönemde yüzlerce çok önemli referansa sahip iki en heyecan verici araştırma konusu olmuştur [Martínez-Huitle and Brillas, 2009], [Panizza and Cerisola, 2009], [Sirés and Brillas, 2012]. Elektrokoagülasyon, bulanıklığın giderilmesi, boyaların solması ve emülsiyonlarda oluşan atıkların parçalanması alanlarında kullanılan çok ilginç bir teknoloji olduğunu kanıtlamıştır. Bununla birlikte, elektrokoagülasyon nihai bir arıtım tekniği değil, bir ön-arıtım tekniğidir, dolayısıyla, yüzeysel kirliliği ortadan kaldırmak için ilginç bir yöntemdir. [Canizares et al., 2009].

Elektrokoagülasyonun aksine, elektroliz, bir arıtım tekniği olarak, endüstriyel atıksuların yüzeysel şekilde giderilmesi için kullanılmamalıdır; çünkü azaltma için gerekli olan enerji miktarı, doğrudan, giderilecek kirliliğin yoğunluğuna bağlıdır. Benzer şekilde, elektroliz, biyolojik oksidasyon işlemlerine alternatif olarak önerilemez çünkü biyolojik oksidasyon işlemleri daha ucuzdur.

Elektroliz, sanayi atığının arıtımında, ancak biyolojik oksidasyonun uygulanamaması durumunda kullanılabilir. Bu nedenle, elektrolizin hedefi, toksik veya biyolojik arıtmalara dirençli ve insan kaynaklı organik türler ile kirlenmiş ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) doğrudan anodik oksidasyonlar için 1.000-20.000 mg/dm³ arasında olması gereken atıkların arıtımıdır. [Rodrigo et al., 2010]. Bu aralık, aracı oksidasyon işlemleri arttırılırsa (ve dolayısıyla kütle transferi kısıtlamaları aşılırsa) daha küçük değerlere kadar büyütülebilir.

Elmas elektrotların kullanımı bu teknolojiye geniş kapsamlı bir olgu haline gelmiştir. Bu tür elektrotlar, hidroksil radikallerinin üretimini ve bunların diğer güçlü oksidantlar üretiminde veya organik türlerin sert oksidasyonunda kullanımını desteklemektedir. Bu durum, elde edilen büyük verimliliği ve son yirmi yıl boyunca yapılan elektroliz araştırmalarının sonuçlarının ne kadar önemli olduğunu

açıklamaktadır. Elmas anotlu elektroliz (genellikle iletken-elmas elektrokimyasal oksidasyon (İEEO) olarak adlandırılır), diğer ileri oksidasyon teknolojilerine kıyasla ve diğer anotlarla elektroliz ile karşılaştırıldığında üç üstün özellik göstermektedir. [Cañizares et al., 2010].

- Dayanıklılık

Son yıllarda elde edilen sonuçlar, ısıya dayanıklı son ürünler üretmeksizin neredeyse her organik maddenin tam mineralizasyona erişebildiğini ortaya koymaktadır.

- Verimlilik

Difüzyon kontrolü olmadan çalıştırıldığında, akım verimliliği % 100'e yakındır.

- Entegrasyon Yeteneği

Diğer arıtma teknolojileri ile kolayca birleştirilebilir ve rüzgâr değirmeni ve fotovoltaik paneller gibi yeşil enerji kaynaklarıyla güç sağlanabilir.

Yürütülen çok sayıda araştırmaya rağmen, ticari olarak uygulamaya konmadan önce yapılacak çok daha iş bulunmaktadır ve bu teknolojinin daha birçok yönü geliştirilmelidir.

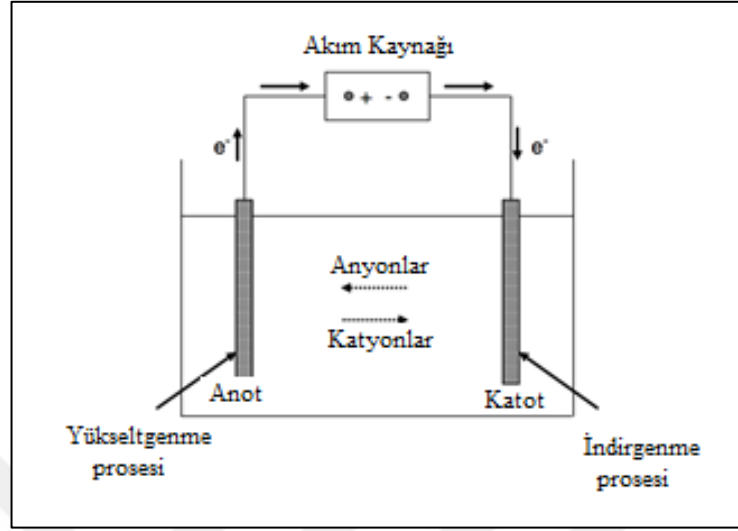
2.4. Elektrooksidasyon Prosesi

Şekil 2.1'de bir güç kaynağı, bir katot, bir anot ve elektrolit muhteva eden ve atık su elektro-oksidasyonu için kullanılan bir elektrokimyasal reaktörün kavramsal diyagramını göstermektedir. [Cañizares et al., 2006].

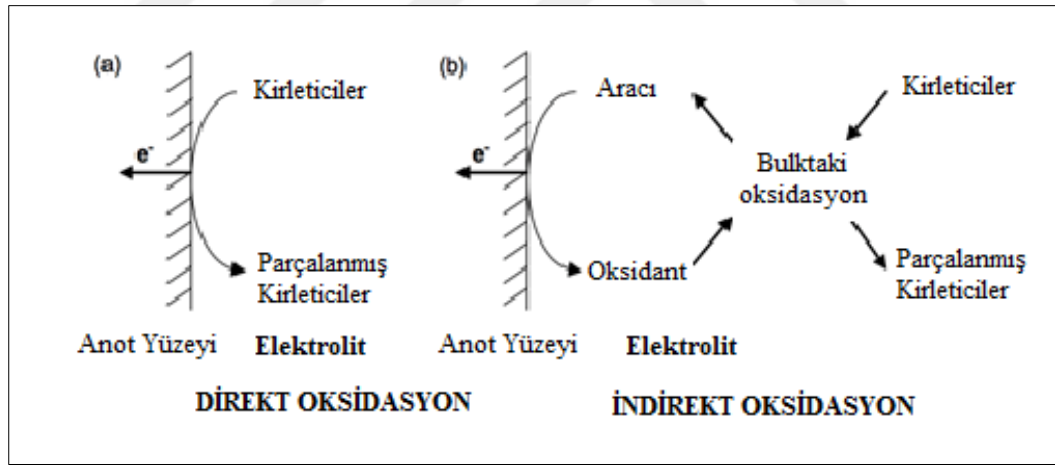
Kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi iki farklı oksidasyon mekanizması vasıtasıyla gerçekleşmektedir:

- Kirleticilerin anot yüzeyde yok edildiği doğrudan anodik oksidasyon
- Oksidasyonu gerçekleştirmek için elektrokimyasal olarak bir aracının (HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve diğerleri) üretildiği dolaylı oksidasyon.

Burada unutulmaması gereken şey ise, atıksuların elektro-oksidasyonu sırasında, her iki mekanizma da mevcut olabilir. [Chiang, Chang and Wen, 1995].



Şekil 2.1: Elektrokimyasal Reaktörün Kavramsal Diyagramı.



Şekil 2.2: Kirleticilerin a) Direkt ve b) İndirekt Elektroksidasyonla Giderimi Şeması.

2.4.1. Direkt Elektrooksidasyon

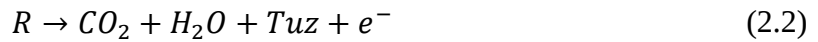
Kirleticilerin oksidasyonu iki adımda gerçekleşmektedir. [Murphy et al., 1992], [Valero et al., 2014].

- Kirleticilerin bulk çözeltiden anot yüzeye difüzyonu
- Anot yüzeyindeki kirleticilerin oksidasyonu

Sonuç olarak, elektrokimyasal sürecin verimliliği alt katman kütle transferi ve elektron yüzeyindeki elektron transferi arasındaki ilişkiye bağlıdır. Elektron transfer oranı elektrot aktivitesi ve akım yoğunluğu tarafından belirlenir. Organik kirleticilerin anodik oksidasyonu sırasında iki farklı yol izlenebilir; Elektrokimyasal dönüşüm. Organik bileşikler sadece kısmen oksitlenir. (Eşitlik 2.1). Bu nedenle, müteakip bir arıtım gerekebilir.

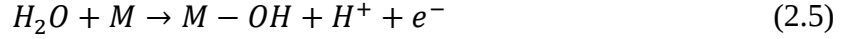
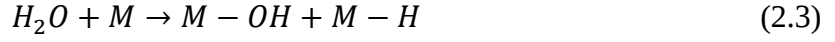


Elektrokimyasal yanma. Organik bileşikler su, karbondioksit ve diğer inorganik bileşenlere dönüştürülür. (Eşitlik 2.2).

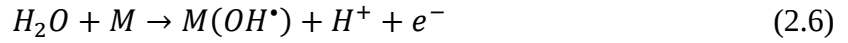


Organik kirleticilerin doğrudan EO'su, ek oksidasyonları ile organik kirleticilerle doğrudan aktif oksijen etkileşimi içerir. Direkt oksidasyon sadece elektrotlar söz konusu olduğunda mümkündür. Asidik ortamda elde edilen su moleküllerinin aktivasyonu ya oksijen üretme reaksiyonları (OER) potansiyeli altında su ayrışma adsorpsiyonu (OER) potansiyelinde ya da OER potansiyelin üstünde su elektrolitik deşarjı ile aktif oksijen üretilir.

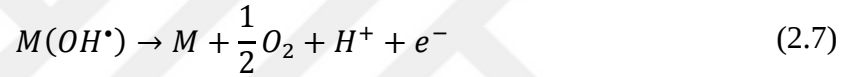
Me-OH ve Me-H'nin bağlanma enerjisi, suyun $H^{\bullet}$ ve $OH^{\bullet}$ radikallerine ayrışma enerjisinden daha yüksek olduğunda, ayrışma suyunun adsorpsiyonu gerçekleşir ve aşağıdaki denklemlerle tanımlanabilir. (Eşitlik 2.3-5).



M-OH ve M-H bağ enerjisinin suyun H ve OH'ya ayrışma enerjisinden düşük olması durumunda, elektrot yüzeyinde OH radikallerinin fiziksel adsorpsiyonu suyun elektrolitik deşarjı yoluyla gerçekleşir. (Eşitlik 2.6).



Su organik kirletici içermiyorsa, adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri, oksijen şeklinde salınır.



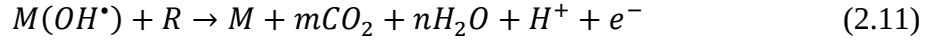
Atık su organik kirletici maddeler içeriyorsa, adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri iki ana mekanizma ile organik kirleticilerle etkileşime girebilir. [Christos Comninellis, 1994]. Hidroksil radikallerinin “aktif” anotlar üzerinde güçlü adsorpsiyonları durumunda, anodik materyalin daha yüksek oksitleri (MO) oluşur.



Daha yüksek oksitler ayrıca serbest oksijeni serbest bırakabilir veya onları okside eden ve kirletici oksidasyon ürünleri (RO). [Martínez-Huitle and Ferro, 2006]. oluşturan organik kirleticilerle etkileşime girebilir.



"Aktif olmayan" anotlar zayıf OH'yi emer ve oksijeni serbest bırakabilir (Eşitlik 2.7) veya hidroksil radikallerinin kirletici maddelerle sonuçlanan (Eşitlik 2.11) organik kirleticilerle doğrudan etkileşimi sağlayabilir.



2.4.2. İndirekt Elektrokoksasyon

Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon sırasında, güçlü bir oksitleyici ajan, anot yüzeyinde elektrik ile üretilir ve daha sonra bulk çözeltideki kirleticileri yok eder. En yaygın elektrokimyasal oksijenli madde (oksidant) muhtemelen, anottaki klorürün oksidasyonu ile oluşan klordur.

Organik kirleticilerin oksidasyonunda aktif klorun ne tür bir rol oynadığı her ne kadar pek net olmasa da, bu mekanizma süresince, amonyak oksidasyonunun gerçekleştiği kabul edilir. [Cabeza et al., 2007], [Chiang et al., 1995]. Aktif klorun geniş ölçekte kullanılmasının sebebi ise atık sularda klorürün yaygın şekilde bulunması ve oldukça etkili şekilde tepkimeye girmesidir. Elektrokimyasal olarak üretilebilecek diğer oksitleyiciler hidrojen peroksit, peroksodisülfürik asit ($H_2S_2O_8$) ve ozondur.

Metal katalitik araçlar da (Ag^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+3} vb.), Elektro-Fenton şemasında gerçekleştiği gibi, hidroksil radikallerinin üretilmesi için kullanılır. Bununla birlikte, metal iyonlarının kullanımı ilk başta olduğundan daha yüksek bir toksinliye sahip bir atığın ortaya çıkmasına neden olabilir. Dolayısıyla, bu yaklaşım, metalik türleri geri kazanmak için ayrı bir adımın uygulanmasını gerektirmektedir. [Martínez-Huitle and Ferro, 2006].

