

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-PEROKSON HİBRİT PROSESİ İLE FENOL
GİDERİMİ

FUNDA BAHAR ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-PEROKSON HİBRİT PROSESİ
İLE FENOL GİDERİMİ

FUNDA BAHAR ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ENİS BÜLENT HEKİMBAŞI

GEBZE
2018

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

**PHENOL REMOVAL WITH ELECTRO-
PEROXONE HYBRID PROCEDURE**

FUNDA BAHAR ÖZTÜRK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ENİS BÜLENT HEKİMBAŞI

GEBZE
2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
---------------------------	-------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2018 tarih ve 2018/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/06/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Funda Bahar Öztürk'ün tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DR. ÖĞR. ÜYESİ ENİS BÜLENT HEKİMBAŞI



ÜYE

: PROF. DR. ANATOLİ DİMOGLO



ÜYE

: PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER



ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, fenolün, yeni bir sistem olan Elektro-perokson (E-perokson) ile giderimi çalışılmıştır. Çalışmada, elektrooksidasyon, ozon ve E-perokson prosesleri olmak üzere, üç farklı prosesin fenol giderim konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. İlk olarak fenolün giderimi üzerindeki etkisini anlamak üzere; akım, ozon dozu ve pH olarak, üç farklı parametre incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu optimum şartlar elde edilerek, bir sonraki aşamada proseslerin H_2O_2 , $OH^\bullet$ radikali ve ozon üretim kapasiteleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. 0,1 A akım, 4 mg/L ozon dozu ve fenolün doğal pH 7,5 optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Ozonlama ve E-perokson proseslerinde, ilk dakikalardan itibaren yüksek konsantrasyonda $OH^\bullet$ radikal üretilirken, elektrooksidasyon prosesinde $OH^\bullet$ radikal üretimi gerçekleşmemiştir. Elektrooksidasyon prosesinde fenol giderim hızı belirgin bir şekilde düşük iken, E-perokson prosesinde, fenolün tamamen giderimi sağlanmıştır. Fenol giderim oranı, ozonlama işleminde de yüksek miktarda meydana gelmiştir, fakat E-perokson prosesine göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Fenol ve fenol yan ürünleri HPLC ile tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol giderimi, E-perokson, Ozon, Elektrooksidasyon, Hidrojen Peroksit, Hidroksil Radikali.

SUMMARY

In this study, a new system which is an Electro-peroxone has been studied for removal of phenol. Along the study, As three different processes, Electrooxidation, ozone and E-peroxone process were compared about phenol removal concentrations. Firstly, to understand the effect on phenol removal; as current, ozone dose and pH, three different parameters were investigated. Experiments were carried out to obtain optimum conditions, at the next stage in processes H_2O_2 , $\text{OH}^\bullet$ radical and ozone production capacities were presented comparatively. 0,1 A current, 4 mgL^{-1} ozone dose and natural pH of phenol pH 7,5 were identified as optimum conditions. In Ozonation and E-peroxone processes, at high concentration from the first minute, while $\text{OH}^\bullet$ radical was producing, there was not exist $\text{OH}^\bullet$ radical production in Electrooxidation process. While the rate of phenol removal in the EOX process was significantly lower, in E-peroxone process, phenol was completely removed. Phenol removal rate was very high in the ozonation process as E-peroxone process. In addition, according to E-peroxone process, ozonation process was slower related to phenol removal. In addition, phenol and its by-products were identified by HPLC.

Key Words: Phenol Removal, Electro-peroxone, Ozone, Electrooxidation, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radical.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, danışman hocam Dr. Enis Bülent HEKİMBAŞI'na, değerli hocam Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO ve Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi yürütmek için TÜBİTAK projesini hayata geçiren ve projem boyunca bana her zaman yardımcı olan, bilgisini benimle paylaşan, değerli hocam Dr. Özge TÜRKEY'a, laboratuvar çalışmaları süresince desteklerini benden esirgemeyen Hazal Öztürk'e, Dr. Sibel BARIŞCI ve Ebru ULUSOY'a, teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği bana gösteren, değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK ÇAYDAG tarafından desteklenen 115Y732 numaralı proje kapsamında yürütülmüştür. Bize hibe sağlayan TÜBİTAK'a desteğinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve Bilime Katkısı	1
1.2. Tezin Kapsamı	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fenolün Yapısı ve Özellikleri	3
2.2. Fenol Üretimi ve Fenol Kullanım Alanları	4
2.3. Fenolün Sucul Ortama Transferi ve Etkileri	5
2.4. Fenol Atık Suları ve Özellikleri	5
2.5. Atık sulardaki Fenolün Arıtma Yöntemleri	6
3. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ	7
3.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri ile ilgili Temel Bilgiler	7
3.2. Ozon prosesi	7
3.3. Elektro-perokson prosesi	8
3.3.1. Elektro-perokson prosenin mekanizması	9
3.3.2. Literatür özeti	11
4. MATERYAL VE METOT	22
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması	22
4.2. Elektrotların Hazırlanışı	22
4.3. DeneySEL Çalışma Düzenekleri	23
4.4. Elektro-perokson Prosesine Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi	25
4.5. Analitik Yöntemler	25

5. DENEYSEL BULGULAR	31
5.1. Siklik Voltomogram Çalışmaları	31
5.2. Elektrooksidasyon Prosesinde Akım Değişiminin Etkisi	33
5.3. Ozonlama Prosesinde Ozon Dozunun Etkisi	34
5.4. Elektrooksidasyon, Ozon ve Elektro-perokson Proseslerinin Oksidant Üretim Kapasitelerinin Karşılaştırılması	35
5.5. Elektro-perokson Prosesinde Akım Değişiminin Oksidant Üretim Kapasitesine Etkisi	37
5.6. Elektrooksidasyon, Ozon, Elektro-perokson ve Hidrojen peroksit Proseslerinin Fenol Giderimi Üzerindeki Etkisi	39
5.7. Elektro-perokson Prosesinde Akım Değişiminin Fenol Giderimi Üzerindeki Etkisi	42
5.8. Elektro-perokson Prosesinde Ozon Dozu Değişiminin Fenol Giderimine Etkisi	44
5.9. Elektro-perokson Prosesinde pH Değişiminin Fenol Giderimine Etkisi	45
5.10. Elektro-perokson Prosesi ile Fenol Giderim Mekanizması	46
5.11. Ozonlama, Elektrooksidasyon ve E-perokson prosesleri için maliyet çalışması	49
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	51
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	69
EKLER	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
BKE	: Bor katkılı elmas
cm	: Santimetre
ED	: Elektrodiyaliz
E-perokson	: Elektroperokson
EOX	: Elektrooksidasyon
GCK	: Gözenekli camsı karbon
HTA	: hidroksi tereftalik asit
İOP	: İleri oksidasyon prosesi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
mm	: Milimetre
m ³	: Metreküp
mg	: Miligram
MPa	: Mega paskal
nm	: Nanometre
OA	: Okzalik asit
ppm	: Milyonda bir
PTFE	: politetrafloroetilen
SV	: Siklik Voltamogram
TOK	: Toplam organik karbon
TA	: Tereftalik asit
UV	: Ultraviyole
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Fenol molekülü.	3
4.1: Deney Düzenegi.	23
4.2: Fenol kalibrasyon eğrisi	26
4.3: Benzokinon kalibrasyon eğrisi.	27
4.4: Okzalik asit kalibrasyon eğrisi.	28
4.5: p-katekol kalibrasyon eğrisi.	28
4.6: Hidrokinon kalibrasyon eğrisi.	29
4.7: OH• kalibrasyon eğrisi.	30
5.1: Farklı konsantrasyonlardaki fenol çözeltisinin siklik voltamogram eğrisi.	31
5.2: Platin elektrotun siklik voltamogram eğrisi.	32
5.3: Karbon-PTFE elektrodun siklik voltamogram eğrisi.	32
5.4: a) Elektrooksidasyon prosesinde akımın pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi.	33
5.5: a) Ozonlama prosesinde ozon dozunun pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi.	34
5.6: a) Elektrooksidasyon, ozon ve E-perokson proseslerin H ₂ O ₂ üretimine etkisi, b) O ₃ üretimine etkisi.	37
5.7: a) Elektroperekson prosesinde akım değişiminin H ₂ O ₂ üretimine etkisi, b) O ₃ üretimine etkisi.	39
5.8: a) Proseslerin pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi.	40
5.9: c) EOX prosesi 0. dereceden kinetik grafiği, d) Ozon ve E-perokson proseslerinin 1. dereceden kinetik grafiği.	41
5.10: a) E-perokson prosesinde akım değişiminin pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi, c) KOİ giderimine etkisi, d) Akım verimine etkisi.	44
5.11: a) E-perokson prosesinde, ozon dozunun pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi.	45
5.12: a) E-perokson prosesinde başlangıç pH değerinin pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi.	46

5.13:	E-perokson prosesi boyunca a) Fenol giderimi ve okzalik asit, p-katekol oluşumu b) Benzokinon, maleik asit, hidrokinon oluşumu.	47
5.14:	E-perokson proses ile fenolün parçalanma mekanizması.	48

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: HPLC Şartları.	25
5.1: Ozonlama, EOX ve E-perokson prosesleri için kinetik değerlendirmesi.	38

1. GİRİŞ

Fenol, çeşitli kimyasalların üretildiği sanayilerde, tıbbi çalışmalarda ve diğer birçok alanlarda kullanılmaktadır. Toksik olması sebebiyle, özellikle fabrika çıkış atık sularında konsantrasyonu azaltılması gereken ve zor bozunduğu için arıtımı oldukça güç olan bu bileşik, çevreye zararlı etkiler vermektedir. Fenolün düşük konsantrasyonda varlığı bile suyun karakterini değiştirmekte ve ciddi bir kirlilik meydana getirmektedir. Fenol, sularda ppm (milyonda bir) konsantrasyonunda dahi klorla arıtım yapılması esnasında, fark edilebilir bir tat ve koku değişikliğine sebep olmaktadır. Fenol atık suyunun doğal ortama deşarjı sonrası bitkilerden hayvanlara kadar çevredeki birçok canlı, hayati tehlikeyle karşı karşıya kalmaktadır. Bununla beraber insanların soluma, dokunma, tatma vb. yollarla etkileşimi sonucu ciddi rahatsızlıklar hatta ölümler bile görülmektedir. Kimyasal yapılarına bakıldığında, klorofenoller ve kresoller gibi fenolün türevleri maddeler mevcuttur ve bu fenol türevleri, zararlı otların, böcek ve bakterilerin yok edilmesinde kullanılmaktadır. Fenol bileşiğinin parçalanmasının zor ve arıtımının pahalı olması sebebiyle, geleneksel arıtma sistemlerinin dışında, daha kolay arıtımın gerçekleştirildiği ve daha az maliyetli bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, zararlı etkilere sahip olan fenolün ileri oksidasyon yöntemi olan ve günümüzde yeni kullanım alanına sahip olan elektro-perokson (E-perokson) yöntemi ile arıtılması hedeflenmiştir. E-perokson, ozon ve elektrokimyasal bir yöntem olan elektrooksidasyonun (EOX) bir arada kullanıldığı hibrit bir prosestir. E-perokson prosesinin fenol giderim verimleri, ozon ve elektrooksidasyon ile karşılatırmalı olarak verilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında, bu yeni prosesin işletme parametrelerinin fenol giderim verimine etkisi incelenmiştir.

1.1. Tezin Amacı ve Bilime Katkısı

Fenol, polikarbonat reçine, tekstil boyaları, patlayıcı, mürekkep, parfüm ve anti bakteriyel ajan üretimi gibi birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Fenol endüstride yaygın kullanıma sahip olmasının yanı sıra bakteri öldürücü olarak ve tıbbi numunelerin içerisinde bulunan, etkisine maruz kalındığında hem insana hem de çevreye ciddi zararlar veren organik bir bileşiktir. Fenolün ve türevlerinin yaygın

kullanımı sonucu, fenol içeren atıkların fazla olmasına neden olmaktadır. Fenol ve fenol türevleri yüksek derecede kararlı bileşikler olduklarından oldukça toksik ve kanserojendir. Fenol aromatik halkaya sahiptir ve doğal biyolojik yollarla parçalanmaya oldukça dirençlidir [1]. Fenolün bu dirençli yapısı ve toksik oluşu, yeni bir sistem üzerinde çalışma fikrini ortaya çıkarmıştır. Yeni geliştirilen ve etkinliği birkaç organik madde üzerinde araştırılan E-perokson prosesinin, çok yaygın olarak kullanılan fenol bileşiğinde oksidasyonu amaçlanmıştır. Ozon ve elektrooksidasyon prosesleriyle de beraber karşılaştırmalı olarak sonuçlar verilmiştir. Bunun yanı sıra, bu prosese etki eden faktörler incelenmiştir. Maliyet hesaplarıyla birlikte gerçekçi bir yaklaşım için uygulanabilirliği tartışılmıştır. Arıttaki fenolün bozunumunun hangi oranda, ne kadar sürede ve ne kadar verimle gerçekleştiği belirlenmiştir.