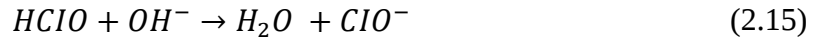
İndirekt oksidasyon durumunda, elektroliz sırasında üretilen farklı elektroaktif türler oksidasyon işlemine dahil edilir. Organik bileşiklerin indirekt oksidasyonu için en yaygın proses yüksek oranda reaktif hipoklorit iyonlarının üretilmesini içerir. Örneğin, elektrolit çözeltisi sodyum klorür içeriyorsa, anotta su molekülleri ile aşağıdaki reaksiyonla ve hipokloröz oluşumuyla klor gazı ve hidroklorik asitler üretilir. (Eşitlik 2.12-17)



Hipokloröz asit kısmen hipoklorit iyonu ve hidrojen iyonuna ayrıştırılır

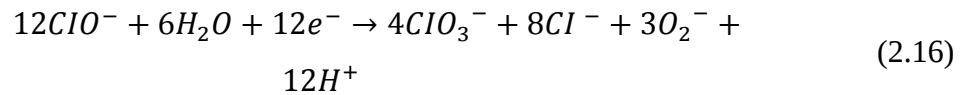


Nötr ve bazik ortamlarda katotta üretilen hidroksit iyonları, onu nötralize eden ve hipoklorit iyonları üreten hipokloröz asit ile reaksiyona girer.

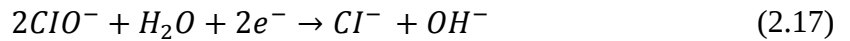


HCl'nin nötralizasyonu dengenin sağ tarafa kaymasına yol açacaktır, bu, iyi bir kütle transferi ve hidroksit radikalının katottan oluşturulan HClO'ya hızlı bir şekilde iletilmesi ve takip edilen asit nötralizasyonu ile tamamıyla sonlandırılmasına yol açabileceği anlamına gelir. Aynı zamanda anotta klor gazı çıkışının tamamen sona ermesine yol açabilir. Hipoklorit iyonlarının oluşumu işlemi, yan reaksiyonlarla kesilebilir. Örneğin, ClO iyonları sırasıyla klorat ve klorür iyonlarının oluşumu ile anodik ve katodik dönüşüm reaksiyonlarında kaybolabilir

Anotta:



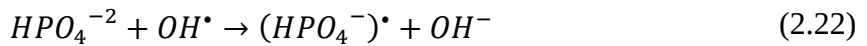
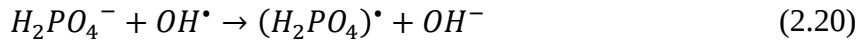
Katotta:



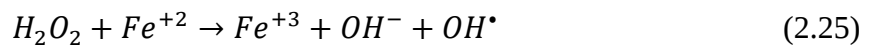
Hipoklorit iyonlarının oluşumu, elektrolit çözeltisindeki klorür iyonlarının konsantrasyonuna, elektrolit çözeltisinin sıcaklığına, uygulanan akım yoğunluğuna, anot materyaline ve katot gibi birçok parametreye bağlıdır. Örneğin, elektrolit çözeltisindeki daha fazla klorür iyonları konsantrasyonu (genellikle 3g/L'den fazla), hipoklorit iyonlarının daha fazla oluşumuna yol açar; elektrolit çözeltisinin yüksek

sıcaklığı, atık reaksiyon olan oksijenin daha fazla üretilmesine ve daha düşük ClO oluşumuna yol açar. Bu bağlamda, sıcaklık kontrolü dolaylı EO sırasında yapılmalıdır ve arıtılmış atık sudaki düşük klorür iyonu konsantrasyonunda sodyum klorür tuzunun eklenmesi gerekebilir. Anodik materyaller, klorin gelişimine karşı düşük aşırı potansiyele sahip olmalı, bu da daha yüksek ClO üretimine yol açacaktır. [Nordin et al., 2013]. Katodik materyaller inert özelliklere sahip olmalıdır. ClO iyonlarının azaltılmasına yönelik.

ClO iyonlarına sahip organiklerin EO'sunun temel dezavantajlarından biri, özellikle asidik ortamda çalışırken toksik klorlanmış ara maddelerin oluşmasıdır. [Aquino Neto and de Andrade, 2009]. Bu nedenle, diğer reaktif türlerin EO'ları ilgi konusudur. Organik bileşiklerin dolaylı EO'su Elektro-Fenton reaksiyonları ile arttırılabilir. [Çelebi et al., 2015] hidrojen peroksit, peroksodisülfat, peroksidifosfatın elektrojenerasyonu [Sánchez et al., 2013] ve de ozonun [Jüttner, Galla and Schmieder, 2000]. (Eşitlik 2.18-24)



Elektrolit çözeltisi ve yerinde katodik hidrojen peroksit oluşumunda demir katalizörün varlığı, Elektro-Fenton reaksiyonu olarak bilinen hidroksil radikallerinin oluşum reaksiyonunu başlatır. [Çelebi et al., 2015]. (Eşitlik 2.25)



2.5. Organik Maddelerin Oksidasyonu

Atık suyun biyolojik arıtımı en ekonomik procestir ve atık sularda bulunan kolayca parçalanabilen organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılır. Atık su toksik ve biyolojik arıtmaya dirençli organik kirleticiler içerdğinde durum tamamen farklıdır. İlginç bir olasılık, birleşik bir proses kullanmaktır: kısmi oksidasyon - biyolojik arıtma. Amaç, toksisiteyi azaltmak ve biyolojik arıtmadan önce atık suyun biyolojik olarak bozunurluğunu arttırmaktır. Bununla birlikte, bu birleştirilmiş işlemin optimizasyonu karmaşıktır ve genellikle organik kirleticilerin tamamen mineralleştirilmesi tercih edilir. Bu organik kirleticilerin mineralizasyonu, yüksek sıcaklıkta oksijen veya UV radyasyonu ile birlikte kuvvetli oksidantlar kullanılarak tam oksidasyon yoluyla elde edilebilir. Çalışma sıcaklığına, kullanılan oksidant türüne ve atık sudaki kirleticilerin konsantrasyonuna bağlı olarak, mineralizasyon üç ana kategoride sınıflandırılabilir:

- Yakma

Yakma, gaz fazında yüksek sıcaklıkta gerçekleşir (820-1100 °C). Başlıca özelliği, alevdeki havadan fazla oksijeni içeren doğrudan bir yanmadır. Proses neredeyse anlıktır. Yakma yan ürünleri esas olarak gazda (NO_x, SO₂, HCl, dioksinler, vb.) ve katı fazlardır. Teknoloji, esas olarak kimyasal oksijen ihtiyacı olan konsantre atıksu için COD > 100 g / L olarak uygulanır.

- Islak Hava Oksidasyon İşlemi (WAO)

WAO, organik kirleticilerin sulu bir ortamda yükseltilmiş sıcaklıktaki havadan oksijen yoluyla elde edilmesi (250-300 ° C ve yüksek basınçta 100-150 bar) olarak tanımlanabilir. Genellikle reaksiyon hızını arttırmak için katalizör olarak Cu⁺² kullanılır. Mineralizasyonun verimi % 99'dan yüksek olabilir ve işlemten sonra sulu fazda oluşan ana yan ürünler aseton, metanol, etanol, piridin ve metansülfonik asittir. Teknoloji atıksu arıtımı için caziptir orta konsantrasyonda en uygun COD etki alanında (COD 15-50 g/L arasında)

- Güçlü Oksidantlarla Oksidasyon

Organik kirleticilerin güçlü oksidantlarla oksidasyonu. (H_2O_2 ; O_3) genellikle oda sıcaklığında gerçekleşir. Mineralizasyonun verimini arttırmak için, oksidasyon katalizör ve UV radyasyonu varlığında gerçekleşir. Bu teknoloji COD si 5g/L den az atık suyun seyreltilerek arıtılmasıdır

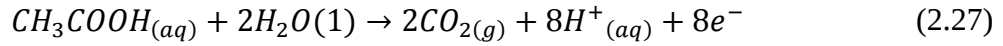
Organik kirleticilerin mineralizasyonu için elektrokimyasal yöntem yeni bir teknolojidir ve son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bu teknoloji seyreltik atık suların arıtılması için ilginçtir ($COD < 5g/L$) ve güçlü oksidantlar kullanarak kimyasal oksidasyon işlemi ile rekabet halindedir. Bu teknolojinin en büyük avantajı kimyasalların kullanılmamasıdır. Aslında, organik kirleticilerin mineralleşmesi için sadece elektrik enerjisi tüketilir. Bu yanında [Comninellis and De Battisti, 1996], [Comninellis and Nerini, 1995], [Comninellis and Pulgarin, 1993], [Comninellis, 1994], [Seignez et al., 1992], [Simond, Schaller and Comninellis, 1997]. diğer birçok araştırma grubu da çok aktif bu gelecek vaat eden teknoloji hakkında araştırmalar yapmıştır. [Feki, Aloui and Sayadi, 2009], [Iniesta et al., 2001].

Burada amaç, bazı model organik kirleticileri kullanarak elektrokimyasal mineralizasyonun (EM) temel prensiplerini aydınlatmaktır. Bunun için aşağıdaki kavramlar bu modelin uygulanmasında önem arz etmektedir.

- Organik elektrokimyasal mineralizasyonun (EM) termodinamiği,
- Elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonunun mekanizması (EOTR)
- Anot materyalinin elektrolitik hidroksil radikallerinin reaktivitesi üzerine etkisi,
- Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde akım verimliliğinin belirlenmesi,
- Organik maddelerin BDD anotta mineralizasyonun kinetik modeli,
- BDD kullanılarak EM prosesi esnasında oluşturulan ara ürünler,
- EM sürecinde elektrik enerjisi tüketimi,
- BDD kullanarak EM sürecinin optimizasyonu,
- BDD anotlarının kirlenmesi ve korozyonu,

2.5.1. Organik Maddelerin Elektrooksidasyonu

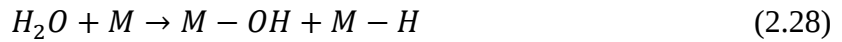
Genel olarak, anodik oksidasyon reaksiyonları, reaksiyon ürünlerine sudan oksijen transferiyle birlikte hareket eder. Bu EOTR olarak adlandırılır. EOTR'nin tipik bir örneği, asetik asidin EM'sidir. (Eşitlik 2.26-27)



Bu anodik reaksiyonda, su, asetik asidin CO₂'ye tamamen oksidasyonu için oksijen atomlarının kaynağıdır. Bununla birlikte, EOTR'ye ulaşmak için, su aktifleştirilmelidir. Elektrot materyaline bağlı olarak, suyun asit ortamda elektrokimyasal aktivasyonu için iki ana olasılık vardır.

- Suyun termodinamik kararlılığının potansiyel bölgesinde suyun ayrıştırılmasıyla
- Suyun termodinamik kararlılığı üzerindeki potansiyellerde elektrolitik deşarjı

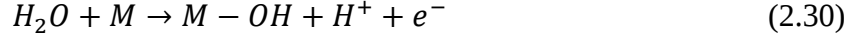
Bu mekanizmaya göre, asit ortamında, elektrot üzerinde su ayrışan olarak adsorbe edilir. (Eşitlik 2.28)



ardından hidrojen deşarjı (Eşitlik 2.29)



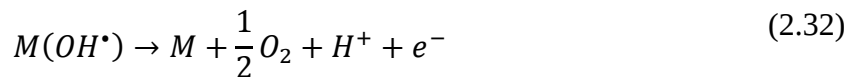
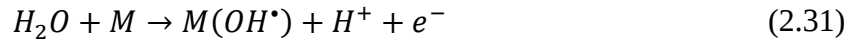
anot yüzeyi üzerinde kimyasal emilmiş (kimyasal olarak bağlanmış) hidroksil radikallerinin oluşumu ile sonuçlanır. (Eşitlik 2.30)



Reaksiyon, büyük oranda suyun oksijene oksidasyonunun termodinamik potansiyelinden daha düşük anot potansiyellerinde (standart koşullar altında 1.23 V / SHE) gerçekleşebilir. Bununla birlikte, suyun ayrışma aktivasyonunu sağlamak için, elektrokatalitik elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Aslında, suyun ayrışma adsorpsiyonu, sadece elektrotların M ve M – OH M – H bağlanma enerjisinin suyun H• + OH•'ye ayrılma enerjisini aştığı elektrotlarda elde edilebilir. Bu, su aktivasyonunun 0,2-0,3 V / SHE seviyesinde gerçekleştirilebildiği Pt/Ru elektrotlar sayesinde olmaktadır. Bu proses esas olarak yakıt hücresi uygulamaları için çalışılmıştır.