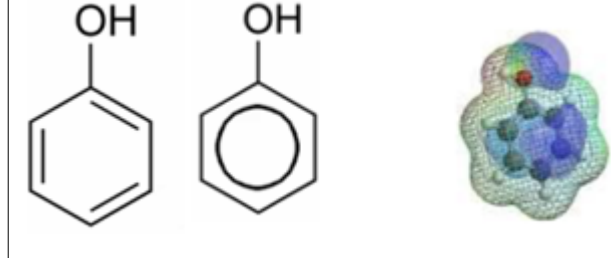
1.2. Tezin Kapsamı

Tezin birinci bölümünde genel olarak tezin amacı ve bilime katkısı ile tezin kapsamından bahsedilmiştir. Tezin ikinci bölümünde genel bilgiler başlığı altında fenolün yapısı ve özellikleri, fenol üretimi ve fenol endüstrisi, Türkiye’de fenol üretimi ve fenol kullanım alanları, fenolün sucul ortama transferi ve etkileri, fenol atıksuları ve özellikleri son olarak da atık sularındaki fenolün arıtma yöntemleri tanıtılmıştır. Üçüncü bölümde ise ileri oksidasyon yöntemleri anlatılmıştır. İleri oksidasyon yöntemleri ile ilgili temel bilgiler verilmiş olup, ileri oksidasyon yöntemlerinden E-peroksonun dayalı olduğu ozon prosesi hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Ayrıca, E-perokson prosesinin mekanizması ve sisteme etki eden faktörler açıklanmıştır, literatür özeti sunulmuştur. Materyal ve metodun yer aldığı dördüncü bölümde ise, çözeltilerin hazırlanışı, kullanılan kimyasallar, cihaz araç ve gereçler, deneysel çalışmaların nasıl yapıldığı, elektrotların hazırlanışı anlatılmıştır. Bununla birlikte E-perokson prosesine etki eden faktörlerin incelemesi yapılmıştır. Aynı zamanda, analitik yöntemler ve maliyet çalışmasından bahsedilmiştir. Tezin beşinci bölümünde deneysel bulgular başlığı altında, yapılan deneylerin sonuçları sıralanmıştır. Tezin altıncı kısmında ise sonuçlar ve tartışma yer almaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fenolün Yapısı ve Özellikleri

Fenol sanayide pek çok alanda kullanılan bir bileşiktir. 1841 yılında, yapısı çözümlenen fenol başlarda fenilik asit diye adlandırılmıştır ve 1874 yılında kömürün katranından elde edilmiştir. Hidroksil (OH•) grupların dahil olmasıyla oluşan bileşiklere fenoller denmektedir. Fenol maddesi, karbolik asit veya hidroksil benzen olarak da anılmakta olan organik bir bileşiktir. Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla (C_6H_5) kökü kalmaktadır ve bu bileşik "Fenil" ismiyle adlandırılmaktadır [2]. Özellikle, yüksek kararlılığından dolayı giderimde zorluğu sebebiyle, atık sularda arıtımı en çok çalışılan moleküllerden biridir [3]. Fenol maddesi, kristalimsi bir yapıya sahip olup, renksiz veya açık pembeye yakın renkte olabilmektedir [1]. Aşağıdaki Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, fenolün kimyasal yapısı aynı zamanda üç boyutlu moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Fenol molekülü.

Tüm organik maddeler içerisinde en önemli olan bileşik fenoldür. İkili hidroksil grubuna sahip fenollerin kokusu daha hafif olmakla beraber üç veya daha fazla hidroksil grubuna sahip olan fenoller kokusuzdur. Fenolün erime noktası $43^{\circ}C$ ’dir. $25^{\circ}C$ ’de katı olarak bulunmaktadır. Zehirli ve yakıcı özelliklere sahip olan fenoller suda, alkolden daha yüksek bir çözünürlüğe sahiptir [4].

2.2. Fenol Üretimi ve Fenol Kullanım Alanları

Son 10-20 yılda piyasada fenolün pazar payının artması ve talebiyle beraber, fenol üretimi artmıştır. 19. yüzyılda fenol, ağırlıklı olarak kömür katranından türetilmiş olup, dezenfektanlar ve salisilik asit gibi ürünlerin üretiminde kullanılmıştır. 20. yüzyılın başlarında fenol, öncelikle I. Dünya Savaşı'ndan sonra artan fenolik reçine endüstrisini desteklemek için benzen klorinasyon ve sülfonasyon teknolojileri kullanılarak üretilmiştir. Elektronik ve otomotiv endüstrileri tarafından yönlendirilip büyüyen bisfenol A pazarı, E-perokson, polikarbonat reçinelerine ve artan fenolik reçine pazarına hizmet etmektedir. Konut ve mobilya endüstrileri de fenol üretiminde önemli bir paya sahiptir. Kümen peroksidasyonu yoluyla fenol üretimi alanında üç ana farklı sistem vardır. Bunlardan ilkinde kümen peroksidasyonu yoluyla fenol üretiminde, fenol prosesinde, havadan oksijen kullanarak kümen peroksidasyon yolu ile yüksek saflıkta fenol ve aseton üretilmektedir. Bu işlem, verim ve emniyet için düşük basınçlı oksidasyon, yüksek ürün seçimi için ileri kümen hidrojen peroksit, ürün atıklarını en aza indirgeyen, doğrudan yeni bir ürün nötralize etmeyi sağlayan, düşük maliyetli ürün kurtarma şemasına sahiptir. Süreç, nispeten düşük sermaye ve işletme maliyetleri ile son derece yüksek bir ürün kalitesi de üretmektedir. Fenol üretiminde diğer bir yöntemle, yüksek basınçlı oksidasyon teknolojisine dayanan bir işlemle kümen peroksidasyon için gelişmeler mevcuttur. Sistemde, gelişmiş oksidasyon verimi, gelişmiş bir bölünme sistemi, katran kırma oranının ortadan kaldırılması, verimli bir enerji ve atık yönetim sistemi bulunmaktadır. Son üretim metodunda, kümen peroksidasyon sürecinde çeşitli iyileştirmeler yapılmaktadır. Bu yöntem, yüksek basınçlı oksidasyon teknolojisine dayandığı için diğer metotlarla benzerlik göstermektedir [5].

Sanayi yönteminde daha çok, başlama noktası benzen olan sistemlerden yararlanılmıştır. Fenoller boya sanayi, ilaç sanayi, kağıt sanayi, petrol rafinerileri, plastik, reçine üretimi, kauçuk işletme sanayi gibi işletmelerde kullanılmasının yanı sıra; kalıplama, fenolik reçine, patlayıcı, yağlama yağı kağıtları, izolasyon malzemesi ve daha birçok alanda kullanılmaktadır [6]. Reçine ve deterjan üretiminde, patlayıcı madde yapımında, zararlı böcek ve ot öldürücülerde, ilaç sanayide, fotoğrafçılıkta, naylon imalatı, kok fırınlarında, tekstil fabrikalarında, kauçuk geri kazanım tesislerinde ve kostik temizleyici gibi birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır [7].

2.3. Fenolün Sucul Ortama Transferi ve Etkileri

Fenol bileşiği, sanayi endüstrisinde, sanayi atık su çıkışından derelere veya diğer doğal ortamlara deşarj edilebilmektedir. Bunun sonucunda doğaya ve insan sağlığına zararlarından dolayı ciddi tehlikeler oluşturabilmektedir. Fenolün suya karışmasıyla ve ağız yoluyla vücuda girmesiyle dolaşım sisteminde bozukluğa ve beyin hasarına sebep olabilmektedir. İnsanlarda böbrek yetmezliği meydana gelebilmektedir. Deride kangren ve yanığa sebep olabilmekte, bulunduğu akciğerlere zarar verebilmektedir. Aynı zamanda, dezenfektan olarak kullanılabilmekte olan fenol, kişiler tarafından sindirim ve solunum yolları, deri vb. yollarla bünyelerine alınabilmektedir. Katarakt, mesane tümörü, hemolitik tümörü ve en çok görüldüğü hastalık olan kanser de diğer etkilerindendir [8].

2.4. Fenol Atık Suları ve Özellikleri

Fenol ve türevleri toksik olması sebebiyle atık sulardan giderilmesi gerekir. Zehirleyici etkiye sahip olmalarından dolayı fenol bileşikleri, atıksuyun biyolojik proseslerle arıtımını inhibe edebilmektedir. Bununla beraber, sularda kötü tat ve kokuya sebep olurlar [8]. 1-7000 mg/L konsantrasyon aralığında birçok endüstri çıkış suyunda fenol bulunabilmektedir. Fenol tüm dünyada bir milyon tondan fazla üretilmektedir bununla beraber plastik madde üretiminde de fenol bileşiği yüksek oranda kullanılmaktadır. Fenolden türetilen klorofenoller biyosit olarak kullanılmaktadır [9]. Fenol içeren atıksuların, fenolü içirme yoğunluklarına göre sıralanışı düşük orta ve yüksek konsantrasyon olmak üzere şu şekildedir; <5 mg/L, 5-500 mg/L ve >500 mg/L. Eğer fenol atıksuyu, yüksek konsantrasyonda fenol içeriyorsa, petrol rafinasyon işlemleriyle 0,30 mg/L – 185 konsantrasyon aralığında fabrika fenol çıkış atıksuyunun arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. Kömür koklaştırma fırınlarında 505-3,900 mg/L fenol atık su konsantrasyon, kömür dönüştürme işlemlerinde 9-7000 mg/L fenol konsantrasyon ve diğer endüstriyel arıtım prosesleri fenolün arıtımında kullanılabilmektedir. Orta konsantrasyonlu fenol atıksularında aktif çamur prosesi ile 0,5-800 mg/L fenol atıksu konsantrasyon değer aralığına sahip atıksu arıtılabilmekte ve kömür koklaştırma gibi pek çok proses yine fabrika fenol çıkış atık sularına uygulanmaktadır. Düşük konsantrasyona sahip fenol atıksularında ise

0,003-1 mg/L fenol konsantrasyonlu çıkış atık sularında biyolojik arıtım uygulanmaktadır ve fizikokimyasal arıtım işlemleri düşük fenol konsantrasyonlu atık sular için pek uygun olmamaktadır. Fenol atıksu çıkışında ozonlama yaparak da arıtım tamamlanabilmektedir [4].

2.5. Atık sulardaki Fenolün Arıtma Yöntemleri

Genel olarak, sularda bol miktarda bulunan organik maddeler, fenolik ve karboksilik yapıdaki maddelerdir. Fenolün arıtım proseslerinde, aktif çamur proseslerinin yanı sıra kimyasal yöntemler de kullanılmaktadır. Kimyasal arıtma yöntemlerinden biri olan koagülasyon prosesi fenol gideriminde kullanılmaktadır [10]. Yine fenton ve foto-fenton prosesleri fenol gideriminde oldukça kullanılan geleneksek yöntemlerdendir [11]. Aktif karbon kullanımıyla adsorpsiyon, iyon değiştirme ve katı ekstraksiyon prosesleri, yüksek verimde giderimler için kullanılabilir [12]. Ters ozmos, ultra filtrasyon ve mikrofiltrasyon gibi membran prosesleri de sık kullanılan fenol atıksu giderim yöntemleridir. Bu proseslerden verim oranı yüksek olan ultrafiltrasyon olmaktadır [13].

Elektrokimyasal yöntemlerden biri olarak elektrooksidasyon, fenol gideriminde yüksek verimli bir proses olmaktadır [14]. Diğer elektrokimyasal yöntem olan elektrofenton [15], elektrokoagülasyon [16, 17], elektrodializ [18] yöntemleri ile fenol giderimi sağlanmıştır.

3. İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ

3.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri ile ilgili Temel Bilgiler

OH•radikalleri, suda bulunmakta olan çoğu organik ve inorganik bileşik ile hızlı bir şekilde, seçici olmadan reaksiyona girebilmektedirler. Bu sebeple, OH• radikali bozunmaya dirençli olan doğal ya da sentetik bileşikler için güçlü oksidanttır. Doğal sularda bulunan OH• radikal konsantrasyonu, sıcaklık değişimi ve suyun özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Hidrojen peroksit, dünyada var olan tüm su kaynaklarının bileşenidir ve OH• radikalının kaynağıdır. H₂O₂, suda bulunan bileşenlerin fotokimyasal işlemi sonucu oluşmaktadır.



Güneş ışınından absorpsiyon yavaş gerçekleştiği için H₂O₂'den OH• radikali oluşumu yavaş olmaktadır. OH• radikali, oksidasyon proseslerinde az seçicidir. Bununla birlikte, UV, H₂O₂ ve ozon radyasyonu ile mukayese edildiğinde, reaksiyon hız sabiti daha yüksektir. OH• radikalının oksidasyon gücünden faydalandığı bu proseslere ileri oksidasyon prosesleri (İOP) denmektedir.

İOP'ne örnek vermek gerekirse; UV/oksidasyon prosesi, oksidant madde ilave edildiğinde, heterojen (yarı iletken) madde veya homojen ortamına göre çeşitlenmektedir. Homojen prosesler olarak UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) prosesi, UV radyasyonu/ozon (UV/O₃) prosesi; heterojen prosesler olarak (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi) [19] örnek gösterilebilir. Fenton prosesi ikinci bir örnek proses olarak yer almaktadır. Birçok organik bileşiğin parçalanabilme özelliğinden dolayı bu sistem daha çok kullanılmaktadır.

3.2. Ozon prosesi

Ozon, güçlü bir oksidant ve dezenfektan olmasından dolayı yıllardır su ve atık su arıtımında kimyasal bir reaktif olarak kullanılmaktadır. Ozon, ozon jeneratörü vasıtasıyla oksijenden üretilir ve arıtılacak olan atık suya beslenir. Ozon, su arıtımında iki şekilde görev yapar. Moleküler ozon olarak organikleri parçalayabildiği gibi, OH• radikali oluşturarak indirekt olarak organikleri hedef alır. Bununla birlikte, ozon, sudaki yarı ömrünün kısa olması nedeniyle, üretiminden hemen sonra oksijene parçalanır. Bu durum, ozonlama işlemi için yüksek maliyet ve yerinde üretim gerekliliği gibi bazı zorluklara neden olmaktadır [20].

Son zamanlarda, ozon, elektroliz gibi diğer ileri oksidasyon prosesleriyle beraber kullanılmaktadır [21]. Organik ve inorganik maddelerin bozunma verimliliğini arttırmak için ozon, ultrason ile birlikte [22], UV, H₂O₂ ve TiO₂ ile birlikte [23-25] kullanılmıştır. Özellikle, ozon ve H₂O₂'nin birlikte kullanılması perokson prosesi olarak adlandırılır ve kirleticilerin bozunma verimi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Konvansiyonel perokson işleminde, O₃ ve H₂O₂, hedeflenen kirleticileri okside ederken, O₃ ve H₂O₂ arasında meydana gelen reaksiyonda Denklem 3.2'ye göre, OH• radikalleri oluşur.



Oluşan OH• radikallerinin çok güçlü bir oksidant olduğu bilinmektedir ve bu radikaller, çoğu giderime dirençli olan kirleticiyi çok yüksek tepkime hızlarında okside edebilmektedir [26]. Bu nedenle, OH• radikal üretimini arttırmaya yönelik prosesler önem kazanmıştır.

3.3. Elektro-perokson prosesi

E-perokson prosesi, OH• radikal üretimi için, ozon ve geleneksel elektroliz olmak üzere iki farklı sistemin birleşimiyle meydana gelen yeni bir prosestir. İki ayrı teknolojiye kıyasla, su ve atık su arıtımına yönelik kendine ait birçok avantaja sahiptir. E-perokson prosesi, bireysel iki prosese göre çok daha iyi bozunma verimi sağlayabilmektedir [27]. E-perokson prosesinde, ozon aynı şekilde geleneksel

perokson prosesindeki gibi üretilir. E-perokson prosesinin en önemli noktası, ozon jeneratöründe oksijenden ozon üretimi esnasında kayıp olarak sisteme verilen oksijenin, karbon bazlı katot üzerinde H_2O_2 üretiminin sağlanmasıdır. Dolayısıyla, $OH\cdot$ radikalinin, H_2O_2 , O_3 ve O_2 gazlarının bir arada bulunduğu yüksek oksidasyon potansiyeline sahip bir ortam elde edilmiş olunur. [28]

Normal ozonlama prosesinde, pH'nın artmasıyla veya hidrojen peroksit ilavesiyle ozon bozunumun başlaması hızlanır [29, 30]. Bu proses ise perokson olarak adlandırılmakta ve ozonlama esnasında dışarıdan H_2O_2 ilavesiyle sürdürülmektedir [31]. Bu proses ile organik madde gideriminde verim elde edilse de hidrojen peroksit pahalı, saklanması ve taşınması zor olan bir kimyasal madde olduğu için efektif olduğu söylenemez. E-perokson prosesinde ise H_2O_2 sistemin içinde üretilmektedir. Böylelikle sistem içerisinde ozon bozunumunun daha hızlı olacağı düşünülmektedir.

Önceki yıllarda ozon ve elektrooksidasyon (O_3 -elektroliz) prosesi beraber kullanılmıştır. Ancak anot ve katot malzemenin her ikisinin de metal oksit olarak kullanıldığı bu sistemlerde, oksijenden hidrojen peroksit üretimi gerçekleşmemektedir. E-perokson prosesinde katot malzeme olarak karbon bazlı materyaller kullanılmaktadır. Böylelikle, elektrokimyasal olarak üretilen hidrojen peroksit varlığında organiklerin daha iyi giderildiği gözlenmiştir. İki prosesin karşılaştırıldığı çalışmada [32] O_3 -elektroliz prosesi ile % 70,2 okzalik asit giderilirken E-perokson sistemiyle % 95,3 verim elde edilmiştir.

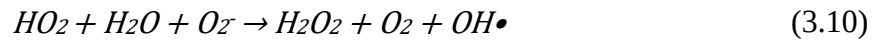
3.3.1. Elektro-Perokson Prosesin Mekanizması

E-perokson prosesi, ozonlama esnasında kayıp olan sisteme verilen oksijenin hidrojen peroksit dönüştürülmesi esasına dayanır. Ozonun sudaki yarı ömrünün çok kısa olması nedeniyle, üretildikten hemen sonra oksijene bozunmaktadır. Bu nedenle arıtma işlemi sırasında üretilmesi tavsiye edilmektedir. Ozonun kullanılacağı yerde üretilmesi zorunluluğu ve maliyetinin yüksek olması, ozonlama prosesinin dezavantajını oluşturur [33]. Ozonun üretiminde en etkili yol, Corona Discharge metodu denilen elektriksel deşarjdır. Yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi, ozon jeneratöründe kuvvetli bir elektriksel alandan kuru hava veya oksijen geçirilerek gerçekleştirilir. Ozon üretiminde besleyici olarak hava kullanıldığında ağırlıkça % 0,5 – 3,0 ozon üretilmekte olup, saf oksijen kullanıldığında ise % 1,0 – 6,0 ozon

üretilmektedir. Teorik olarak 1 kilowat-saat elektrik enerjisinden 1058 g ozon üretilebilirken, pratikte ise bu değer 150 g/kW-saattir. Görüldüğü gibi, ozon jeneratörünün oksijeni ozona dönüştürme verimi oldukça düşüktür. Bu durumda reaktör içerisine yüksek konsantrasyonda oksijen girişi söz konusudur. Oksijenin elektriksel potansiyeli diğer oksidant türlere göre daha az olması sebebiyle kirlilik gidermedeki gücü de dolayısıyla daha azdır. E-perokson prosesinde bu kayıp, oksijen katodik indirgenmeyle hidrojen peroksit dönüşür. En son adımda, hidrojen peroksit daha sonra ortamdaki ozonla birleşerek OH• radikali oluşur. Sonuç olarak, E-perokson prosesi, kirleticilerin giderimini verimli bir şekilde gerçekleştirmektedir.



Bunlarla beraber, kirleticilerin daha fazla giderimi ve OH• radikali üretim veriminin sağlanması, H₂O₂'nin yeniden oluşumu aşağıdaki denklemlere göre gözlemlenebilir.



Genel olarak, E-perokson prosesi aşağıdaki denkleme göre tarif edilebilir;



Her bir H₂O₂ tüketiminde, iki tane OH• radikali oluşmaktadır. Bunların dışında, katodun OH• radikali ve H₂O₂ üretimine etkisi vardır. Karbon bazlı katotlar, E-perokson prosesinde katotlar, oksijenden elektrokimyasal H₂O₂ oluşumunu sağlamak için kullanılırlar. Katot materyali, H₂O₂ ve OH• üretimi açısından E-perokson proses verimi için çok önemlidir. Bakheed ve arkadaşları, [26] karbon bazlı katodu (karbon-PTFE) E-perokson prosesinde kullanmıştır. İlk olarak sisteme oksijen gazı verilmiş olup, sonrasında 60 dakikalık proses süresince üretilen H₂O₂'nin konsantrasyonu lineer olarak artmıştır ve OH• radikali sistemde üretilmemiştir. OH• radikali tereftalik asit aracılığıyla kümülatif olarak ölçülmüştür. Floresan olmayan tereftalik asit (TA) kimyasalı, OH• radikalini E-perokson sistemde tutmuştur ve daha sonra yüksek derecede floresan hidroksi tereftalik asit (HTA) haline gelmiştir. Çalışma daha sonra sisteme O₃ ve O₂ gazı karışımı verilerek gerçekleşmiştir. Sonuçta, ilk 30 dakika boyunca HTA konsantrasyonu artarken, ortamda H₂O₂ oluşmamıştır ve O₃ konsantrasyonu, 74 mg/L değerinde giriş konsantrasyonundan 47 mg/L konsantrasyona inmiştir. Bu çalışma, üretilen O₃ ve elektrokimyasal olarak üretilen H₂O₂'nin, OH• radikali oluşturmak için tüketildiğini göstermektedir.

3.3.2. Literatür özeti

Fenol 1980'lerden beri endüstride çok kullanıldığı için atık su sorunu teşkil etmiştir. Bu sebeple, bugüne kadar fenolü arıtmak için pek çok arıtım prosesi uygulanmıştır. Bu prosesler, elektrokimyasal olan ve elektrokimyasal olmayan yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Geleneksel yöntemlerden farklı olarak, elektrokimyasal yöntemler son yıllarda var olup başarısını kanıtlamaktadır [27]

Golbaz ve arkadaşları tarafından [10], elektrokimyasal olmayan yöntemlerden biri olan koagülasyon prosesinin, fenol giderimine etkisi araştırılmıştır. Fenol gibi son derece tehlikeli bir maddenin, fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerin dışında, kimyasal olarak arıtılmasının pratik bir şekilde gerçekleştirilebilmesi sebebiyle koagülasyon prosesi fenol gideriminde etkili olmuştur. Mevcut çalışma, muhtemel

giderim mekanizmasını, aynı zamanda proses boyunca organik ve inorganik bileşiklerin arasındaki etkileşimi göstermektedir. Demir klorür kullanılarak, jar testi deneyleri; fenol, krom ve siyanürün giderim verimliliğini ayrı ayrı veya eşzamanlı olarak karşılaştırmak için yürütülmüştür. Demir klorür kullanılarak fenolün sulu çözeltiden giderimi araştırılmış ve geleneksel koagülasyon sırasında Cr^{+6} 'nın giderimi gerçekleşmiştir. [10]. Bir diğer yöntem olan membran yönteminde, sıvı membran emülsiyon tekniği kullanılırken, fenol ve diğer zayıf bir şekilde iyonize olmuş asitler ve bazların atık sudan uzaklaştırılması incelenmiştir [34]. Yine fenton ve foto-fenton yöntemleri fenol gideriminde oldukça kullanılan geleneksel yöntemlerdendir [11]. Fenton, solar-fenton ve UV-fenton gibi farklı fenton ile ilişkili oksidatif süreçlerin verimliliği simüle edilmiş ve endüstriyel atık suda bir model bileşik olan fenol kullanılarak incelenmiştir. Fenton prosesini yöneten pH, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve demir iyonu konsantrasyonu gibi parametreleri optimize etmek için çalışma yürütülmüştür [11].

Elektrokimyasal yöntemler günümüzde hem giderim verimi hem de maliyet açısından gelecek vaat etmektedir. Elektrokimyasal yöntemler, fenol giderimi için uygulanmıştır [14, 17, 35]. Gattrell ve arkadaşları [14], model bileşik olarak fenolün elektrooksidasyonla giderimini çalışmışlardır. Voltaj, başlangıç fenol konsantrasyon ve sıcaklığın fenolün elektrokimyasal oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Fenol konsantrasyonları ve bazı yan ürünleri HPLC kullanılarak izlenmiştir [14]. Bir diğer yöntem olan elektrokoagülasyonun, elektrooksidasyonla beraber paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak fenol çözeltisinin elektrokimyasal olarak giderimi çalışılmıştır [16]. Fenolün giderilmesinde iki farklı süreç belirlenmiştir:

- i) karboksilik asitler ve karbon dioksit oluşumuna neden olan elektrooksidasyon
- ii) katı partikül üretiminin yer aldığı yardımcı elektrokimyasal prosesler (kompleksleşme, çöktürme ve / veya koagülasyon dahil)

Başlangıç çözelti konsantrasyonunun, sıcaklığın ve akım yoğunluğunun giderime etkisi de araştırılmıştır. Başlangıç çözelti konsantrasyonundaki ve sıcaklıktaki artışın prosesin reaksiyon hızındaki artışa yol açtığı, diğer taraftan artan akım yoğunluğunun, elektrooksidasyon hızının düşmesine ve katı oluşturma prosesi oranının artmasına yol açtığı tespit edilmiştir [16]. Bir diğer elektrokoagülasyon çalışması Zazouli ve arkadaşları [17], tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada demir

elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon teknolojisinin, sulu çözeltilerdeki fenol giderimi üzerine etkisini araştırılmıştır. Fenolün giderimi üzerine etki eden akım yoğunluğu, fenol ve NaCl konsantrasyonu, pH ve alginik asit konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, akım yoğunluğu, pH ve NaCl konsantrasyonu arttıkça fenolün giderim veriminin de arttığını göstermiştir. Sonuçlara göre, elektrokoagülasyon, yüksek konsantrasyonda fenol içeren atık suyun arıtılması için uygun bir işlemdir [17].