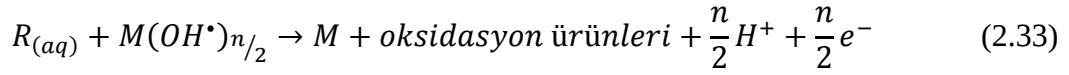
Organik bileşik (R) ve hidroksil radikalleri arasındaki EOTR, Langmuir-Hinshelwood tipi bir mekanizmaya göre, elektrot yüzeyinde (her ikisi de adsorbe edilir) gerçekleştirilir. Bu proses esas olarak yakıt hücresi uygulamaları için çalışılmıştır ancak bildirildiği gibi basit C₁ organik bileşikler (metanol, formik asit) için sınırlıdır. Ayrıca, elektrot aktif bölgelerinde CO kimyasal sorpsiyonu nedeniyle elektrot deaktivasyonu ile ilgili problemler vardır. Burada, teknolojinin asıl durumunda, eş zamanlı olarak elektrik enerjisi üreten organik kirleticilerin (yakıt hücresi rejimi) EM'nin, aktif elektrokatalitik anot materyali eksikliğinden dolayı mümkün olmadığını tekrar vurguluyoruz. Biyo-elektrokataliz yeni bir aktif alandır ve son zamanlarda biyo-yakıt hücrelerinin gelişiminde gösterildiği gibi bu sorunun üstesinden gelebilir.

Bu mekanizmaya göre, asit ortamında, O₂ üretimi (Eşitlik 2.32) için ana reaksiyon ara maddeleri olan adsorbe edilmiş hidroksil radikallerini (Eşitlik 2.31) üreten elektrotta su deşarj edilir.



Bu elektrolitik hidroksil radikallerinin reaktivitesi, suyun ayrışma aktivasyonu ile oluşturulan kimyasal olarak bağlanmış hidroksil radikallerinden çok farklıdır.

Elektrolitik olarak üretilen hidroksil radikalleri ile elektrot yüzeyi M arasındaki etkileşimlerin kesin doğası bilinmese bile, biz bu hidroksil radikallerinin anot yüzeyinde fiziksel sorpsiyonunun olduğunu düşünebiliriz. Bir organik bileşik R (anotta adsorbe edilmediği varsayılan) ve hidroksil radikalleri (nadiren anotta adsorbe edilen) arasındaki EOTR anotun yüzeyine yakın bir yerde gerçekleşir. (Eşitlik 2.33)



burada n, R 'nin oksidasyon reaksiyonuna katılan elektronların sayısıdır.

Organiklerin elektrolitik hidroksil radikalleri ile reaksiyonu, bu radikallerin rekabet halindeki oksijene anodik deşarjıdır. Bu elektrolitik hidroksil radikallerinin aktivitesi, elektrot yüzeyi M ile etkileşimlerine kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Genel bir kural olarak, etkileşim ne kadar zayıfsa, elektrokimyasal aktivite o kadar düşüktür. Oksijen oluşumuna doğru yavaşlar ve organik oksidasyona karşı kimyasal reaktivite daha yüksektir. Bu yaklaşıma dayanarak, farklı anot materyallerini, Tablo 2.2'de gösterildiği gibi asit ortamlardaki oksidasyon güçlerine göre sınıflandırabiliriz. Bu tablo anotun oksidasyon potansiyelinin (bu başlangıç oksijenin üretme potansiyeline karşılık geldiğini göstermektedir) doğrudan oksijen üretimi için aşırı potansiyel ve anot yüzeyindeki hidroksil radikallerinin adsorpsiyon entalpisi ile doğrudan ilişkilidir, yani, belirli bir anot materyali için O₂ aşırı voltajı ne kadar yüksekse, oksidasyon gücü o kadar yüksektir.

Düşük oksidasyon gücü olan bir anot, oksijen gelişim reaksiyonu için yüksek bir elektrokimyasal aktivite (düşük aşırı voltaj anot) ve organik oksidasyon için düşük kimyasal reaktivite (organik oksidasyon için düşük akım verimliliği) ile sonuçlanan güçlü bir elektrot-hidroksil radikal etkileşimi ile karakterize edilir. Tipik bir düşük oksidasyon gücü anodu, IrO₂ bazlı elektrottur. [Fóti, 1999]. Bu anot ile ilgili olarak, IrO₂ ve hidroksil radikalleri arasındaki etkileşimin o kadar güçlü olduğu bildirilmiştir ki, IrO₃ oksit oksidasyon durumunun daha yüksek olabileceği rapor edilmiştir. Bu daha yüksek oksit, hem organik oksidasyon hem de oksijen gelişimi için aracı görevi görebilir.

Bu düşük oksidasyon gücü anodunun aksine, yüksek oksidasyon gücü anodu, oksijen gelişimi reaksiyonu (yüksek voltaj anodu) için düşük bir elektrokimyasal

aktivite ve organik oksidasyon için yüksek bir kimyasal reaktivite ile sonuçlanan zayıf bir elektrot-hidroksil radikal etkileşimi ile karakterize edilir.

Bor katkılı elmas bazlı anot (BDD) tipik bir yüksek oksidasyon güç anodudur. [F'oti, Comninellis, 2004]. Döndürme sıklığı sayesinde BDD'de hidroksil radikallerinin oluşumu için kanıtlar bulunur. [Marselli et al., 2003]. Kökler çok reaktiftir ve organik bileşiklerin mineralleşmesine neden olabilir



3. O-TOLİDİN

3.1. O-Tolidinin Genel Özellikleri

O-Tolidinin eşanlamlıları ve ticari isimleri (4,4'-Diamino-3,3'-dimethylbiphenyl, Diaminoditoly, 3,3'-Dimethylbenzidine, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiamine, 4-(4-amino-3-metilfenil)-2-metilanilin şeklindedir.

- Fiziksel Özellikleri

O-tolidin renksiz ila kırmızımsı beyaz kristaller veya kristal toz veya açık ten rengi tozu şeklindedir. Yoğunluğu 1.2 g/cm³'tür. O-tolidin suda zor çözünür. O-tolidinin molekül ağırlığı 212.296 g/mol'dür. Buharlaşıma noktası 131-132°C'dir. O-tolidin için kaynama noktası 300 °C'dir.

- Kullanım Alanları

O-tolidinin başlıca ticari kullanımı boya üretimidir. Ayrıca kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcılarının, hipnotik ve anestezik ilaçların ve pestisitlerin imalatında da kullanılır.

- Akut Etkileri

O-tolidin, deriden emildiğinde, buhar olarak solunduğunda veya yutulduğunda insanlar için çok toksiktir. O-tolidin hemoglobini (kanda oksijen taşıyan) methemoglobine değiştirir; methemoglobinemi periferik dokulara oksijen beslemesinde azalma sağlar. Sıçanların akut oral maruziyetini içeren testler, orta derecede akut toksisiteye sahip olduğunu gösterdi.

- Kronik Etkileri

O-tolidine maruz kalan işçilerin yaşadığı kronik etkiler; anemi, anoreksi, kilo kaybı, siyanoz, methemoglobinemi, cilt lezyonları ve baş dönmesi, baş ağrısı ve kafa karışıklığı gibi merkezi sinir sistemi depresyonu içerir. Dalak, karaciğer, idrar kesesi ve vücut ağırlığı üzerindeki etkileri, beslemelerinde 2-metilanilin hidrokloride kronik olarak maruz bırakılan sıçanlarda bildirildi. Diğer hayvan çalışmaları, otoluidine kronik maruz kalmanın, methemoglobinemi, retikülositoz ve anemi olmak üzere kana etki ettiğini göstermektedir.

O-tolidin esas olarak boya imalatında kullanılır. o-tolidin, deriden emildiğinde, buhar olarak solunduğunda veya yutulduğunda insanlar için çok toksiktir. İnsanların o-tolidine akut maruz kalması, merkezi sinir sistemi depresyonu klinik bulguları olan kanı (yani, methemoglobinemi) etkiler. İşçilerdeki kronik (uzun süreli) etkiler

- Kişisel Korunma / Sanitasyon

Ciltle teması önlemek, gözlerle teması önlemek gerekir. Cilt ve gözlerde bulaşma olduğunda ıslatılması ve yıkanması gerekir.

- İlk Yardım

O-tolidinin göze teması halinde hemen suyla yıkanması gerekir. Cilde bulaşması halinde ilk yardım olarak sabunlu suyla yıkanması gerekir. Solunum yoluyla alınması durumunda solunum desteği verilmelidir. Eğer bir şekilde o-tolidinin yutulması durumunda derhal tıbbi müdahale yapılması gerekir. [Web 1, 2018], [Web 2, 2019].

3.1.1. O-Tolidinin Sulardan Giderimi

Nalinrut Masomboon ve diğerleri, Fenton prosesi ile O-tolidin giderme verimini çalışmışlardır. O-tolidinin giderimim için en uygun koşul 1 mM demir iyonu ve 5 mM hidrojen peroksitli fenton çözeltisi olduğu ,Fenton prosesi için en yüksek o-tolidin gideriminin, pH 3'te 1 mM demir iyonu ve 50 mM hidrojen peroksit uygulandığında 40 dakikada % 100'dü giderme verimine ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. [Masomboon, Chen, Anotai and Lu, 2011].

Emna Hmani ve diğerleri; PbO₂ ve BDD anotlarında O-Tolidin içeren suların elektrokimyasal bozunması çalışmalarında, Farklı BDD konsanrasyonlarında (10⁻⁴ M, 5 × 10⁻⁴ M, 10⁻³ M) akım yoğunluğu j = 50 mA /cm² ve pH 6 da 70 °C'lik bir sıcaklıkla, OT mineralizasyonuna tam olarak 180 dakika sonunda, 30 °C'lik bir sıcaklıkta ise sadece 420 dakika sonunda ulaşmışlardır. [Hmani et al., 2009].

Garcia-Segurave diğerleri,1 mM o-tolidinin yüksek oranda yeniden kirletici ve biyolojik olarak parçalanamayan çözeltilerinin arıtılması, Fenton'un reaksiyonuna dayanan farklı su arıtma teknolojileri ile geleneksel Fenton işlemi, elektro-fenton işlemi ve elektro foto-fenton işlemi karşılaştırmalı olarak muamele etmişlerdir. Kirletici madde, fenton'un tepkimesiyle homojen OH tarafından oksitlendi.

Elektrofoto-Fenton teknolojisi, demirin (II) daha hızlı elektro-rejenerasyonu ve 60 dakikalık sürede tam olarak o-tolidin giderimi elde eden karboksilik asitler gibi birkaç yan ürünün birleşik fotolizi nedeniyle daha iyi performans gösterdiğini gözlemlemişlerdir. [Garcia-Segura et al., 2017].



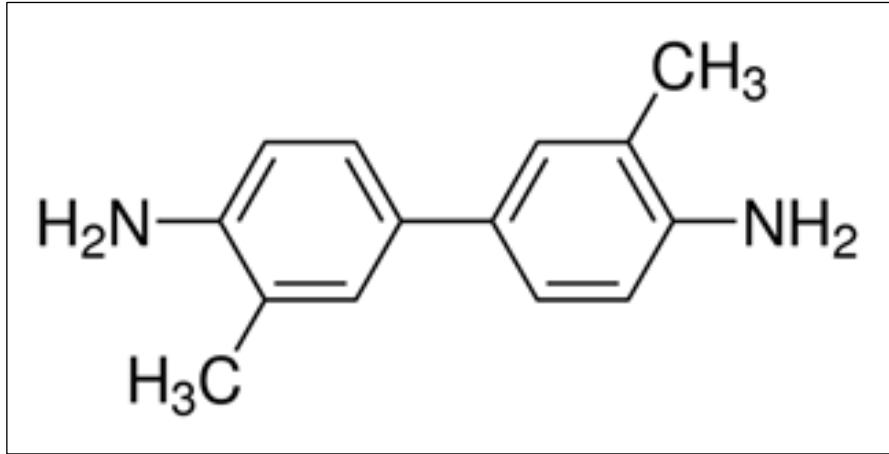
4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Materyal

Bu çalışmada kirletici olarak seçilen o-tolidin çözeltisi kullanıldı. O-tolidin saf suda çözündürülerek sentetik o-tolidin çözeltisi oluşturuldu. Çözelti iletkenliği, çözeltiye zayıf bir asit olan fosforik asit ilave edilerek, pH ise amonyak ilave edilerek istenen değere ayarlandı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck marka analitik saflıkta kimyasallardır. O-tolidinin özellikleri Tablo 4.1’de yapısal formülü ise Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: O-Tolidinin Tipik Özellikleri.

Parametre	Değer
Benzerler	3,3'-Dimethylbenzidine 4,4'-Bianisidine
CAS numarası	119-93-7
Kimyasal formülü	$2 - ([- C_6H_3(CH_3) - 4 - NH_2]_2)$
Moleküler formülü	$C_{14}H_{16}N_2$
Moleküler ağırlık (g/mol)	212.29
Yoğunluk (20 °C)	1.2 g/cm ³
Suda çözünürlük (20 °C)	1.3 g/L
Fiziksel görünümü	Beyazdan kırmızımsı kristaller veya toz
Tehlike kategorileri	Kanserojenik, toksik, tahriş edici, çevreye zararlı
Akut oral toksite LD ₅₀	404 mg/kg



Şekil 4.1: O-Tolidinin Yapısal Formülü.