Elektrofenton prosesi elektrokimyasal arıtımda kullanılan diğer bir yöntemdir. Babuponnusami ve arkadaşları tarafından [15], fenolün bozunması üzerine fenton, elektro-fenton, sono-elektro-fenton ve foto-elektro-fenton giderim yöntemlerinin performansı karşılaştırılmıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu, Fe^{+2} konsantrasyonu, akım yoğunluğu, başlangıçtaki fenol konsantrasyonu ve çözelti pH gibi çalışma parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlara göre, UV oksidasyonunun ve elektrolizin fenton reaktifi ile eşzamanlı kullanımı ile daha iyi performans göstermiştir. Parçalanma veriminde proses başarısı sırasıyla foto-elektro-fenton> sono-elektro-fenton> elektro-fenton> fenton şeklindedir [36]. Borges ve arkadaşları [18], elektrodializle, fenol ve sodyum klorür içeren suyun tuzdan arındırılmasını çalışmıştır. Elektrodializ (ED) sistemiyle sodyum klorür içeren fenol çözeltilisinde bulunan türlerin giderimi çalışılmıştır. Atık sularda, fenol gibi dirençli organik kirleticilerin geleneksel yöntemlerle arıtilamadığı noktada, oksidasyon prosesiyle arıtım gerçekleştirilir. Proses değişkenlerinin fenol giderimi ve sodyum klorür giderme üzerindeki etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Difüzyona bağlı fenol transferini belirlemek için deneyler akım olmadan gerçekleştirilmiştir. ED bölmelerindeki fenol ve tuz konsantrasyonu değişkenlerin fenol giderimi üzerindeki etkileri zamana karşı yapılan ölçümlerle izlenmiştir [18].

Dünya literatüründe, E-perokson prosesinin kullanıldığı çok az çalışma vardır. Wang ve ekibi [37] bir diğer çalışmalarında ozon, elektrooksidasyon ve E-perokson prosesleri 1,4-dioksan giderimini karşılaştırmışlardır. Tüm proseslerin kinetiği yalancı birinci dereceden çıkmasına karşın E-perokson reaksiyon hızı sadece ozon ve sadece elektrooksidasyondan 16 kat daha yüksek elde edilmiştir. E-perokson prosesinin metilen mavisi [27] ve Orange II [26] boyalarının gideriminde de oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir.

Hou ve arkadaşları [38] dietilftalatın E-perokson bozulmasını araştırmış; katot seçimi, işletme parametreleri ve bozunma mekanizmalarını incelemiştir. H_2O_2 üretimi

için karbon-PTFE, karbon felt, gözenekli camsı karbon (GCK) katotların ve paslanmaz çelik katotun elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Elektroliz sırasında reaktör içindeki 0,05 M Na_2SO_4 çözeltisine saf O_2 beslenmiştir. Paslanmaz çelik katot kullanımında H_2O_2 oluşumu gözlenmezken, en yüksek H_2O_2 konsantrasyonu 30. dakikada 252,9 mg/L ile karbon-PTFE katotunda oluşmuştur. Sonuçlar göstermektedir ki karbon bazlı katotlar H_2O_2 üretimi için daha yüksek katalitik aktiviteye sahipken, metalik katotların kullanımında O_2 indirgenmesinden dolayı H_2O_2 üretilmemiştir. Bu fark, karbon katotlarının H_2 üretimi için yüksek potansiyele ve H_2O_2 ayrışması için düşük katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan pek çok çalışma göstermektedir ki; çok sayıda karbon bazlı elektrot, H_2O_2 üretimi için kullanılabilmesine rağmen, karbon-PTFE genellikle en verimli elektrot olmuştur. İncelenen reaksiyon şartları altında, karbon-PTFE katotunun akım verimi % 80 ile % 86 arasındadır. Diğer yandan, katotta üretilen H_2O_2 , anotta ayrışma göstermiştir. Bunun yanında, anottaki H_2O_2 ayrışma oranı, çözeltideki H_2O_2 yoğunluğunun artması ile artmıştır. E-perokson prosesinde karbon bazlı katot kullanımında KOİ arıtım verimi, O_3 -elektroliz prosesinde paslanmaz çelik kullanımından daha hızlı gerçekleşmiştir. E-perokson prosesi için KOİ arıtımında en verimsiz katottan, en verimli katoda olacak şekilde sıralama; Karbon Felt, GCK, Karbon-PTFE şeklinde olmuştur. Sonuçlar şunu göstermiştir ki, katotların KOİ arıtım verimliliği sırası, H_2O_2 üretim aktivitesi sıralaması ile aynıdır. Bu ilişki; katodun E-perokson süreci ile H_2O_2 elektro üretim aktivitesinin, kirletici madde gideriminde belirleyici rol oynadığını göstermiştir. Güvenilir ve uzun süreli elektrokimyasal işlemler için elektrokatalitik aktivite ile beraber, elektrotların stabilitesi de çok önemlidir. Stabilitayı test edebilmek için, her katot 6 kere dietilftalat çözeltisi E-perokson arıtım döngüsüne girmiştir. Karbon-PTFE katot, en yüksek katalitik H_2O_2 üretimi aktivitesine sahiptir, bu nedenle E-perokso nişlemi ile dietilftalat arıtma, KOİ giderimi için en yüksek verime sahip olmuştur ve defalarca girdiği döngüde iyi bir stabilite değeri göstermiştir. Akım uygulanmadan sadece ozonlama ile başlangıç çözeltisindeki KOİ'nin % 14'ü 60 dakika sonra giderilmiştir. Dietilftalat çözeltisinin başlangıçtaki pH değeri yaklaşık olarak 6 iken, 15 dakika içinde 4,5'e düşmüştür ve KOİ giderimi sadece ozonlama arıtımında ilk 15 dakika sonrası neredeyse duracak seviyeye gelmiştir. Bunun aksine, 50-500 mA akım uygulandığında 60 dakikalık bir E-perokson işleminden sonra KOİ giderim verimi % 35 – 93'e artmıştır. Bu artışın sebebi, uygulanan akım arttıkça karbon-PTFE katodunda elektrokimyasal H_2O_2 üretiminin artması olmuştur. Bunun

sonucunda, E-perokson reaksiyonunda daha fazla OH• radikali üretilebilmiş ve yüksek uygulanan akımlarda daha hızlı KOİ giderimi neden olmuştur. Reaktöre ozon verilmediğinde, EOX prosesi tek başına, dietilftalat çözeltisinden KOİ giderimini gerçekleştirmede zorlanmıştır. Yalnızca EOX, bir dietilftalat çözeltisinin 60 dakikada sadece % 13,5'lik kısmını kademeli olarak giderebilmiştir. Bunun sebebi, anot yüzeyine giden dietilftalat kütle transferinin kısıtlı olmasındandır. Bunun yanında ozonlama, bu indirgemeyi çok daha hızlı bir şekilde yapar, 60 dakikada % 99'luk kısmı parçalayabilir. E-perokson işlem ise bu indirgemeyi 5 dakika içinde tamamını parçalayabilecek şekilde gerçekleştirmiştir. E-perokson prosesinde ise, O₂ ve O₃ gaz karışımı sağlanarak ve OH• radikali varlığında daha verimli bir şekilde dietilftalat çözeltiden KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, karbon-PTFE katotlu E-perokson işlemi, sudan ftalat maddelerini arıtmak için etkili bir yöntem olarak kullanılabilir.

Li ve arkadaşları [39], antidietilftalatresan venlafaksin maddesinin E-perokson ile arıtımını çalışmışlardır. Venlafaxinin giderimi incelenirken ozonlama, elektroliz ve E-perokson prosesleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki E-perokson prosesi, venlafaxin'in arıtımında diğer proseslere göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Reaksiyon hız sabiti E-perokson prosesi için k_{app} : $22,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, ozonlama prosesi için k_{app} : $8,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, elektroliz prosesi için k_{app} : $0,48 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, olarak hesaplanmıştır. Atık su içindeki venlafaxinin giderim prosesi de yine aynı şekilde 3 giderim prosesi için incelenmiştir. Belirlenen miktardaki venlafax, Çin'de, Pekin şehrinin kuzeybatısında yer alan bir atık su arıtım fabrikasından çıkış suyundan alınan numuneler kullanılmıştır. Alınan atıksu numunesi, başlangıç değeri olarak daha düşük bir pH değerine sahipken ($\sim 7,1$), belirgin bir şekilde, yüksek derecede doğal organik madde (TOK = 8,14 mg/L) ve karbonat (alkalinite = 65,34 mg/L) içermektedir. E-perokson sonrası atık suyun değerleri pH 7,9, TOK = 0 mg/L ve alkalinite = 0 mg/L olmuştur. Ayrıca, E-perokson işlemi venlafaxine ve yan ürünlerin mineralizesi için diğer iki işlemten daha üstün bir işlemdir. Çalışmalarda TOK gideriminin ve venlafaxine arıtımının verimliliğinin, uygulanan akım ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Ancak belli bir akım değerinden sonra, ozonun düşük çözünürlüğü nedeniyle, OH• radikali üretimi, O₃'ün gaz fazından sıvı fazına geçme oranı ile limitlenmiştir. O₃ konsantrasyonunu yükseltmek TOK ve venlafaxine giderimini arttırmaktadır. Bunun sebebi, gaz fazındaki O₃ konsantrasyonunu arttırmak, sıvı faza geçişteki kütle oranını artırır. pH değerinin, venlafaxine arıtımı ve TOK

giderimindeki etkisini anlamak için pH değeri, reaksiyon boyunca düşük dozlarda 0,05 M NaOH veya H₂SO₄ eklenerek; 3,5, 7,5 ve 10,5 olarak pH değerleri kontrol altında tutulmuştur. Çözeltinin pH değeri arttıkça venlafaxine giderimi pH 3,5'tan pH 10,5'a kadar artmış ancak TOK giderimi pH 3,5 pH 10,5 ve pH 7,5 olarak sıralanmıştır. Venlafaxine gideriminin artmasının sebebi, içinde bulunan aminlerin pH 10,5 değerinde protonlanmamış halde bulunması ve bu haldeki aminlerin daha hızlı bir şekilde O₃ ile tepkimeye girmesi olmuştur. TOK giderimi; çözelti pH değeri artırılarak, O₃'ün H₂O₂'ye dönüşümünü hızlandırmasıyla sağlanmıştır. Destekleyici elektrolitlerinin venlafaxine giderimi ve TOK giderimindeki etkisini anlamak için, E-perokson işleminde 0,05M Na₂SO₄, NaCl, NaClO₄ elektrolitler kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda venlafaxine ve TOK giderimi en hızlı Na₂SO₄'te gerçekleşirken, giderim en yavaş NaClO₄'te meydana gelmiştir. Pek çok ara madde E-perokson ile venlafaxine arıtım işlemi sonrasında HPLC-UV cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Bu durum, OH• radikalının, kirletici madde indirgenmesindeki önemini onaylar nitelikte olmuştur. Bu çalışma şunu göstermiştir ki, E-perokson arıtımı; venlafaxine maddesinin giderimi için uygun ve verimli bir elektrokatalitik ozonlama teknolojisidir. E-perokson basitçe, bilinen ozonlama ile elektrolizi birleştiren bir işlemdir. Sonuç olarak, E-perokson işlemi venlafaxine ve TOK giderimini, ozonlama işlemine kıyasla bir hayli hızlandırır. Venlafaxine giderim kinetiği, E-perokson işleminde “yalancı birinci dereceden” reaksiyonunu takip eder ve uygulanan akımın ve O₃ dozunun artmasıyla artar. Venlafaxine ve yan ürünlerin tamamının giderimi, E-perokson arıtımı ile yapılabilir. Bu çalışmanın sonucu, E-perokson arıtımının, ilaç atık suların arıtımında kullanılabilecek umut vaat eden bir arıtım işlemi olduğunu göstermiştir.

Wang ve arkadaşları [32] E-perokson prosesiyle okzalik asit (OA) giderimini incelemiştir. Atık suların; ozon, elektroliz ve E-perokson sistemleriyle arıtımı araştırılmıştır. Ozon ve elektroliz proseslerinin beraber uygulamasında, metal elektrotlar hem anot hem de katot olarak kullanılmıştır. Ozon-elektroliz prosesinde kirleticiler elektroliz prosesinde olduğu gibi tek başına oksitlenmiştir ve bu proseste elektron transferi anoda doğru gerçekleşmiştir. Oksidantlarla beraber kimyasal reaksiyonlar anotta gerçekleşir. Ozon-elektroliz prosesinde, OH• radikali üretimi sayesinde katodik olarak kirleticiler okside edilir. Bor katkılı elmas (BKE) elektrot ozon-elektroliz prosesindeki TOK giderimini arttırmak için kullanılmıştır ve diğer metal elektrotlara göre suya OH• iyonu verdiği için BKE elektrot daha verimli olmuştur. Sonrasında, aynı şartlarda E-perokson sistemi kullanılmıştır. Önceden

yapılmış olan O_3 prosesinde kullanılan metal katotlar, karbon bazlı katotlarla değiştirilmiştir. Ozon, elektroliz, O_3 elektroliz E-perokson arıtım sistemleri 400 mL okzalik asidin giderimini öğrenmek için uygulanmıştır. Çalışmalar, E-perokson sistemi ozon, elektroliz ve O_3 elektroliz arıtım sistemlerine göre, okzalik asitin TOK giderim veriminin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu yüksek giderimin en önemli sebebi ise elektrokimyasal olarak indüklenmiş reaksiyondan üretilen $OH\bullet$ radikalidir. $OH\bullet$ radikali okzalik asiti, CO_2 ve H_2O 'ya kadar okside ederek TOK giderimi sağlamıştır.

Li ve arkadaşları tarafından [40], E-perokson prosesiyle, antienflamatuar ibuprofen ilacının giderimi çalışılmıştır. İlaçlar ve kişisel bakım ürünlerinin çevreye karışması doğa ve canlılar için tehlikelidir. Evler, hastaneler, insanların var olduğu her yerde ilaç ve kişisel ürün atıkları mevcut iken, ilaç üreten sanayiler ise doğaya çıkış suyu vasıtasıyla bu kirliliğin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Ozonun sınırlı giderim kapasitesinden dolayı, ilaçlar ve kişisel bakım ürünlerinin gideriminde yetersiz kalabilmektedir. Bu çalışmada, E-perokson sisteminde katot olarak karbon politetrafloroetilen kullanılmıştır. Hidrojen peroksitin seçici olmayan oksitleme kapasitesi sayesinde, ozona kıyaslıysak eğer, E-perokson sistemde, PPCPs'in yüksek dereceli giderimi ve PPCPs'in ürünleri elde edilmiştir. Geleneksel ozonlama süreçlerinde kirleticilerin eksik giderimiyle beraber, E-perokson sistemde potansiyel çevresel risklerin azaldığı görülmüştür. Ozon jeneratör çıkışında oksijenden (O_2) hidrojen peroksit (H_2O_2) üretilmiştir. Jeneratörün çıkış kısmında O_2 'nin yanı sıra üretilen ozon ile birlikte yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ortamda İbuprofen bozunumu ve TOK giderimi elde edilmiştir. Ozon, elektroliz ve E-perokson çalışmaları sonucunda; ibuprofen, ozon (30 dk) ve elektrolize (saatler mertebesinde) göre E-perokson'da (5-15 dk) hızlıca tamamen bozunabilmektedir. Bununla birlikte, $OH\bullet$ radikalinin güçlü ve seçici olmayan oksitleme kapasitesi sayesinde, E-peroksonprosesinde, tamamen mineralize olmuş ibuprofenin bozunumu sırasında toksik yan ürünler oluşmuştur. E-perokson prosesinin çıkış yan ürünlerin toksik seviyesi ozon ve elektroliz proseslerinin çıkış toksik seviyelerine göre daha azdır. İbuprofenin her bir arıtma sistemi için giderim oranlarına bakıldığında, E-peroksonda 7 dakikada tamamen giderim olurken, ozonlamada 30 dakikada tamamen giderim olmuş fakat elektrolizde 30. dakikada ibuprofenin sadece % 11'inin giderimi olduğu görülmüştür. İlaç atık su arıtımında E-peroksonun iyi bir teknoloji olduğunu çalışmalar sonucunda görülmektedir.

Zhaoxin Li ve arkadaşları [41] sızıntı suyunu arıtmak için E-perokson arıtma sistemini kullanmıştır. Taze bir sızıntı suyu, hümik asit ve fulvik asit gibi önemli miktarda dirençli organik kirleticiler içerir. Elektrokimyasal oksidasyon teknolojisi, biyolojik olarak bozunamayan ve yüksek tuza, iletkenliğe sahip membran konsantrasyonlarını arıtmak amacıyla kullanılmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon boyuncası organik kirleticiler ortamda iki yolla degrade olur; anot yüzeyinde direk oksidasyon ve arbulucularla dolaylı oksidasyon (HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ve H_2O_2) olmak üzere her iki yöntem de sızıntı suyu gideriminde kullanılmaktadır. Direk anodik oksidasyon, yüksek oksijen gerilimine sahip PbO_2 ve BKE gibi anotlar kullanır. Ozon ve hidrojen peroksit ise diğer iki güçlü oksidanttır. Yeterli miktarda H_2O_2 , elektrokimyasal olarak yüksek mukavemetli sızıntı suyu konsantrelerini etkili bir şekilde arıtmak için üretilebilir. Ozon jeneratöründe, (reaktörün içinde) oksijeni hidrojen peroksit verimli bir şekilde dönüştüren karbon politetrafloroetilen katodunda, oksijen ile ozon beraber bulunmaktadır. Biyolojik olarak muamele edilmiş ve ters-osmoz prosesi uygulanan sızıntı suyunun konsantrasyonları arıtmak için kullanılmıştır. Ozon jeneratöründeki oksijen ve ozon karışımı, oksijeni hidrojen peroksit verimli bir şekilde dönüştüren karbon politetrafloroetilen katoduna sahip reaktöre dağıtılmıştır. 4 saatlik E-perokson prosesiyle, sızıntı suyunun arıtımında % 87'lik TOK verimi elde edilmiştir. Ozonlama, E-perokson ve elektro fenton arıtımı sırasıyla % 45, % 65 ve % 71 TOK arıtım oranlarıyla 4 saatte benzer reaksiyon koşullarında gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, E-perokson prosesi organik kirleticileri gidermek için uygun ve etkili bir oksitleme prosesidir.

Bakheet ve arkadaşları [26], azoik boya olarak Orange 2 bozunumu için E-peroksonarıtım sistemini incelemiştir. Sentetik boyalar, tekstil, baskı, deri tabaklama ve kâğıt üretimi endüstrileri gibi geniş çaplı birçok sanayide alanında kullanılır. Bu fabrikalardan suya deşarj edilen boya maddeleri çevreye ciddi zararlar vermektedir. Bu çalışmada, kirletici giderim verimini arttırmak için öncelikle ozon prosesi kullanılmıştır. Ozon; UV, TiO_2 ve H_2O_2 gibi diğer teknolojilerle atık suyun içerisindeki boya giderimini sağlamak için kullanılabilir. O_3 ve H_2O_2 'nin birlikte kullanımı (E-perokson proses), organik giderimi için verimliliği arttıran etkili bir prosesdir. Oksijeni ozona dönüştüren Karbon PTFE katotta, ozon jeneratörünün çıkış kısmında O_2 ile O_3 birlikte bulunmuştur. $\text{OH}^\bullet$ radikali, ozona dayanıklı kirleticileri etkili bir şekilde oksitlemektedir. Karbon PTFE katotta oksijen hidrojen peroksit dönüştür. E-perokson sistemi, Orange II'yi ozon ve elektroliz sistemlerine göre daha

etkili olarak bozundurmaktadır. E-perokson arıtımında, 4 ve 45 dakika sonra, renk giderimi ve % 95,7 oranında TOK giderimi elde edilmiştir. Ozon ve elektroliz arıtımlarında ise, 90 dakika sonra, % 55,6 ve 15,3 oranında TOK giderimi elde edilmiştir. E-perokson sistemde ikincil kirleticiler oluşmamıştır, çevre dostu bir sistem olmuştur.

Yuan ve arkadaşları tarafından [27] yeni bir arıtma prosesi olan E-perokson, metilen mavisi atık suyu için geliştirilmiştir. E-perokson prosesi boyunca ozon jeneratör çıkışında sürekli olarak oksijen ve ozon karışımı, elektrokimyasal olarak oksijeni hidrojen peroksit verimli bir şekilde dönüştüren karbon PTFE katodun olduğu reaktörün içine dağıtılmıştır. OH• radikalini elde etmek için; hidrojen peroksit dağılmış halde olan ozon ile reaksiyona girmiş ve OH• radikali ozondan daha etkili olmuştur. E-perokson prosesinde, ozon ve hidrojen peroksitin ortak varlığı sayesinde kirletici maddelerin ayrıştırılmasında başarılı olunduğu görülmektedir. Metilen mavisi, E-perokson tarafından ozonlamadan daha etkili bir şekilde mineralize edilmiştir, bununla beraber E-perokson ve ozonlamadan 2 saat sonra TOK giderimi % 93 ve % 22 oranında olmuştur. Atık suyun içinde ozona dayanıklı organik kirleticilerin bozulması için E-perokson basit ve etkili bir metot olmuştur.

Guo ve arkadaşları [42] elektroliz, ozonlama ve E-perokson kullanarak amoksisilin bozunumunu araştırmıştır. E-perokson prosesi, amoksisilin bozunumu için en etkili yöntem bulunmuştur. Proseste, 60 dakika sonra % 67,8 oranında TOK giderimi elde edilirken, sadece ozon prosesi kullanıldığında %47,3 TOK giderimi ve sadece elektroliz prosesi kullanıldığında % 3,1 oranında TOK giderimi elde edilmiştir. Amoksisilin giderimi HPLC ile izlenmiş ve OH• radikal üretimi ve ozon tüketimi E-perokson sisteminde geliştirilmiştir. Arıtım proseslerinin sonucuna bakarsak; 6 dakika sonra amoksisilin % 37'si elektroliz prosesinde giderilirken, 5. dakikada ozon prosesinde, 4. Dakikada E-perokson sistemde tamamen giderilmektedir. pH 9'da amoksisilin en yüksek giderim pH değeri olarak saptanmıştır. Sonuç olarak, ozonlamaya elektroliz entegre edildiğinde amoksisilin daha yüksek miktarda giderilmektedir.

Hijiao Wang ve arkadaşları [37] E-perokson arıtım sistemiyle 1,4 dioksanın bozunumunun kinetiğini ve enerji verimini incelemiştir. Ozon, elektroliz ve E-perokson sistemleri kullanılmıştır. 1,4-dioksan bir polar siklik dieterdir ve ürünlerin geniş bir yelpazede üretimi için kullanılır. Boyalar, reçineler ve plastikler buna örnek verilebilir, tüketicilerin yaygın olarak kullandığı şampuan, çamaşır deterjanları, ve

kozmetik ürünlerin üretiminde de kullanılır. 1,4 dioksan, yüzey suyu, yeraltı suyu olarak tanımlanırken içme suyu olarak da değerlendirilebilmektedir ve her şekilde özellikle sucul ortamda bulunan madde çevreye ve insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Bunu engellemek için, yapılan çalışmalarda elektroliz uygulanmıştır. Elektroliz sırasında BKE elektrot anot olarak kullanıldığında 1,4 dioksan gideriminde yüksek enerji verimi elde edilir. Örnek olarak; 1,4 dioksan atık suların; elektrolizle, ozonlama ile ve E-perokson proseslerinin enerji tüketimleri karşılaştırıldığında, elektrolizde BKE elektrot kullanıldığında, 1,4 dioksan atık suyu gideriminde kimyasal oksijen talebi en yüksek enerji verimine sahip proses olmuştur. Ozon ve E-perokson prosesinde, reaktörün giriş ve çıkış kısmında ozon gazı konsantrasyonu sürekli olarak ozon analizörü kullanılarak izlenmiştir, sudaki ozon konsantrasyonu indigo metoduyla ölçülmüştür. Numune belirli zaman aralıklarında reaktörden alınmıştır ve alınan 1,4 dioksan numuneleri HPLC cihazında, RID detektörüyle giderimin miktarını öğrenmek için ölçülmüştür. E-perokson sisteminde, katot olarak oksijeni hidrojen peroksit'e dönüştüren karbon politetrafloroetilen kullanılmıştır. Üretilen hidrojen peroksit, sulu $\text{OH}\cdot$ radikalini elde etmek için ozon ile reaksiyona girer. $\text{OH}\cdot$ radikali kirleticileri okside eder ve bu şekilde diğer proseslerle karşılaştırıldığında, E-peroksonun 1,4 dioksan bozunumunu, verimli bir şekilde gerçekleştirdiği görülmüştür.