4.2. Deney Düzenegi

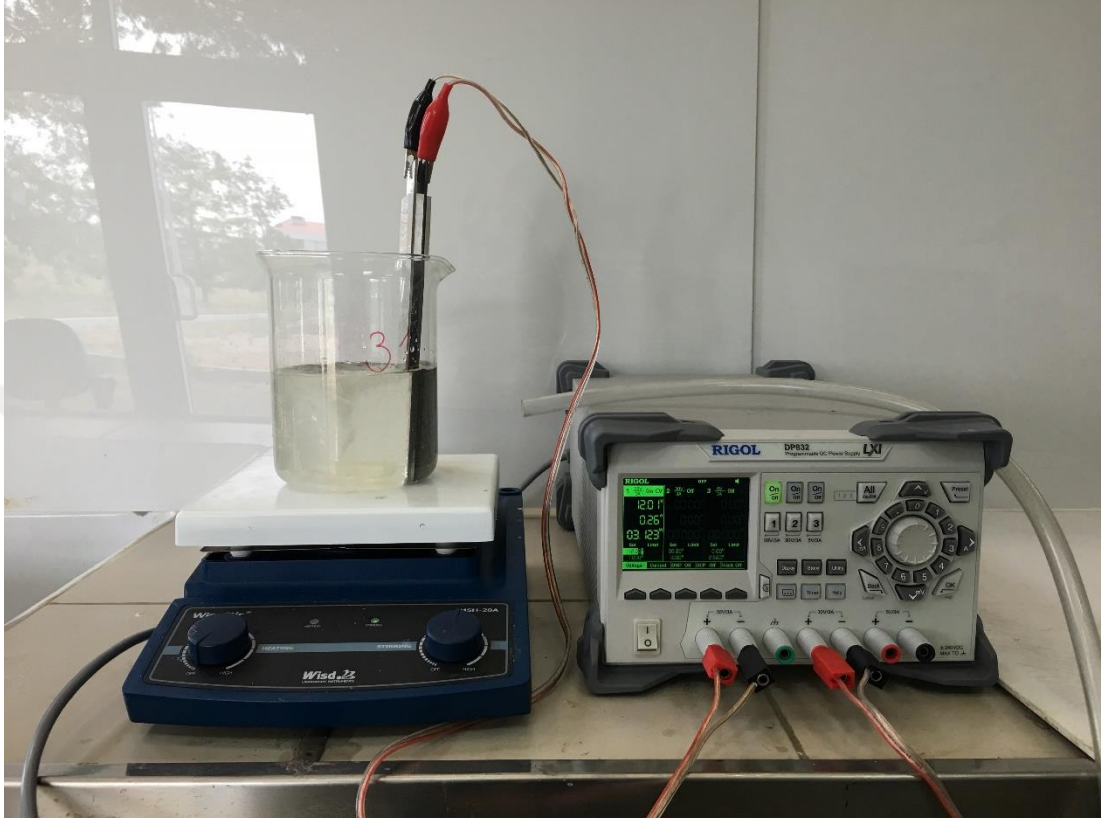
Deney sisteminde reaktör olarak 1000 ml hacme sahip payrex beher kullanıldı. Her deney için reaktöre 500 mL o-tolidin çözeltisi konuldu. Çözeltide elektrotlar arası iletkenliği sağlaması amacıyla elektrolit olarak fosforik asit eklendi ve çözelti pH sı amonyak ilave edilerek ayarlandı. Reaktörde 60*200 mm boyutlarında 1 anot ve 1 katot olmak üzere 5, 10, 15, 20 ve 30 mm gibi farklı aralıklı yerleştirilmiş iki elektrot kullanıldı. Şekil 4.2'deki gibi deney düzenegi oluşturuldu.

Anot elektrot olarak BDD (Boron Doped Diamond) ve MMO (Mixed Metal Oxide) elektrotlar (Ti/Pt, Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂) kullanıldı. Katot olarak paslanmaz çelik elektrot kullanıldı. 67 mm lik kısmı suya batık olarak çalıştırılan elektrotların toplam aktif yüzey alanı 60*67 mm olup toplam 40 cm² dir. Her deneyden önce elektrotlar, yüzeyinde biriken safsızlıklardan arındırılması amacıyla aseton veya fosforik asit ile silindi ve saf su ile yıkandı.

Karıştırma hızının TOK giderme verimi üzerine etkisini incelemek için manyetik karıştırıcı hızı 0, 250, 500, 750 ve 1000 rpm gibi farklı karıştırma hızlarına ayarlanarak karıştırma hızının etkisi incelendi. Karıştırıcı olarak Heidolph MR Hei-Tec model dijital manyetik karıştırıcılar kullanıldı.

Akım yoğunluğu istenen değere ayarlandıktan sonra deney başlatıldı. Sistemde güç kaynağı olarak Agilent ve Rigol marka programlanabilir (Agilent 6674A System; 0–60 V/0–35A, Rigol DP832 0–30V / 0–3A) dijital (D.C.) doğru akım güç kaynakları kullanıldı. Reaktörde elektrotlar arası gerilimden kaynaklanan sıcaklık artışı reaktör

 eperine dışarıdan soğuk hava verilerek  nlendi. Böylece reaktördeki çözeltinin tüm deney süresince 25 ± 1  C de tutulması sağlandı. Çözelti sıcaklığı lazer termometre kullanılarak takip edildi.



şekil 4.2: Reaktör ve Deney Düzeneği.

4.3. Deneysel İşlem

Hazırlanan o-tolidin stok   zeltisinin TOK değeri cihazda ölçülerek giriş TOK değeri olarak kaydedildi. Elektrotlar arasındaki mesafe istenen değere ayarlanıp, elektrotlar reaktöre yerleştirildi. Reaktöre her seferinde 500 ml. O-tolidin çözeltisi konuldu. Elektrik bağlantıları yapıldıktan sonra doğru akım güç kaynağı üzerinde istenen akım (amper) değeri girilerek sistem çalıştırıldı. 30, 60, 90, 120 ve 150 dakikanın sonunda reaktörden numune alınarak TOK  l  ld .

4.4. Analitik Metot

4.4.1. TOK Ölçümleri

Çalışmanın başında hazırlanan stok çözeltisinden ve sonunda reaktörden alınan numuneler TOK cihazında ölçüldü. TOK ölçümleri Simatzu marka, TOC-L model cihazda yapıldı. Her ölçüm 3 tekrarlı yapıldı ve bunlarından elde edilen 3 sonucun ortalaması hesaplamalarda kullanıldı.

4.4.2. Kullanılan Eşitlikler

TOK giderme verimi, E, eşitlik (4.1) ile hesaplandı.

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada; C_i giriş TOK konsantrasyonu (mg/L) ve C_f deney süresi sonundaki TOK konsantrasyonu (mg/L)

Akım yoğunluğu, J, eşitlik (4.2) ile hesaplandı.

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.2)$$

Burada; J: Akım yoğunluğu, mA/cm², I: Akım şiddeti, m Amper, A: Aktif anot yüzey alanı, cm² 'dir.

Enerji tüketimi, harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden eşitlik (4.3) ile hesaplandı.

$$E = V * I * t \quad (4.3)$$

Burada; E: Elektrik enerjisi (Wh) ,V: volt, I: akım şiddeti (A), t: zaman (saat) 'dir.

Elektrokimyasal arıtmanın maliyetinin temel bileşeni olan Spesifik Enerji Tüketimi (SEC) TOK giderimine bağlı olarak hesaplandı. Burada SEC, giderilen TOK (TOK_{gid}) birim kütlesi başına tüketilen ve kWh/kg cinsinden ifade edilen enerji miktarı olarak tanımlanır ve eşitlik (4.4) ile hesaplandı.

$$SEC = (V * I * t) / TOK_{gid} \quad (4.4)$$

Burada; V devrede ölçülen voltaj, I amper cinsinden akım, t saat cinsinden zaman ve TOK_{gid} giderilen TOK miktarıdır.

O-tolidinin elektrooksidasyonunda kullanılan anodların verimliliği (η) (giderilen her mg TOK için kullanılan amper saat metre kare enerji) ise eşitlik (4.5) ile hesaplandı.

$$\eta \text{ (mg TOK/Ahm}^2\text{)} = \frac{\Delta(TOK)_{exp} * V_s}{ItS_{anot}} \quad (4.5)$$

Burada; $(TOK)_{exp}$ deney süresinde giderilen TOK (veya TOK_{gid}) (mg/L), V_s kullanılan çözelti hacmi (L), I amper cinsinden akım, t saat cinsinden zaman, S_{anot} metre kare cinsinden aktif anot yüzey alanıdır.

5. SONUÇLAR

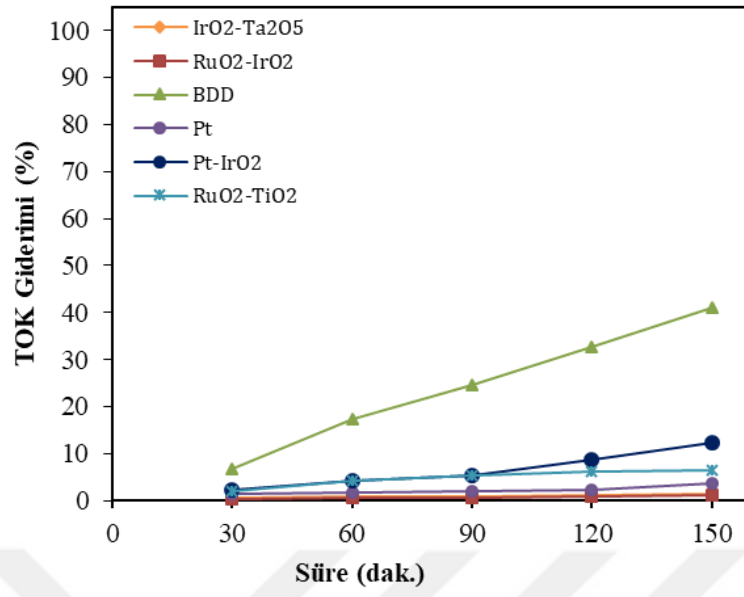
O-Tolidinin mineralizasyon çalışması 2 aşamada gerçekleştirmiştir. Birinci aşamada pH'nın ve elektrot tipinin TOK giderme verimine etkisi araştırılmıştır. İkinci aşamada ise en etkili anot elektrot seçilerek, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe, o-tolidin konsantrasyonu ve elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu gibi parametrelerin TOK giderme verimi üzerine etkileri araştırıldı. Ayrıca TOK giderimi için harcanan elektrik miktarına bağlı olarak SEC (Specific Energy Consumption) hesaplandı.

5.1. Elektrot Tipi ve pH'ın TOK Giderme Verimi ve SEC (Specific Energy Consumption) Üzerine Etkisi

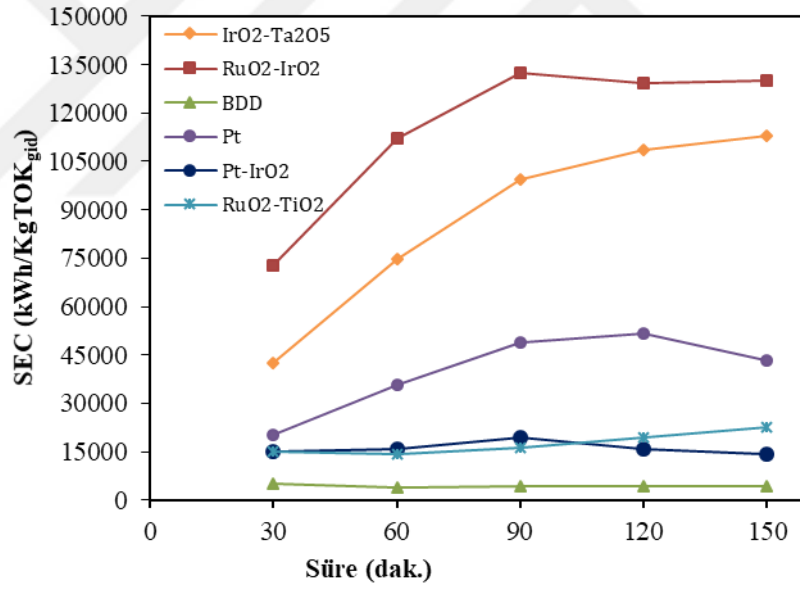
pH 4, 6 ve 8. de BDD ve MMO elektrotlar için TOK giderme veriminin araştırılması

Şekil 5.1.a)'da pH 4 için farklı anot elektrotlarla gerçekleştirilen TOK giderme deneyi sonuçları görülmektedir. BDD elektrot için deney süresi boyunca TOK gideriminin arttığı görülmektedir. Ancak MMO elektrotlar için deney süresi boyunca TOK giderme verimi pek fazla artmamaktadır. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi BDD elektrot için % 41.04 olarak gerçekleşirken, MMO elektrotlar için sırasıyla Pt-IrO₂ % 12.22, RuO₂-TiO₂ % 6.5, Pt % 3.5, IrO₂-Ta₂O₅ % 1.43 ve RuO₂-IrO₂ % 1.22 olarak gerçekleşmiştir.