Li ve arkadaşları [43], içme suyu arıtımında bromat oluşumunu önlemek için ozonu E-perokson sisteme adapte etmiştir. Ozon, içme suyu arıtımında oksidant ve dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Bromür atık suyunun ozonlamasında, insan sağlığını tehdit eden ve kanserojen olan bromat üretilmektedir. Ozonlamada bromat oluşumunu engellemek çok zordur, bu oluşumu engellemek için O_3 prosesinde birçok yöntem test edilmiştir, pH değişimi, amonyak, H_2O_2 ferrat eklenmesi, katalitik ozonlama bunlara örnek gösterilebilir. Ozonlama sırasında H_2O_2 eklendiğinde hidrojen peroksit bromat oluşumunu engeller ve suyun giderimini sağlar. E-perokson sistemin en güzel yanı, proses boyunca hidrojen peroksit üretilmektedir bu da su arıtımında bromatın oluşumunu engelleyip, giderimin en yüksek verimle gerçekleşmesini sağlamaktadır. Geleneksel E-perokson sistemde dışarıdan H_2O_2 eklenmesiyle arıtım gerçekleşir fakat çok pahalı bir kimyasaldır ve kimyasalın çözeltisinin yüksek reaktivitesinden dolayı taşınması çok tehlikelidir. Bu duruma çözüm olarak E-perokson arıtım sistemi geliştirilmiştir. Reaksiyon sırasında, hidrojen peroksiti sonradan eklemeye gerek kalmadan H_2O_2 oluşarak, giderim veriminin artması sağlanmıştır. E-perokson sistem, geleneksel ozon sistemin, karbon bazlı

katodun kullanıldığı elektroliz prosesiyle entegre edilmesiyle elde edilmiştir. E-perokson proses boyunca, ozon çıkış jeneratöründe oksijenden hidrojen peroksit üretilmektedir. E-perokson sistemde bromatın oluşmadığı ve atık suyun gideriminin gerçekleştiğini kanıtlamak için, E-perokson prosesin atık suya uygulanmıştır ve E-perokson prosesin bromat oluşumunu engellediği izlenmiştir.

4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması

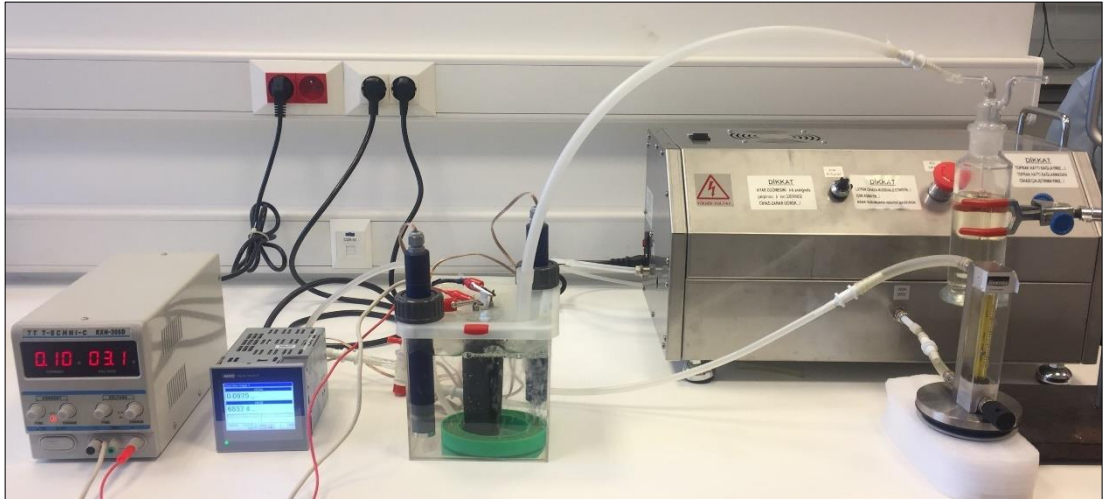
Fenol, sodyum sülfat, benzokinon, hidrokinon, katekol, maleik asit, okzalik asit, terafitalik asit (TA) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Fenol gideriminin araştırılması için, 200 mg fenol (100 mg/L) ve 14,2 gr Na₂SO₄ (0,05 M) beraber 2 L saf suda karıştırılarak, deneylerde kullanılmak üzere fenol çözeltisi hazırlanmıştır. EOX, ozon ve E-perokson proseslerinde, üretilen oksidant potansiyelinin anlaşılması için fenol çözeltisi yerine, 2 L saf su ile hazırlanan 0,05 M Na₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Sigma Aldrich'den temin edilen 2 mM TA, 2 L saf su ile karıştırılarak çözelti elde edilmiş olup, prosesler süresince üretilen hidroksiterafilik asit (HTA) konsantrasyonu izlenmiştir. HPLC analizlerinde, mobil faz için kullanılan asetonitril (ASN) ve metanol de sigma aldrich'ten temin edilmiştir. Ayrıca, Benzokinon, hidrokinon, katekol, maleik asit, okzalik asit kimyasallarından HPLC'de kalibrasyonu için farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır.

4.2. Elektrotların Hazırlanışı

Karbon PTFE katot; ISAF N 220 karbon siyahı (Elkim Kauçuk, Turkey), politetrafloroetilen (PTFE) (Sigma-Aldrich), 60/40 oranında safsu ve susuz alkolün karışımı ile hazırlanmıştır [39]. Karbon siyahı, saf olmayan maddeleri ortadan kaldırmak için saf suda 2 saat kaynatılmıştır. Sonrasında, birkaç kez durulanıp ardından 105 °C' de fırında kurutulmuştur. 100 g kurutulmuş karbon siyahı ve 120 mL PTFE / su dispersiyonu, 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda uygun miktarda susuz alkol ile karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım, alkolü buharlaştırmak için 80 °C' de, su banyosunda sürekli olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan karbon-PTFE kek, 15 x 2 x 0,5 cm boyutları olan bir plaka oluşturmak üzere çelik döküm kalıpta sıkıştırılmıştır. İki adet karbon-PTFE plakanın hazırlanmasından sonra, aynı boyutlara sahip nikel kafesi bu plakaların arasına yerleştirilmiş olup ardından katot formunu alması için 5 MPa'lık bir basınç altında sıkıştırılmıştır. Son adım olarak, katot 350 °C' ye ayarlanmış kül fırınında 1 saat süreyle bekletilmiş, fırında soğumaya bırakılmıştır.

4.3. Deneysel Çalışma Düzenekleri

Deneyler, ozonlama, elektrooksidasyon ve E-perokson olarak 3 farklı sistemle gerçekleştirilip bu deneylerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Ozon proseslerinde difüzör, debimetre, ozon jeneratörü ve oksijen tüpü kullanılırken, EOX ve E-perokson prosesleride ise bunların yanı sıra güç kaynağı kullanılmıştır. EOX prosesi esansında oksijen akışı ve ozon jeneratörü kapalı tutulmuştur (Bakınız şekil 4.1). Homojen çalışma şartlarının elde edilmesi için kare kesitli pleksiglas malzemeden yapılacak reaktör tasarlanmıştır. Her bir boyutu 15 cm olan, $3,375 \text{ cm}^3$ hacimli reaktör, içerisine 2 adet karbon PTFE katot ($15 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}$), 1 adet platin anot ($15 \times 1,5 \times 0,1 \text{ cm}$) aralarında 1 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Sızdırmazlığın sağlandığı üst kapak sisteminde ozon gazı giriş noktası, numune alma noktası (aynı zamanda off-gas çıkışı) ve H_2O_2 ve O_3 proplarının yerleşeceği şekilde tasarlanmıştır. Sistemin diğer tüm boru ve devir hatları için cam ve teflon malzemeler seçilmiştir. Tüm deneyler tam karışım – yarı kesikli olarak çalıştırılmıştır ve ozonlama için kullanılan difüzör sayesinde tam karışım gerçekleştirilmiştir. Tüm proseslerde, reaktör içerisine 2 L fenol çözeltisi konulmuştur ve deneyler 90 dakika sürdürülmüştür.



Şekil 4.1: Deney Düzenegi.

Ozon üretiminde, jeneratör yardımıyla saf oksijen kaynaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Oksijen tüpünün üzerinde bulunan regülatör ile istenen gaz basıncında oksijen beslemesi yapılmıştır. 2 mg/L ve 4 mg/L ozon konsantrasyonlarında, 2 farklı debinin farklı deneylerde reaktöre beslenmesiyle

deneyler gerçekleşmiştir. Reaktörün girişinde bulunan gaz debimetresi ile sisteme verilen ozon akışı kontrol edilmiştir. Boru ucunda bulunan difüzör yardımıyla reaktörün dibinden yukarı doğru ozon verilerek, difüzör karıştırıcı vazifesi görmüştür ve reaktör içerisinde homojen şartlar sağlanmıştır. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Numune alma noktasından belirli zaman aralıklarında numune alınarak ölçümler yapılmıştır. Proses boyunca alınan numunelerde, pH, çözünmüş ozon konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu, OH• radikali ve toplam fenol konsantrasyonu analizi yapılmıştır. H₂O₂ ve O₃ proplarıyla tüm deneyler boyunca bu iki parametre numune alınan dakikalarda kayıt edilmiştir. Ozon inhalasyonu halinde oluşabilecek zararlı etkilerin önüne geçmek için reaktörden ozon gazı çıkışı gerçekleşen yerlere içerisinde ozon tutucu olan potasyum iyodür (KI) çözeltisi olan yıkama şişesi bulunmaktadır. Gerektiği hallerde potasyum iyodür, sodyum tiyosülfat ile titre edilerek çıkış ozon gazı miktarı ölçülmüştür.

İkinci olarak, Elektrooksidasyon prosesi ile organik maddeler, elektrot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan oksidasyon ya da anotta oluşmuş oksitleyici moleküllerin faaliyetleri sonucu gerçekleşen dolaylı oksidasyon prosesleri ile giderimini izlemek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon prosesi esnasında deneyler ozon jeneratörü kapalı olarak gerçekleşmiştir. Proses boyunca alınan numunelerde pH, çözünmüş ozon konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu, OH• radikali ve toplam fenol konsantrasyonu analizi yapılmıştır.

Son olarak, bu iki farklı sistemin hibrit halde kullanılmasıyla gerçekleştirilen E-perokson prosesinin, fenolü arıtma gücünün araştırılması gerçekleştirilmiştir. Verilen ozon ve elektrooksidasyon prosesleri aynı şartlar altında birlikte gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, güç kaynağı ve ozon jeneratörü deney sırasında aynı anda çalıştırılmıştır. Tam karışımli reaktörün numune alma yerinden belirli zamanlarda numune alınarak deney parametrelerinin değişimi izlenmiştir. Her üç proses için numune alma periyotları 0, 5, 15, 30, 45, 60 ve 90 ıncı dakikalardır. Proses boyunca alınan numunelerde, pH, çözünmüş ozon konsantrasyonu, OH• radikali, H₂O₂ konsantrasyonu, toplam fenol konsantrasyonu izlenmiştir.

4.4. Elektro-perokson Prosesine Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi

Ozon, EOX ve E-perokson proseslerinde değişik çalışma şartlarının fenol giderimine olan etkileri incelenerek en verimli çalışma şartlarını belirlemeye yönelik deneyler yürütülmüştür. Öncelikle zamana karşı farklı akım ile sadece elektrokoksidasyon prosesi çalışılmıştır. Daha sonra zamana karşı, farklı ozon dozları ile sadece ozonlama prosesi çalışılmıştır. Bu iki münferit deney sonucunda elde edilen en verimli çalışma parametrelerinde, E-perokson prosesinde oksidant üretme kapasitesini belirlemeye yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Sonrasında, E-perokson prosesinde zamana karşı sırasıyla akım, ozon debisi ve pH'nın değişiminin fenol giderim verimine etkileri incelenmiştir.

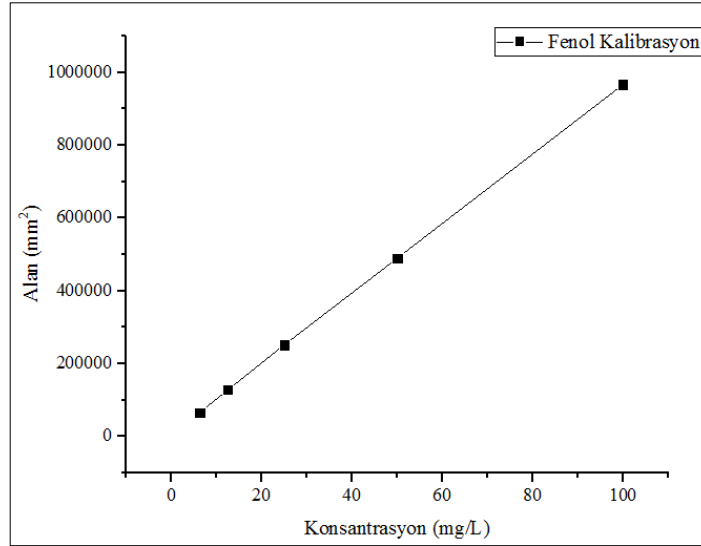
4.5. Analitik Yöntemler

- Siklik voltamogram ölçümleri (SV):

Metal oksit elektrot ile fenolün anodik oksidasyonu sırasında oluşabilecek bileşenlerin tespiti için siklik voltamogram (SV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, proste etkisi gözlenecek olan fenolün başlangıç konsantrasyonu SV ölçümleriyle belirlenmiştir. SV'nin tarama hızı; 0,1 V/S iken basit aralığı; 0,01 V ve hassaslığı 0,01 A/V'dir.

- Toplam fenol konsantrasyonu:

Başlangıç fenol konsantrasyonu ve deney süresi boyunca belirlenen dakikalarda alınan numunelerin konsantrasyonları Shimadzu marka HPLC cihazında ölçülmüştür. 100, 50, 25, 12,5 ve 6,25 mg/L konsantrasyonlarında fenol kalibrasyon noktaları oluşturulmuştur. Fenol kalibrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, fenol kalibrasyonun R^2 'si 0,999 olarak tespit edilmiştir.



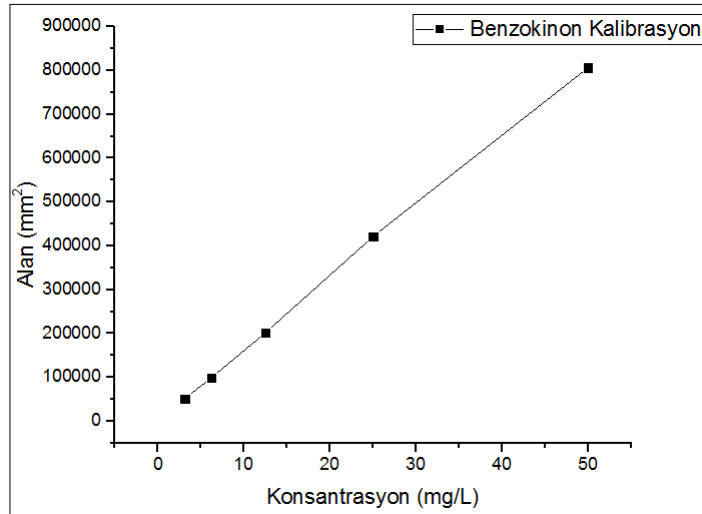
Şekil 4.2: Fenol kalibrasyon eğrisi.

- Fenol metabolitleri tespiti: Fenolün parçalanması sonucu oluşması öngörülen hidrokinon, katekol, p-benzokinon, maleik ve okzalik asitin her biri için ayrı ayrı kalibrasyon oluşturulmuştur. Prosesler süresince zamana karşı alınan numunelerde sözü geçen metabolitlerin varlığı teker teker HPLC’de araştırılmıştır. Analizler UV dedektör (254 nm) kullanımı, 25°C sıcaklık koşulunda ve C18 (4,6 mm x 250 mm) kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HPLC ölçümleri esnasında her bir bileşen için uygulanan özel şartlar Tablo 4.1’deki gibidir. Deney süresince alınan tüm numuneler 0,45 µm filtreden geçirilerek viallere konulmuştur. HPLC’de, aşağıdaki tabloda belirtilen şartlarda, hem fenol hem de yan ürünlerinin konsantrasyonları cihazda okunmuştur.

Tablo 0.1: HPLC Şartları.

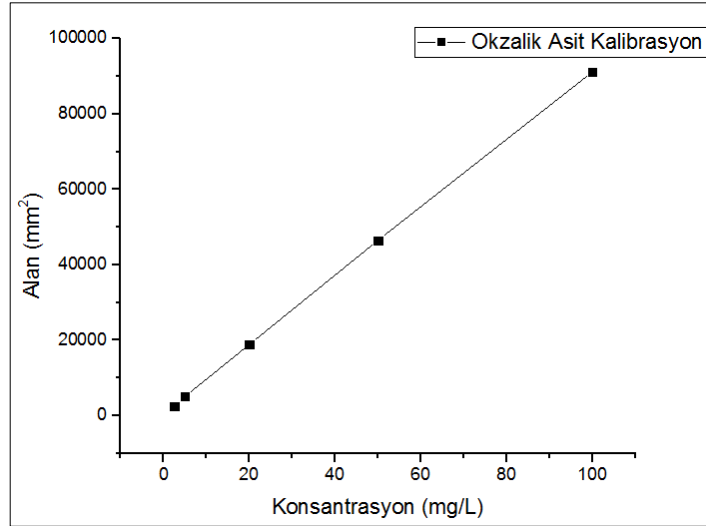
Bileşik	Akış Hızı (ml/dk)	Enjeksiyon Hacmi (µL)	Algılanma Zamanı (dk)	Mobil Faz
Fenol	1,5	50	3,05	58:42 (ASN:su)+2 mL H ₃ PO ₄
1,4 Benzokinon	1,2	25	6,81	90:5:5 (Tampon çözeltisi:THF:Metanol)
Hidrokinon	0,7	20	5,78	58:42 (ASN:su)+2 mL H ₃ PO ₄
<i>p</i> -Katekol	0,7	25	5,07	58:42 (ASN:su)+2 mL H ₃ PO ₄
Maleik Asit	0,7	50	7,04	58:42 (ASN:su)+2 mL H ₃ PO ₄
Okzalik Asit	1,5	50	2,43	58:42 (ASN:su)+2 mL H ₃ PO ₄

Benzokinon kalibrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.3’de gösterildiği gibidir. Kalibrasyon R²’si 0,999 olarak tespit edilmiştir.



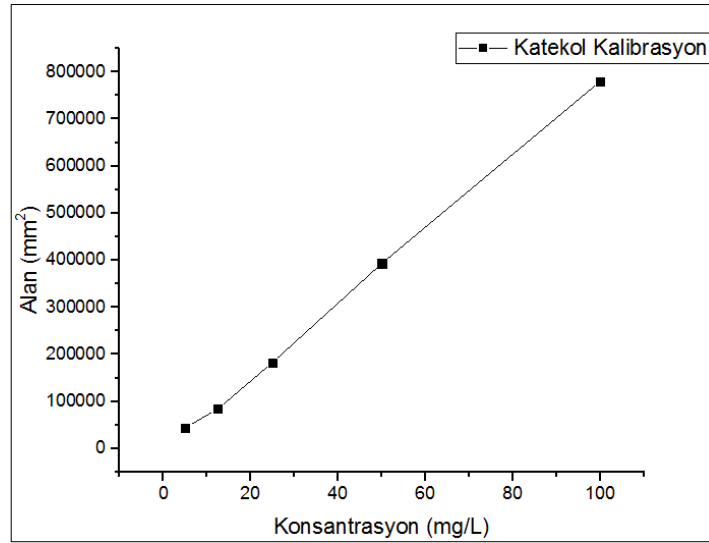
Şekil 4.3: Benzokinon kalibrasyon eğrisi.

Okzalik asit kalibrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.4’de gösterildiği gibidir. Okzalik asit kalibrasyonunun R²’si 0,999 olarak tespit edilmiştir.



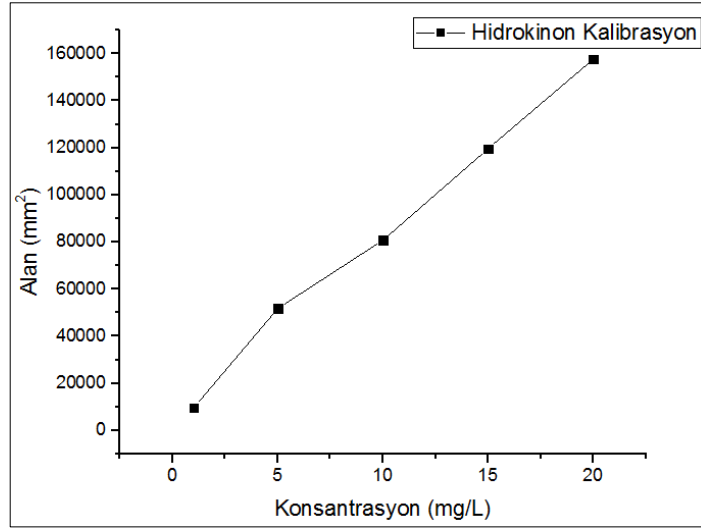
Şekil 4.4: Okzalik asit kalibrasyon eğrisi.

p-katekol kalibrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.5’de gösterildiği gibidir.



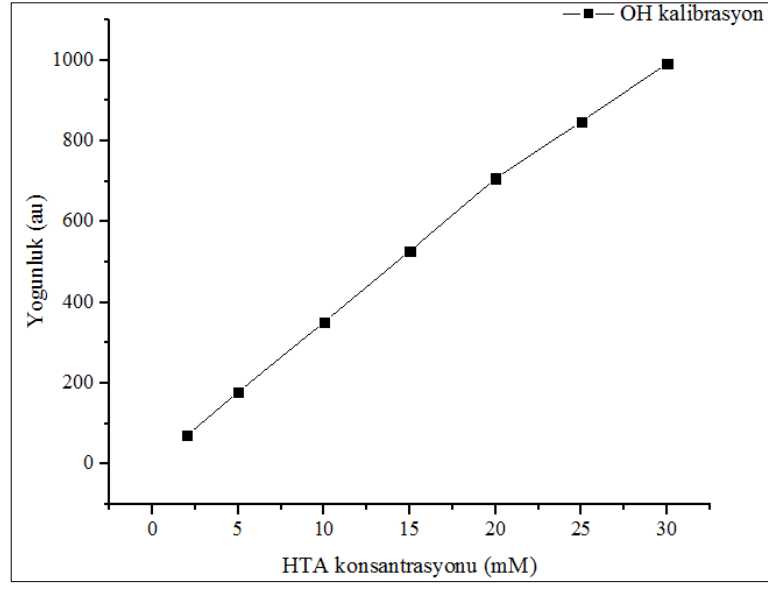
Şekil 4.5: *p*-katekol kalibrasyon eğrisi.

Hidrokinon kalibrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.6’da gösterildiği gibidir. Kalibrasyonun R^2 ’si 0,999 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.6: Hidrokinon kalibrasyon eğrisi.

- pH Hach marka multimetre ile takip edilmiştir.
- Hidrojen peroksit ve çözünmüş ozon konsantrasyonu: JUMO marka analizör ile H_2O_2 ve ozon konsantrasyonu izlenmiştir. Analog transmittere bağlanan H_2O_2 ve ozon probu amperometrik ölçüm mekanizmasına dayanır.
- Serbest Radikal Ölçümü: Ortamdaki serbest radikaller terafilik asit yakalama protokolü ile [42] spektrofotometrede ölçülmüştür. $OH\cdot$ radikalının ölçülmesi için HTA çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 4.7’de HTA kalibrasyon eğrisi bulunmaktadır. Kalibrasyonun R^2 ’si 0,999 olarak ölçülmüştür.

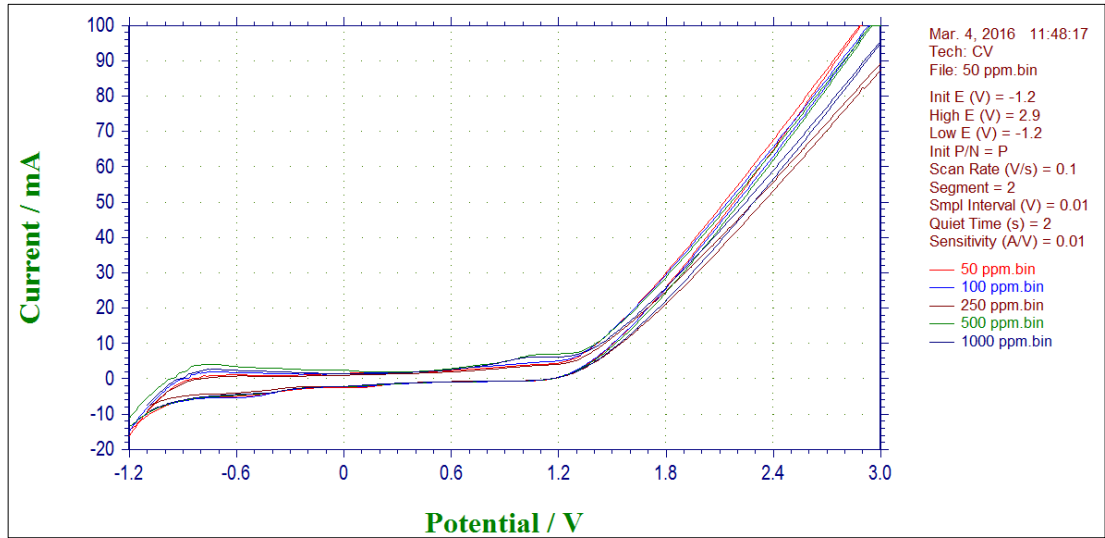


Şekil 4.7: OH• kalibrasyon eğrisi.