Şekil 5.1.b)'de 1 A (J 25 mA/cm²) akım için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere en düşük SEC değeri 4000 – 5200 kWh/kgTOK_{gid} aralığı ile en iyi TOK giderme verimine sahip olan BDD elektrot için gerçekleşirken, MMO elektrotlar için bu değer sırasıyla 4, 10, 20 veya 30 kat kadar daha fazla olabilmektedir.



a)



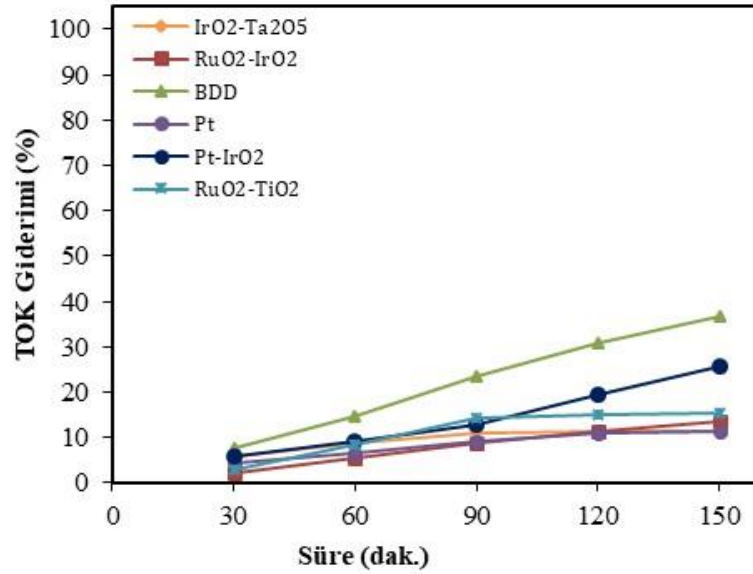
b)

Şekil 5.1: a) pH 4 te MMO ve BDD elektrotlar için TOK giderme verimi, b) pH 4 te elektrot tipinin SEC e etkisi.

DeneySEL şartlar; o-tolidin C_0 : 50 mg/L, akım yoğunluğu: 25 mA/cm², karıştırma hızı: 500 rpm, elektrotlar arası mesafe: 5 mm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.01 M, iletkenlik: 823 µS/cm, pH amonyak eklenerek ayarlandı

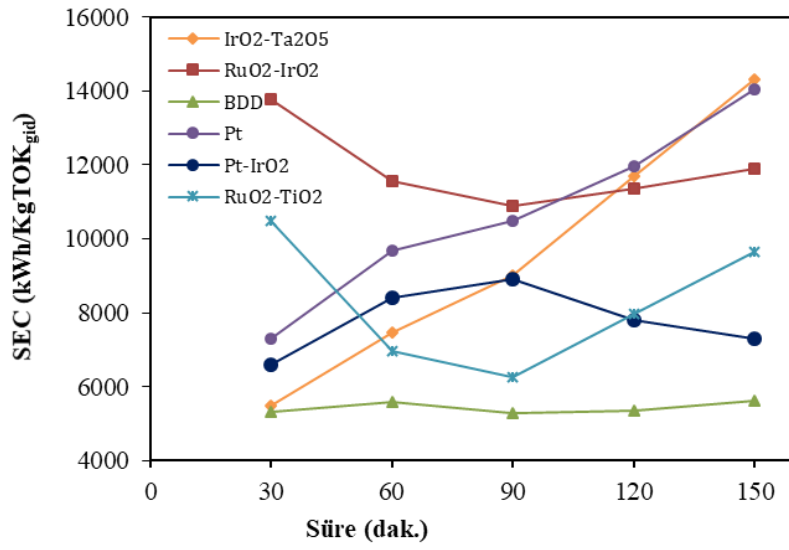
Şekil 5.2.a)'da pH 6 için farklı anot elektrotlarla gerçekleştirilen TOK giderme deneyi sonuçları görülmektedir. Hem BDD hem de MMO elektrot için deney süresi boyunca TOK gideriminin arttığı görülmektedir. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi BDD elektrot için % 36.74 olarak gerçekleşirken, MMO elektrotlar için sırasıyla Pt-IrO₂ % 25.87, RuO₂-TiO₂ % 15.37, Pt % 11.54, IrO₂-Ta₂O₅ % 11.43 ve RuO₂-IrO₂ % 13.50 olarak gerçekleşmiştir. pH 4 ile karşılaştırıldığında pH 6 da BDD elektrodun veriminde % 10 luk düşüş gerçekleşirken, MMO elektrotların veriminde ise 2 ile 10 kata kadar artışlar görülmektedir.

Şekil 5.2.b)'de 1 A (J 25 mA/cm²) akım için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere en düşük SEC değeri 5300 – 5600 kWh/kgTOK_{gid} aralığı ile en iyi TOK giderme verimine sahip olan BDD elektrot için gerçekleşirken, MMO elektrotlar için bu değer sırasıyla 1.5 veya 2.5 kat kadar daha fazla olabilmektedir.



a)

Şekil 5.2: a) pH 6 da MMO ve BDD elektrotlar için TOK giderme verimi, b) pH 6 da elektrot tipinin SEC e etkisi.



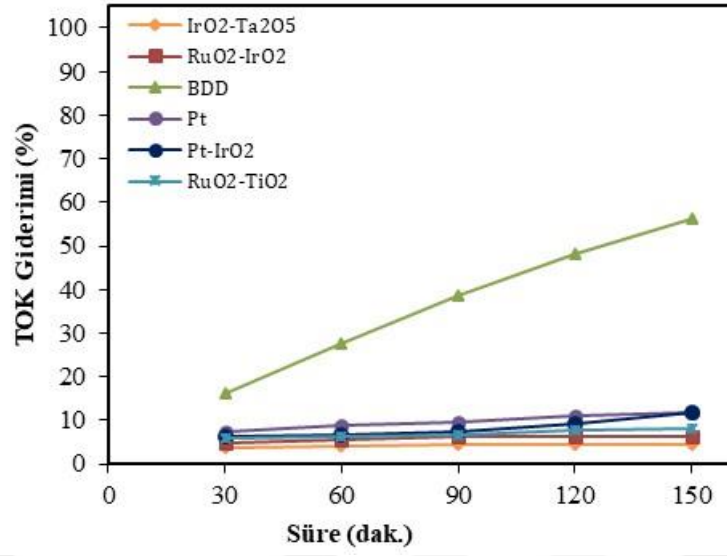
b)

Şekil 5.2: Devamı.

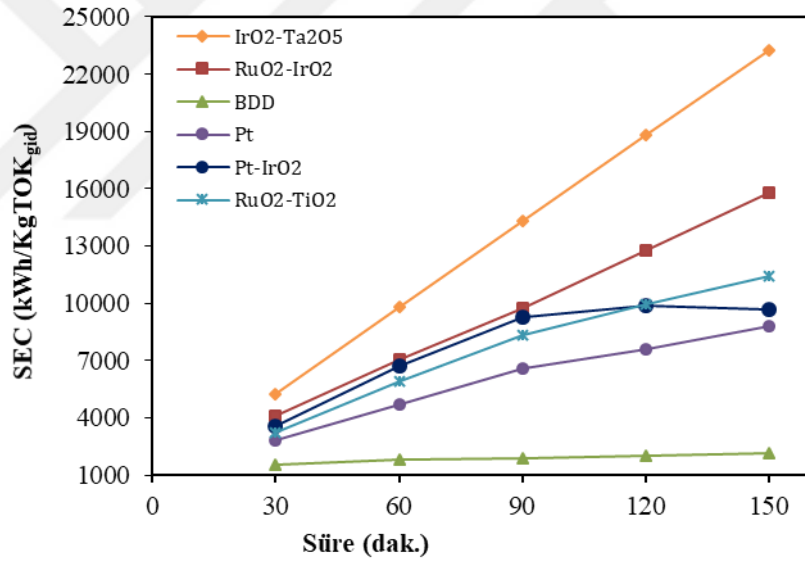
Deney şartları; o-tolidin C_0 : 50 mg/L, akım yoğunluğu: 25 mA/cm², karıştırma hızı: 500 rpm, elektrotlar arası mesafe: 5 mm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.01 M, iletkenlik: 922 µS/cm, pH amonyak eklenerek ayarlandı.

Şekil 5.3.a)'da pH 8 için farklı anot elektrotlarla gerçekleştirilen TOK giderme deneyi sonuçları görülmektedir. BDD elektrot için deney süresi boyunca TOK gideriminin arttığı görülmektedir. Ancak MMO elektrotlar için deney süresi boyunca TOK giderme verimi pek fazla artmamaktadır. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi BDD elektrot için % 56.32 olarak gerçekleşirken, MMO elektrotlar için sırasıyla Pt-IrO₂ %, 11.81, Pt % 11.77, RuO₂-TiO₂ % 8.21, RuO₂-IrO₂ % 6.40 ve IrO₂-Ta₂O₅ % 4.39 olarak gerçekleşmiştir. pH 4 ile karşılaştırıldığında pH 8 de BDD elektrodun veriminde % 40 lık artış gerçekleşirken, MMO elektrotların 2 ile 4 kata kadar artışlar görülmektedir.

Şekil 5.3.b)'de 1 A (J 25 mA/cm²) akım için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere en düşük SEC değeri 1500 – 2200 kWh/kgTOK_{gid}. aralığı ile en iyi TOK giderme verimine sahip olan BDD elektrot için gerçekleşirken, MMO elektrotlar için bu değer sırasıyla 4 veya 10 kat kadar daha fazla olabilmektedir.



a)



b)

Şekil 5.3: a) pH 8 de MMO ve BDD elektrotlar için TOK giderme verimi, b) pH 8 de elektrot tipinin SEC e etkisi.

Deney şartları; o-tolidin C_0 : 50 mg/L, akım yoğunluğu: 25 mA/cm², karıştırma hızı: 500 rpm, elektrotlar arası mesafe: 5 mm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.01 M, iletkenlik: 1831 μ S/cm, pH amonyak eklenerek ayarlandı.

Tablo 5.1’de Farklı anot ve pH’larda o-tolidinin mineralizasyonu esnasında 150 dakika sonunda elektrooksidasyon parametrelerini göstermektedir.

Tablo 5.1: Farklı Anot ve pH'larda o-tolidinin Mineralizasyondaki Elektrooksidasyon Parametreleri.

Anot	pH	J (mA/cm ²)	TOK _{rem} (%)	U (V)	SEC (kWh/kgTOK _{rem})	η (mgTOK/Ahm ²)
BDD	4	25	41.04	15.01	4261.93	880.59
	6	25	36.74	17.71	5616.41	778.31
	8	25	56.32	10.51	2173.64	1208.34
Pt	4	25	3.57	13.26	43338.01	76.49
	6	25	11.54	13.91	14044.00	247.61
	8	25	11.77	8.86	8773.69	252.52
Pt-IrO ₂	4	25	12.22	14.87	14178.40	262.12
	6	25	25.87	16.24	7314.89	555.03
	8	25	11.81	9.78	9644.62	253.41
RuO ₂ -TiO ₂	4	25	6.50	12.69	22741.70	139.46
	6	25	15.37	12.74	9661.51	329.66
	8	25	8.21	8.07	11454.12	176.05
RuO ₂ -IrO ₂	4	25	1.22	13.58	129962.21	26.12
	6	25	13.5	13.77	11886.05	289.63
	8	25	6.40	8.67	15770.99	137.37
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	4	25	1.43	13.93	113113.42	30.78
	6	25	11.43	14.05	14328.34	245.14
	8	25	4.39	8.76	23225.69	94.25

Tablodan da anot tipinin ve pH'nin proses verimliliği ve ekonomisi üzerinde ne kadar etkili olduğu açıkça görülmektedir. Anot verimliliği, pH 8'de BDD elektrot için 1208.34'tür. Bu değer, MMO elektrotlarının anot verim değerinden çok daha büyüktür.

pH 4, 6 ve 8 için gerçekleştirilen deneylerde BDD elektrot sırasıyla % 41.04, % 36.74 ve % 56.32 verim ile MMO elektrotlardan çok daha fazla TOK giderdi ve o-tolidinin mineralizasyonunda başarılı oldu. MMO elektrotların o-tolidin mineralizasyon başarısı sınırlıyken, en iyi mineralizasyon değerleri pH 6 da elde edildi. pH 6 da MMO elektrotlardan en iyi TOK giderme verimine % 25.87 ile Pt-IrO₂ sahip olurken, diğer MMO elektrotlar ise sadece % 11-15 arasında değişen bir verime ulaşabildiler.

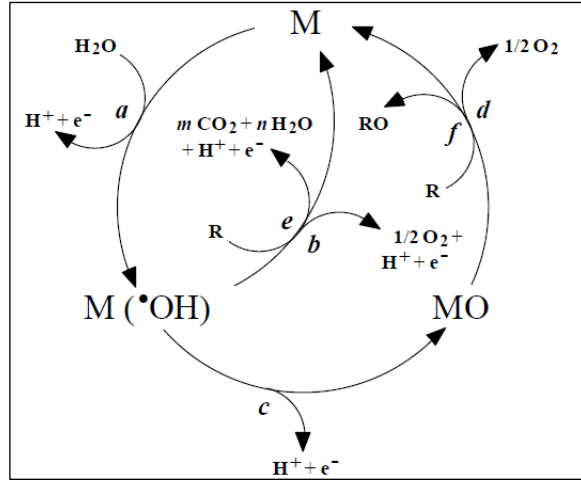
Zehirlenme etkisi: MMO elektrotlarının başarısızlığının önde gelen nedenidir. Oksijen gelişiminden önce sabit bir anodik potansiyelde elektrooksidasyonun ana problemi, anot yüzeyinde bir polimer tabakasının oluşması nedeniyle, genellikle zehirlenme etkisi olarak adlandırılan katalitik aktivitede bir azalmadır. Anot yüzeyinde

o-tolidin tabakasının (anodik) elektro-polimerizasyonu ile oluşturulan açık kahverengi bir polimer gözlemlenmiştir. BDD yüzeyinde ise neredeyse hiç polimer tabakası gözlenmedi. Polimer tabakasına bağlı olarak anot yüzeyinin deaktivasyonu; anot yüzeyinin adsorpsiyon özelliklerine, organik bileşiğin konsantrasyonuna ve yapısına bağlıdır. [Panizza and Cerisola, 2009].

İsmail, o-tolidinin anodik oksidasyonu ile poli (o-tolidin) filmlerin hazırlanmasında; Pt anot kullanarak elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, polimerin elektrot yüzeyi üzerinde birikmesi çıplak gözle kolayca gözlemlendiğini, elektro polimerizasyon oranı elektrolit yerine monomer (o-tolidin) konsantrasyonuna bağlı olduğunu inceledi. [İsmail, 2007].

Asit ortamda organiklerin anodik oksidasyonu için Comninellis tarafından önerilen bir model Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Bu modele göre, anot elektrot materyali (M) yapısı çok önemlidir ve anot materyalleri, basitçe; aktif ve aktif olmayan olarak iki sınıfa ayrılır. Düşük oksijen gelişim potansiyeli gösteren aktif anotlar, oksijen gelişimi reaksiyonu için iyi elektro katalizörlerdir. M üzerindeki elektrokimyasal OH• sorpsiyonu, (M – OH•) entalpisi yüksek) OH•'nin (düşük oksidasyon gücü anotları, yan reaksiyonu destekleyen) elektrokimyasal reaktivitesinde artışa neden olur ve sonuç olarak, organiklerin kısmi oksidasyonu meydana gelir. Öte yandan, potansiyel üzerinde yüksek oksijen gelişimi gösteren aktif olmayan anotlar durumunda, oksijen gelişimi reaksiyonu için zayıf elektro katalizörler vardır. M üzerindeki elektro fiziksel OH sorpsiyonu, (M – OH•) entalpisi düşük OH• nin kimyasal reaktivitesinin artmasına neden olur. Böylece organiklerin tam oksidasyonu gerçekleşir.

Grafit ve karbon, PtO₂, RuO₂ ve IrO₂ düşük oksidasyon potansiyeline sahip aktif olmayan anotlar olarak kabul edilir. Öte yandan, Sb katkılı SnO₂, PbO₂ ve BDD, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip aktif olmayan anotlar olarak kabul edilir. Bazı anodik materyallerin oksidasyon gücü Tablo 5.2'de verilmiştir. Özellikle BDD tipik yüksek oksidasyon gücü olan anottur. Spin tuzakları kullanılarak elektron spin rezonans ölçümleri ile BDD yüzeyinde yarı-serbest OH• formasyon oluşumu gösterildi. [Sirés and Brillas, 2012].



Şekil 5.4: Organiklerin elektrokimyasal oksidasyonunun genel şeması.

Burada; a; hidroksil radikallerine su deşarjı b; hidroksil radikallerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile oksijen üretimi, c; oksidasyon gücü düşük anotlarda daha yüksek metal oksidin oluşumu, d; yüksek metal oksidin kimyasal ayrışması ile oksijen üretimi e; oksidasyon gücü yüksek anotlarda hidroksil radikalleri yoluyla organik bileşiğin R'sinin oksidasyonu, f; oksidasyon gücü düşük anotlarda yüksek metal oksit yoluyla organik bileşiğin oksidasyonu. [Comninellis, 1994].

Tablo 5.2'de asidik ortamda çeşitli anot materyallerinin oksidasyon gücü ve oksijen üretim potansiyeli. Oksijen üretimi için standart potansiyel, normal hidrojen elektroduna karşı 1.23 V'dir. [Martinez-Huitle and Andrade, 2011].

Tablo 5.2: Bazı Oksitleyici Maddeler İçin Oksidasyon Potansiyelleri.

Elektrot	Oksidasyon Potansiyeli(V)	OER' in Üzerinde Potansiyel (V)	M-OH Adsorpsiyon Entalpisi	Anodun Oksidasyon Gücü
RuO ₂ -TiO ₂	1.4-1.7	0.18	OH Radikali Kimyasal ↑ OH Radikali Fiziksel	Düşük
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5- 1.8	0.25		↑ ↑ ↑ ↑ Yüksek
Ti/Pt	1.7- 1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8- 2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9- 2.2	0.7		
Si/BDD	2.2- 2.6	1.3		

Elektrooksidasyon ile o-tolidinin mineralizasyonu üzerine yaptığımız araştırmada, MMO anotlarının aktif durum gibi davrandığı ve BDD'nin aktif olmayan bir durum gibi davrandığı görülmektedir.

Elektrot materyalinin özelliği hem proses seçiciliğini hem de etkililiğini kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. Özellikle, düşük oksijen üretimi aşırı potansiyeli olan MMO elektrotlar (Ti/Pt, Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂) anotlar sadece kısmi organik oksidasyona izin verirken, BDD elektrot yüksek oksijen üretimi aşırı gerilimi ile organiklerin CO₂ 'ye tam oksidasyonunu sağlamaktadır. Bu çalışma BDD elektrotların en yüksek giderme oranını ve kararlılığını göstermektedir ve dolayısıyla bunlar toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımı için umut vadetmektedirler.

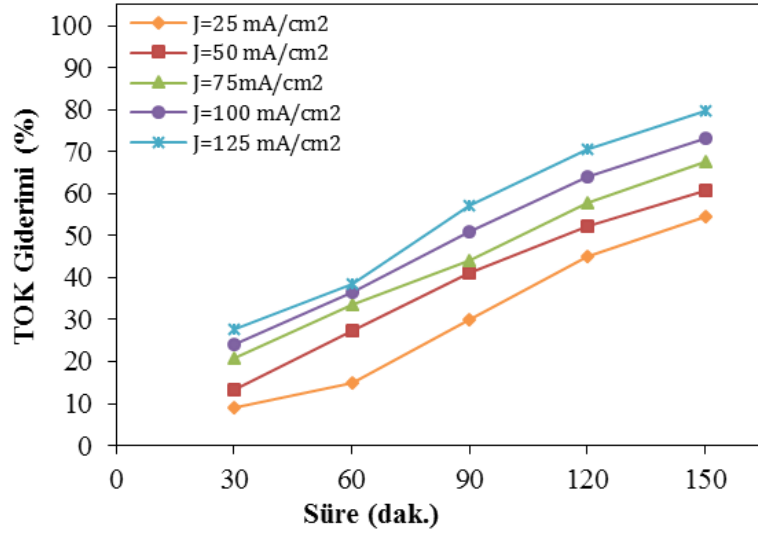
5.2. BDD Elektrotlar Kullanılarak TOK Giderimi

5.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

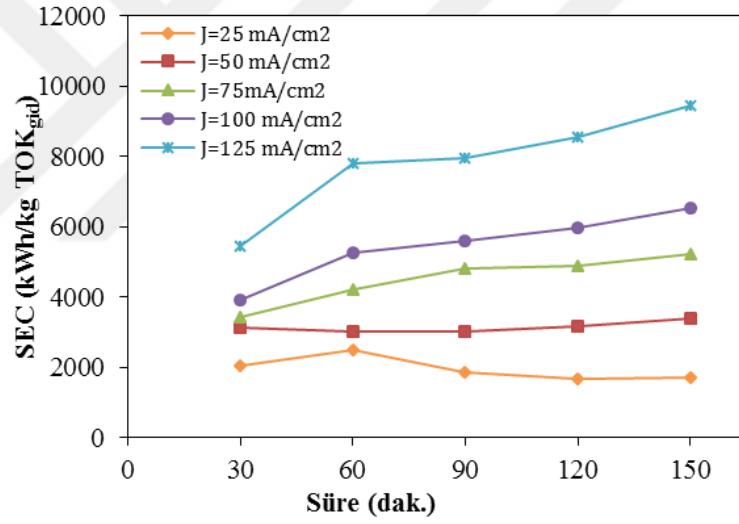
Akım yoğunluğunun TOK giderme verimine etkisi beş farklı akım yoğunluğunda (J 25, 50, 75, 100 ve 125 mA/cm²) araştırıldı. Deneyler 150 dk. ılık sürede tamamlandı ve her 30 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

Şekil 5.5.a)'da akım yoğunluğunun TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu ile TOK giderme verimi arasında direkt bir ilişki olduğu görülmektedir. Elektrooksidasyon hücresine uygulanan akım yoğunluğu arttırıldıkça, giderilen TOK miktarı artmaktadır. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi J 25, 50, 75, 100 ve 125 mA/cm² akım yoğunluğu için sırasıyla % 54.6, % 60.9, % 67.7, % 73.2 ve % 79.9 olarak gerçekleşmektedir. Benzer şekilde zamana bağlı olarak ta deney süresi boyunca TOK giderimi devam etmektedir.

Şekil 5.5.b)'de beş farklı akım yoğunluğu değeri için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere uygulanan akım yoğunluğu değeri arttıkça SEC değeri artmaktadır. 150 dakikanın sonunda 25 mA/cm² akım yoğunluğu ve % 54.6 TOK verimi için SEC değeri 1716.3 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 125 mA/cm² akım yoğunluğu ve % 79.9 TOK verimi için SEC değeri 9451.8 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. Her iki akım yoğunluğu değeri için TOK giderme verimi arasındaki fark yaklaşık % 25 iken SEC değeri yaklaşık 5.5 kat daha fazla olabilmektedir. Bu sonuç prosesi düşük akım yoğunluğunda gerçekleştirmenin ekonomik açıdan çok daha avantajlı olduğunu göstermektedir.



a)



b)

Şekil 5.5: a) BDD anot için akım yoğunluğunun TOK giderme verimine etkisi, b) Akım yoğunluğunun SEC e etkisi.

Deneysel şartlar: o-tolidin C_0 : 50 mg/L, karıştırma hızı: 500 rpm, elektrotlar arası mesafe: 15 mm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.25 M

5.2.2. Karıştırma Hızının Etkisi

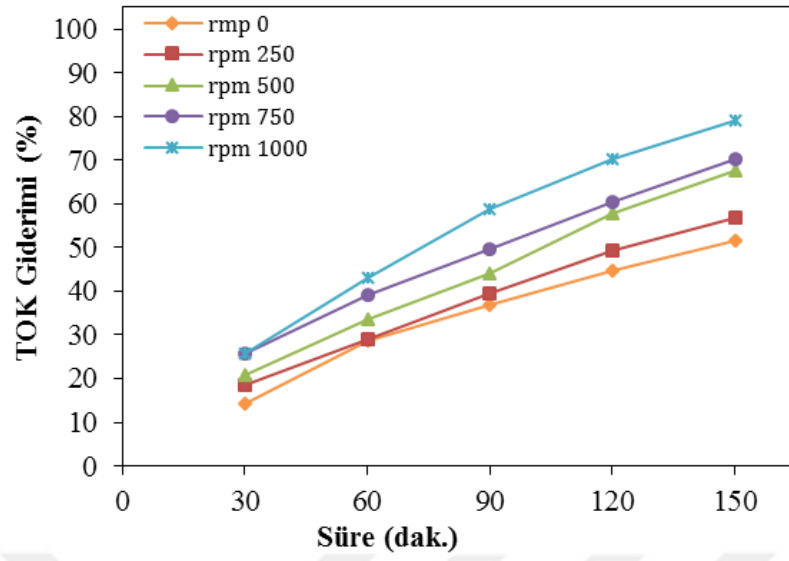
Karıştırma hızının TOK giderme verimine etkisi beş farklı hızda (0, 250, 500, 750 ve 1000 rpm) aşıldı. Deneyler 150 dk. lık sürede tamamlandı ve her 30 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

Şekil 5.6.a)'da karıştırma hızının TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Karıştırma hızı ile TOK giderme verimi arasında direkt bir ilişki olduğu görülmektedir. Elektrooksidasyon hücresinde karıştırma hızı arttırıldıkça, giderilen TOK miktarı artmaktadır. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi 0, 250, 500, 750 ve 1000 rpm karıştırma hızı için sırasıyla % 51.5, % 56.9, % 67.7, % 70.2 ve % 79.1 olarak gerçekleşmektedir. Benzer şekilde zamana bağlı olarak ta deney süresi boyunca TOK giderimi devam etmektedir.

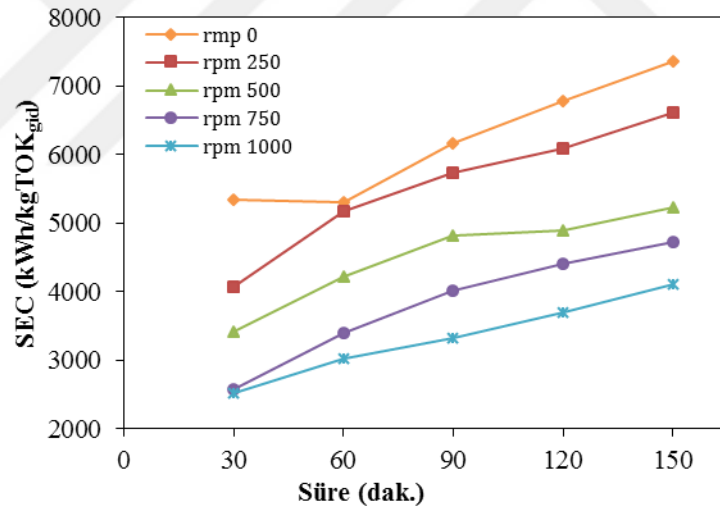
Karıştırma hızını artırarak TOK giderim verimliliğindeki artış, OH• ile daha etkili bir şekilde temas etmek için kirletici organik materyallerin BDD anod yüzeyine doğru artan kütle transferi ile açıklanabilir.

Şekil 5.6.b)'de beş farklı karıştırma hızı değeri için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere karıştırma hızı arttıkça SEC değeri azalmaktadır. 150 dakikanın sonunda 0 rpm ve % 51.5 TOK verimi için SEC değeri 7360.9 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 1000 rpm ve % 79.1 TOK verimi için SEC değeri 4103.5 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. En yüksek karıştırma hızı 1000 rpm ile karıştırmanın olmadığı 0 rpm arasındaki TOK giderme verimi farkı yaklaşık % 28 iken SEC değeri de buna paralel olarak yaklaşık % 44 daha az olmaktadır.

Bu sonuç, prosesi yüksek karıştırma hızında gerçekleştirmenin ekonomik açıdan çok daha avantajlı olduğunu göstermektedir.



a)



b)

Şekil 5.6: a) BDD anot için karıştırma hızının TOK giderme verimine etkisi, b) Karıştırma hızının SEC e etkisi.

DeneySEL şartlar; o-tolidin C_0 : 50 mg/L, akım yoğunluğu: 75 mA/cm², elektrotlar arası mesafe: 15 mm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.25 M

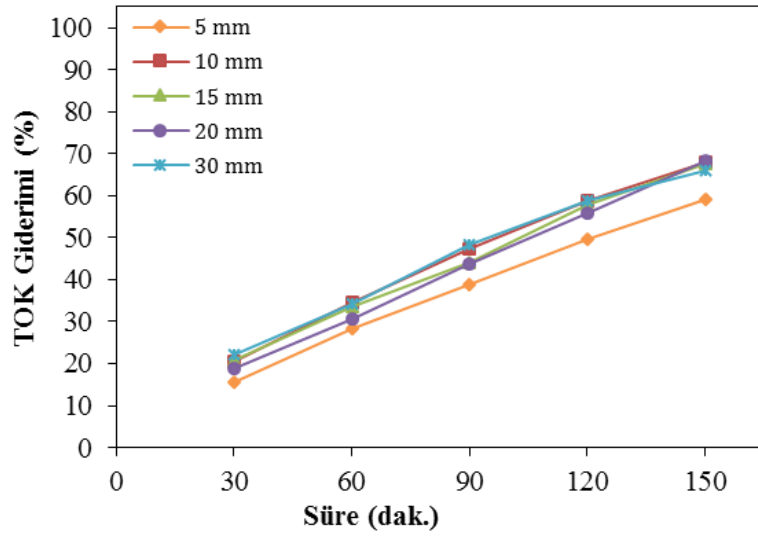
5.2.3. Elektrotlar arası Mesafenin Etkisi

Elektrotlar arası mesafenin TOK giderme verimine etkisi beş farklı aralıkta (5, 10, 15, 20, ve 30 mm) araştırıldı. Deneyler 150 dk. lık sürede tamamlandı ve her 30 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

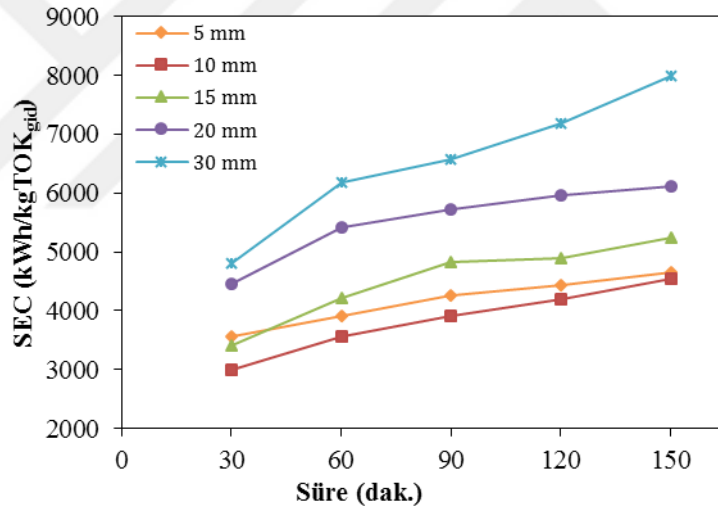
Şekil 5.7.a)'da elektrotlar arası mesafenin TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi 5, 10, 15, 20 ve 30 mm elektrotlar arası mesafe için sırasıyla % 59.2, % 67.8, % 67.7, % 68.2 ve % 66.1 olarak gerçekleşmektedir. Benzer şekilde zamana bağlı olarak ta deney süresi boyunca TOK giderimi devam etmektedir. Deney sonuçlarında elektrotlar arası mesafenin 5 mm ile en düşük olduğu durumda en düşük verim elde edilirken 10, 15 ve 20 mm mesafelerde verim en yüksek değer ulaşmaktadır. Ancak elektrotlar arası mesafenin 30 mm ye arttırıldığı durumda verimde azda olsa bir düşüş gerçekleşmektedir.

Şekil 5.7.b)'de beş farklı mesafe için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere giderme veriminin en düşük olduğu 5 mm değeri hariç, verimin birbirine yakın olduğu diğer dört aralık için genel olarak mesafe arttıkça SEC değeri artmaktadır. Giderme verimleri hemen hemen aynı iken SEC değerlerinin mesafe ile artmış olması, elektrotlar arası mesafenin artışından kaynaklanan direnç ve potansiyel farkının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 150 dakikanın sonunda 10 mm ve % 67.8 TOK verimi için SEC değeri 4546.4 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 30 mm ve % 66.1 TOK verimi için SEC değeri 8000 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. Giderme verimleri neredeyse aynı iken, elektrotlar arası mesafenin 3 katına çıkarılmış olması SEC değerini yaklaşık 2 katına çıkarmaktadır.

Bu sonuç elektrotlar arasında çözeltinin sirkülasyonunun sağlanması için yeterli kadar geniş bir mesafenin sağlanması gerekliliğini ve aynı zamanda SEC açısından mesafenin yeterli kadar dar tutulması gerekliliğini ortaya koymaktadır.



a)



b)

Şekil 5.7: a) BDD anot için elektrotlar arası mesafenin TOK giderme verimine etkisi, b) Elektrotlar arası mesafenin SEC e etkisi.

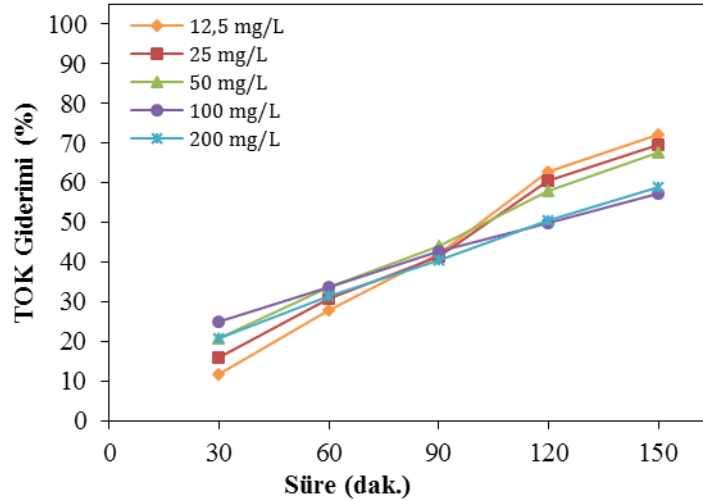
DeneySEL şartlar; o-tolidin C_0 : 50 mg/L, akım yoğunluğu: 75 mA/cm², karıştırma hızı: 500 rpm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.25 M

5.2.4. O-Tolidin Konsantrasyonunun Etkisi

O-Tolidin konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi beş farklı konsantrasyonda (12.5, 25, 50, 100 ve 200 mg/L) araştırıldı. Deneyler 150 dakikalık sürede tamamlandı ve her 30 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

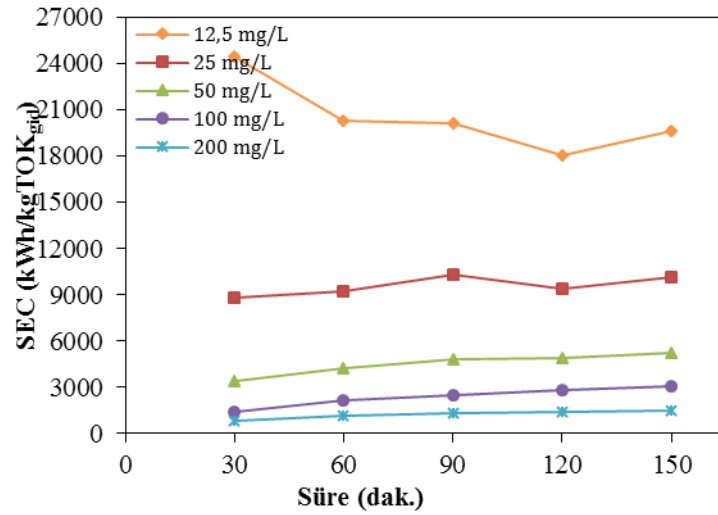
Şekil 5.8.a)'da o-tolidin konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Genel olarak o-tolidin konsantrasyonunun artışı ile TOK giderme veriminin ters orantılı olduğu söylenebilir. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi 12.5, 25, 50, 100 ve 200 mg/L o-tolidin konsantrasyonu için sırasıyla % 72, % 69.7, % 67.7, % 57.3 ve % 58.9 olarak gerçekleşmektedir.

Şekil 5.8.b)'de beş farklı o-tolidin konsantrasyonu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere o-tolidin konsantrasyonu arttıkça SEC değeri azalmaktadır. 150 dakikanın sonunda 12.5 mg/L ve % 72 TOK verimi için SEC değeri 19633.2 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 200 mg/L ve % 58.9 TOK verimi için SEC değeri 1517.8 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. Kirlenici madde konsantrasyonu artarken SEC değerinin düşmesi giderilen madde miktarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır



a)

Şekil 5.8: a) BDD anot için o-tolidin konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi, b) o-tolidin konsantrasyonunun SEC' e etkisi.



b)

Şekil 5.8: Devamı.

DeneySEL şartlar; elektrotlar arası mesafe: 15 mm, akım yoğunluğu: 75 mA/cm², karıştırma hızı: 500 rpm, elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu: 0.25 M

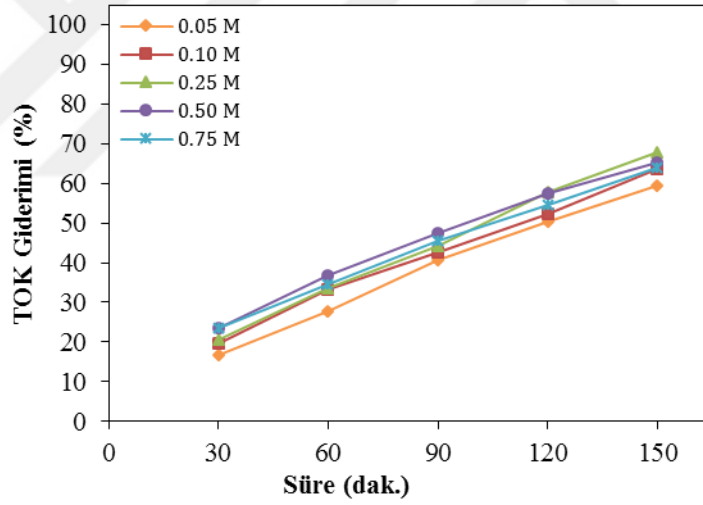
5.2.5. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Anot elektrotların anodik oksidasyon performansını değerlendirmek için elektrolit olarak NaCl veya HCl gibi asitler yerine anotta oluşacak HOCl (hipokloröz asit), ClO (hipoklorit) girişimlerini önlemek için fosforik asit kullanıldı.

Elektrolit konsantrasyonunun (fosforik asit) TOK giderme verimine etkisi beş farklı konsantrasyonda (0.05, 0.10, 0.25, 0.50, ve 0.75 M) araştırıldı. Deneyler 150 dakikalık sürede tamamlandı ve her 30 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

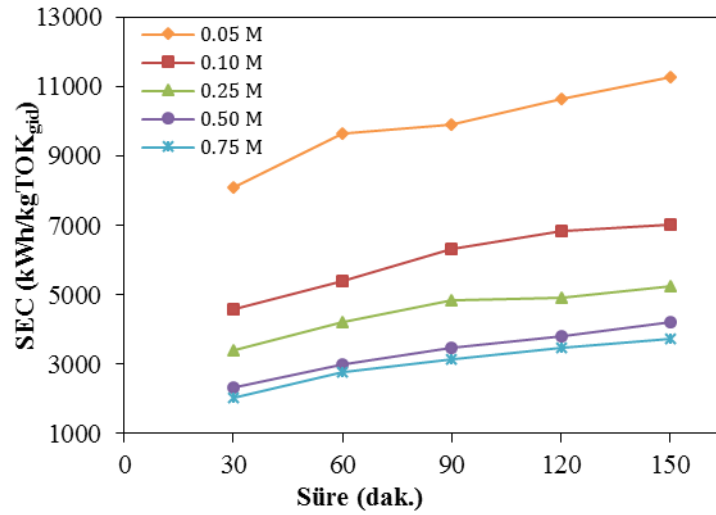
Şekil 5.9.a)'da elektrolit konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. 150 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, ve 0.75 M elektrolit konsantrasyonu için sırasıyla % 59.4, % 63.6, % 67.7, % 65.4 ve % 64.1 olarak gerçekleşmektedir. Deney sonuçlarında elektrolit konsantrasyonunun 0.05 M ile en düşük olduğu durumda en düşük giderme verim elde edilirken 0.25 M konsantrasyonda verim en yüksek değer ulaşmaktadır. Ancak 0.25 M konsantrasyonun üzerindeki değerlerde azda olsa verim tekrar düşmektedir.

Şekil 5.9.b)'de beş farklı elektrolit konsantrasyonu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere giderme verimleri arasında büyük farklılıklar olmamasına rağmen SEC değerleri arasında büyük farklılıklar vardır. SEC değerlerinin elektrolit konsantrasyonu azalışıyla artmış olması, elektrotlar arası iletkenliğin azalışı ile direnç ve potansiyel farkının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 150 dakikanın sonunda 0.10 M ve % 63.6 TOK giderme verimi için SEC değeri 7041.4 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 0.75 M ve % 64.1 TOK giderme verimi için SEC değeri 3718.1 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. Giderme verimleri neredeyse aynı iken, elektrolit konsantrasyonundaki 7.5 katlık artış, SEC değerini yaklaşık 2 kat azaltmaktadır. Elektrolit konsantrasyonunun veya çözelti iletkenliğinin TOK giderme veriminden çok SEC üzerinde büyük etkiye sahip olduğu görülmektedir.



a)

Şekil 5.9: a) BDD anot için elektrolit konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi, b) Elektrolit konsantrasyonunun SEC e etkisi.



b)

Şekil 5.9: Devamı.

DeneySEL şartlar; elektrotlar arası mesafe: 15 mm, akım yoğunluğu: 75 mA/cm², karıştırma hızı: 500 rpm, o-tolidin konsantrasyonu: C₀: 50 mg/L

Organik madde içeren birçok endüstriyel atık madde düşük iletkenliğe sahiptir. Konsantrasyon çok düşük olduğunda, kütle transferi sınırlamaları mevcut verimliliği çok küçük yapar. OH radikalının çok kısa ömrü dikkate alındığında, organik moleküller ile reaksiyonu sadece elektrot yüzeyine adeta yapışık olarak gerçekleşebilir. Bu durumda, oksidasyon oranını geliştirmek için yaygın olarak kullanılan bir strateji, anyon eklemektir. Sadece iletkenliği arttırmak için değil, aynı zamanda elektrokimyasal prosesi enerji tüketimine uygun hale getirmek ve hücre potansiyelini azaltmak için destekleyici bir elektrolit eklenmelidir. Destekleyici elektrolitin seçimi sadece iletkenliği değil, aynı zamanda oksidant oluşumuyla elektrooksidasyon işlemine daha fazla katkıda bulunma olasılığını da hesaba katmalıdır. [Coteiro and De Andrade, 2007], [Santos, Afonso and Dutra, 2010], [Souza and Ruotol, 2013].

O-tolidin C₀: 50 mg / L, akım yoğunluğu: 125 mA/cm², karıştırma hızı: 1000 rpm, elektrodlar arası mesafe: 20 mm, elektrolit konsantrasyonu: 0.25 M, o-tolidin konsantrasyonu: 50 mg/L, deney süresi: 190 dk, olarak en iyi çalışma koşullarında yürütülen mineralizasyon çalışmasında; TOK giderme verimi % 99,1 ile SEC değeri 10331,7 kWh / kgTOK_{gid} olarak gerçekleştirildi.

6. SONUÇLAR VE YORUMLARI

Elektrooksidasyon prosesi, BDD anot kullanılarak o-tolidinin mineralizasyonunda başarıyla uygulandı. TOK giderme veriminin, anot materyaline, çözelti pH'sına, akım yoğunluğuna, karıştırma hızına, elektrotlar arası mesafeye, o-tolidin ve elektrolit konsantrasyonlarına bağlı olduğu bulunmuştur. Anot materyalinin özellikleri, hem seçiciliği hem de sürecin etkinliğini fazlasıyla etkiler. MMO anotlarında zehirlenme etkisi gözlemlendi. Bu etki o-tolidin mineralizasyonunu keskin bir şekilde azalttı. Yüksek mineralizasyon hızı ve kararlılığı ile BDD anot, zehirli ve zararlı atık suların arıtılması için ümit vericidir.



KAYNAKLAR

Akyol A., Can O. T., Bayramoglu M., (2015), "Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process", *Journal of Water Process Engineering*, 8, 45-54.

Akyol A., Can O. T., Demirbas E., Kobya M., (2013), "A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant", *Separation and Purification Technology*, 112, 11-19.

Aquino Neto S., de Andrade A. R., (2009), "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect", *Electrochimica Acta*, 54 (7), 2039-2045.

Brillas E., Sirés I., Oturan M. A., (2009), "Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry", *Chemical Reviews*, 109 (12), 6570-6631.

Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M. J., Ortiz, I., (2007), "Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, 144 (3), 715-719.

Can O. T., (2014), "COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes", *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 65-73.

Can O. T., (2015), "Removal of TOC from fertilizer production wastewater by electrooxidation" *Desalination and Water Treatment*, 53 (4), 1-9.

Can O. T., Bayramoglu, M., (2010), "The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1-3), 731-736.

Cañizares P., García-Gómez J., Fernández de Marcos I., Rodrigo, M. A., Lobato, J., (2006), "Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique", *Journal of Chemical Education*, 83 (8), 1204.

Canizares P., Martinez F., Saez C., Andres Rodrigo M., (2009), "The electrocoagulation, an alternative to the conventional coagulation process of wastewater", *AFINIDAD*.

Carvalho D. A., Bezerra Rocha J. H., Fernandes N. S., Da Silva D. R., Martinez-Huitle C. A., (2011), "Application of Electrochemical Oxidation As Alternative for Removing Methyl Green Dye from Aqueous Solutions", *Latin American Applied Research*, 41, 127-133.

Çelebi M. S., Oturan N., Zazou H., Hamdani M., Oturan M. A., (2015), "Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology", *Separation and Purification Technology*, 156, 996-1002.

Chiang L. C., Chang J. E., Wen, T. C., (1995), "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate", *Water Research*, 29 (2), 671-678.

Comninellis C., (1994), "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, 39 (11), 1857–1862.

Comninellis C., De Battisti A., (1996), "Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution", *Journal de Chimie Physique*, 93, 673-679.

Comninellis C., Nerini A., (1995), "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1), 23-28.

Comninellis C., Pulgarin C., (1993), "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (2), 108-112.

Costa C. R., Botta C. M. R., Espindola E. L. G., Olivi, P., (2008), "Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1-2), 616-627.

Coteiro R. D., De Andrade A. R., (2007), "Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru_{0.3}M_{0.7}O₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency", *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (6), 691-698.

Ding X., Ai Z., Zhang L., (2012), "Design of a visible light driven photo-electrochemical/electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 233-240.

Elabbas S., Ouazzani N., Mandi L., Berrekhis F., Perdicakis M., Pontvianne, S., Leclerc, J. P., (2016), "Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode", *Journal of Hazardous Materials*, 319, 69-77.

F'oti G., Comninellis C., (2004), "Electrochemical Oxidation of Organics on Iridium Oxide and Synthetic Diamond Based Electrodes", *Modern Aspects of Electrochemistry*, 37, 87-130.

Feki F., Aloui F., Feki M., Sayadi S., (2009), "Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor", *Chemosphere*, 75 (2), 256-260.

Fóti G., (1999), "Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (5), 228.

Garcia-Segura S., Anotai J., Singhadech S., Lu M. C., (2017), "Enhancement of biodegradability of o-toluidine effluents by electro-assisted photo-Fenton treatment", *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 60-67.

Gengec E., Kobya M., (2013), "Treatment of Baker's Yeast Wastewater by Electrocoagulation and Evaluation of Molecular Weight Distribution with HPSEC", *Separation Science and Technology*, 48 (18), 2880-2889.

Hmani E., Chaabane Elaoud S., Samet Y., Abdelhédi R. (2009), "Electrochemical degradation of waters containing O-Toluidine on PbO₂ and BDD anodes", *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3), 928-933.

Iniesta J., Michaud P. A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis C. H., (2001), "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode", *Electrochimica Acta*, 46 (23), 3573-3578.

Ismail K. M., (2007), "Electrochemical preparation and kinetic study of poly(o-toluidine) in aqueous medium", *Electrochimica Acta*, 52 (12), 3883-3888.

Jüttner K., Galla U., Schmieder H., (2000), "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry", *Electrochimica Acta*, 45 (15-16), 2575-2594.

Kobya M., Gengec E., (2012), "Decolourization of melanoidins by a electrocoagulation process using aluminium electrodes", *Environmental Technology*, 33 (21), 2429-2438.

Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P. A., Rodrigo M. A., Comninellis C., (2003), "Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (3), 79-83.

Martinez-Huitle C. A., Andrade L. S., (2011), "Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances", *Quimica Nova*, 34, 850-858.

Martínez-Huitle C. A., Brillas E., (2009), "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (3-4), 105-145.

Martínez-Huitle C. A., Ferro S., (2006), "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes", *Chemical Society Reviews*, 35 (12), 1234-1340.

Masomboon N., Chen C.W., Anotai J., Lu M.C., (2011), "Factor Affecting Degradation of O-toluidine by Fenton Process", *Sustain. Environ. Res.*, 21 (2), 101-107.

Moraes P. B., Bertazzoli R., (2005), "Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor", *Chemosphere*, 58 (1), 41-46.

Moreira F. C., Boaventura R. A. R., Brillas E., Vilar V. J. P., (2017), "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters", *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.

Murphy O. J., Duncan Hitchens G., Kaba L., Verostko C. E., (1992), "Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment", *Water Research*, 26 (4), 443-451.

Nyfosa., (2007), "Pocket Guide To Chemical Hazards", 97-140, NIOSH.

Nordin N., Amir S. F., Riyanto M., Othman M. R., (2013), "Textile industries wastewater treatment by electrochemical oxidation technique using metal plate", *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (9), 11403-11415.

Panizza M., Cerisola G., (2009), "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants", *Chemical Reviews*, 109 (12), 6541-6569.

Parsons S.A., Williams M., (2004), "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", 1 84339 017 5, IWA.

Rabaaoui N., Moussaoui Y., Allagui M. S., Ahmed B., Elaloui E., (2013), "Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation", *Separation and Purification Technology*, 107, 318–323.

Radha K. V., Sirisha K., (2018), "Electrochemical Oxidation Processes", In: S. C. Ameta Editor, "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment", Academic Press.

Rodrigo M. A., Cañizares P., Sánchez-Carretero A., Sáez C., (2010), "Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment", *Catalysis Today*, 151 (1-2), 173-177.

Sánchez A., Llanos J., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M. A., (2013), "On the applications of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses", *Chemical Engineering Journal*, 233, 8-13.

Santos I. D., Afonso J. C., Dutra A. J. B., (2010), "Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation", *Separation and Purification Technology*, 76 (2), 151-157.

Seigneur C., Pulgarin C., Peringer P., Comninellis C., Plattner E., (1992), "Degradation of industrial organic pollutants. Electrochemical and biological treatment and combined treatment", *Swiss Chem*, 14 (1), 25-30.

Simond O., Schaller V., Comninellis C., (1997), "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes", *Electrochimica Acta*, 42 (13-13), 2009-2012.

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.

Souza, R. B. A., Ruotol L. A. M., (2013), "Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes", *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 643-657.

Surolia P. K., Lazar M. A., Tayade R. J., Jasra R. V., (2008), Photocatalytic Degradation of 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diamine (o-Tolidine) over Nanocrystalline TiO₂ Synthesized by Sol-Gel, Solution Combustion, and Hydrothermal Methods", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (16), 5847–5855.

Toxnet. (n.d.). 3,3'-Dimethylbenzidine.

Ukundimana Z., Omwene P. I., Gengec E., Can O. T., Kobya, M., (2018), "Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types", *Electrochimica Acta*, 286, 252-263.

Valero D., García- García V., Expósito E., Aldaz A., Montiel, V., (2014), "Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator", *Separation and Purification*, 123, 15-22

Web 1, (2018) <https://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/methylan.html>, (Erişim Tarihi: 29/11/2018).

Web 2, (2019) <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0622.html>, (Erişim Tarihi: 08/01/2019).

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa SÖZBİR 1973 yılında Ardahan’da doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini Kars’ta, Lise Öğrenimini Ankara’da tamamladı. 1998 yılında Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı. Halen Kocaeli Tarım ve Orman Müdürlüğünde görev yapmakta olup evli ve 1 çocuk babasıdır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Can O. T., Bayramoglu M., Sozbir M., Aras O., (2019), “ Mineralization of o-tolidine by electrooxidation with BDD, Ti/Pt and MMO anodes”, Desalination and Water Treatment, 141 (2019), 377-385.