5. DENEYSEL BULGULAR

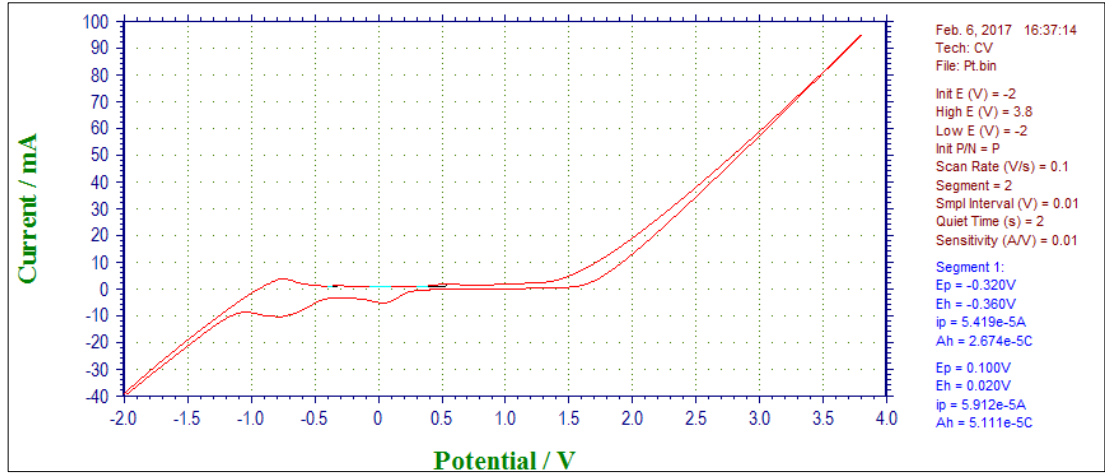
5.1. Siklik Voltomogram Çalışmaları

Farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında deneylerde kullanılan elektrotlar ile SV eğrileri alınmıştır (Bakınız Şekil 5.1).



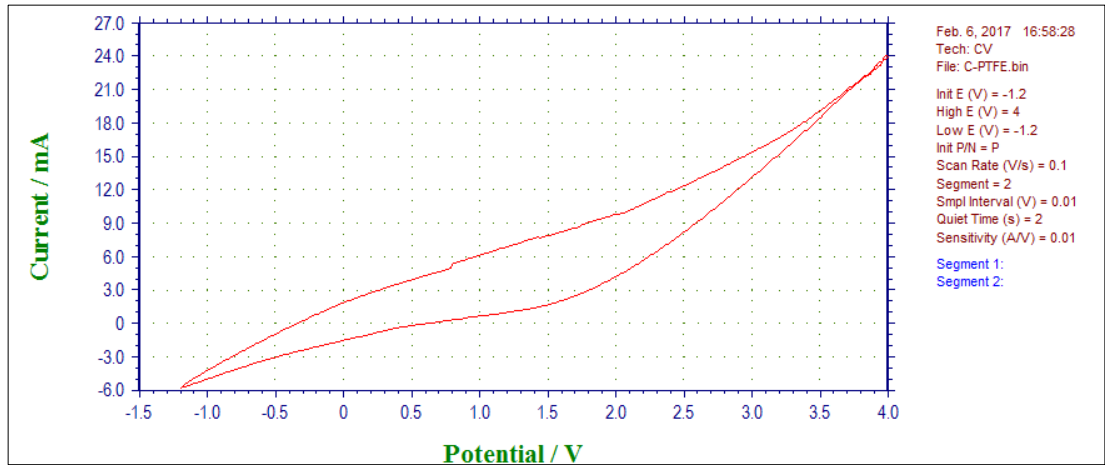
Şekil 5.1: Farklı konsantrasyonlardaki fenol çözeltisinin siklik voltamogram eğrisi.

Şekil 5.1'de görüldüğü üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan fenol çözeltisine uygulanan akımlar ile elde edilen elektriksel potansiyeller arasında kayda değer bir farklılık yoktur. 100 ppm ve 500 ppm fenol konsantrasyon eğrilerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2: Platin elektrotun siklik voltamogram eğrisi.

Şekil 5.2.'de -1,0 ve -0,5 volt aralığında görülen piklerden, katodik tarafta (akımın 0 olduğu çizginin üstünde kalan) kalan pik hidrojen desorpsiyonunu, anodik tarafta (akımın 0 olduğu çizginin altında kalan) görülen pik ise hidrojen adsorpsiyonunu ifade etmektedir. Elektriksel potansiyelin sıfıra yakın çıktığı diğer pik ise Pt oksit türlerinin indirgenmesini ifade etmektedir. Elektriksel potansiyelin 0,5 volt olarak görüldüğü bölgedeki katodik pik ise Pt oksidasyonunu ifade etmektedir.



Şekil 5.3: Karbon-PTFE elektrodun siklik voltamogram eğrisi.

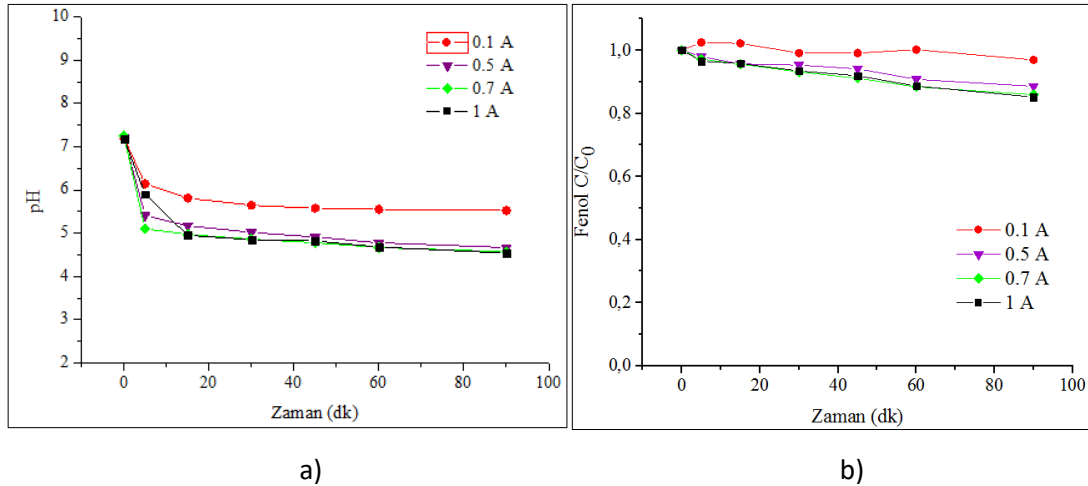
Karbon-PTFE katot CV'sinde görüldüğü gibi geniş bir oksidasyon akım piki elde edilmiştir. Düşük akımlarda elde edilen yüksek potansiyel ile Karbon-PTFE elektrot, geniş elektroaktif yüzeye sahiptir ve yüksek konsantrasyonda H_2O_2 üretimi için elverişlidir.

5.2. Elektrooksidasyon Prosesinde Akım Değişiminin Etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında EOX prosesi farklı akım uygulamaları altında yürütülmüş ve sonuçlar pH ve fenol giderim verimi olarak karşılaştırılmıştır.

Elektrooksidasyon (EOX) prosesi boyunca Şekil 5.4.a)'da görüldüğü gibi, çalışılan bütün akımlarda pH'da gözle görülür bir düşüş gözlenmiştir. pH'nın azalması, fenolün proses boyunca parçalandığını gösteren bir unsur olarak kabul edilebilecekken, fenol giderim sonuçlarında giderimin az olması, parçalanma sonucunda organik asitlerin oluşmasından ziyade, EOX prosesi süresince oluşan elektron alışverişinden dolayı çözeltinin asidik olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle, elektroliz sırasında hidronyum iyonunda artış olmaktadır. Akım arttıkça pH düşüşünde daha fazla fark gözlenmiştir. Şekil 5.4.a)'ya baktığımızda, 0,1 akımda, proses başında pH 7,5 iken prosesin sonunda pH 5,5 inerken, diğer yandan akım 0,5, 0,7 ve 1'in proses sonunda pH 4,5 civarına indiği görülmektedir.

Şekil 5.4.b)'de görüldüğü gibi, en yüksek akım olan 1 A elektrik akımı uygulamasının 90. dakikanın sonunda maksimum % 15 giderim gerçekleşmiştir. Akımın artışına bağlı fenol giderimi incelendiğinde, akım arttıkça giderimin bir miktar arttığı görülmüştür. pH sonuçları ile fenol giderim sonuçları paralellik göstermiştir.



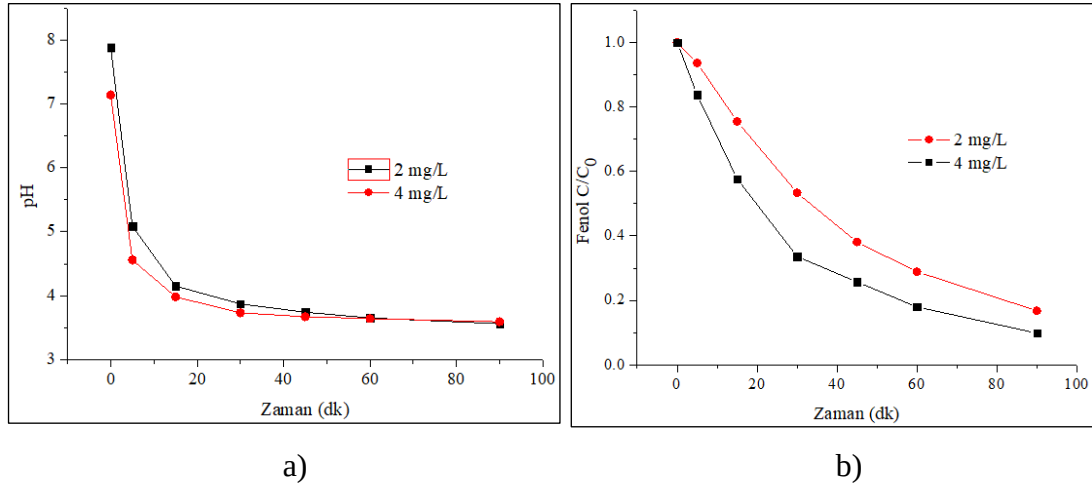
Şekil 5.4: a) Elektrooksidasyon prosesinde akımın pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi (0,05M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, başlangıç pH 7,5).

5.3. Ozonlama Prosesinde Ozon Dozunun Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında sadece ozonlama prosesleri süresinde ozon dozunun pH ve fenol giderimine etkisi araştırılmıştır.

Şekil 5.5.a)'da görüldüğü üzere, 2 mg/L ve 4 mg/L ozon dozlarında aynı miktarda pH düşüşü izlenmiştir. Başlangıç pH'sı 7,5 olan fenol, her iki doz uygulamasında ozonlama prosesinin 30. dakikasında pH 3,5'a düşmüştür ve proses süresi sonuna kadar çok fazla değişim olmamıştır. Sadece EOX prosesine nazaran pH'da düşüş ozonlama prosesleri sonucunda daha fazla gözlenmiştir. Buna dayanarak pH düşüşünün, fenolün parçalanması sonucunda organik asitlerin oluştuğunu ve arıtımın sonunda fenolün, CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalandığını söylenebilir.

Şekil 5.5.b)'ye bakıldığında ise, ozonlama prosesinde ozon dozu değişiminin fenol giderimine etkisi incelenmiştir. Proses süresinin sonunda 4 mg/L konsantrasyonda % 90 verim gerçekleşirken, 2 mg/L konsantrasyonda % 80 giderim olduğu görülmüştür. Ozon dozu artışının çok fazla bir etkiye sahip olmayıp sadece % 10'luk bir fark yarattığı, ancak 4 mg/L konsantrasyon trendinin daha hızlı fenol giderimini gerçekleştirdiği görülmektedir. Suda çözünmüş O₃ gazı konsantrasyonunun artması daha hızlı fenol indirgenmesi sağlar.



Şekil 5.5: a) Ozonlama prosesinde ozon dozunun pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi (0,05M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, başlangıç pH 7,5).

5.4. Elektrooksidasyon, Ozon ve Elektro-perokson Proseslerinin Oksidant Üretim Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Elektrooksidasyon, ozon ve elektro-perokson prosesleri boyunca; H_2O_2 , O_3 ve $OH\cdot$ radikal üretme kapasiteleri, gerçekleştirilen deneyler boyunca incelenmiştir. H_2O_2 ve O_3 konsantrasyonları 0,05 M Na_2SO_4 içerisinde gerçekleştirilirken, $OH\cdot$ radikal üretimi TA çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

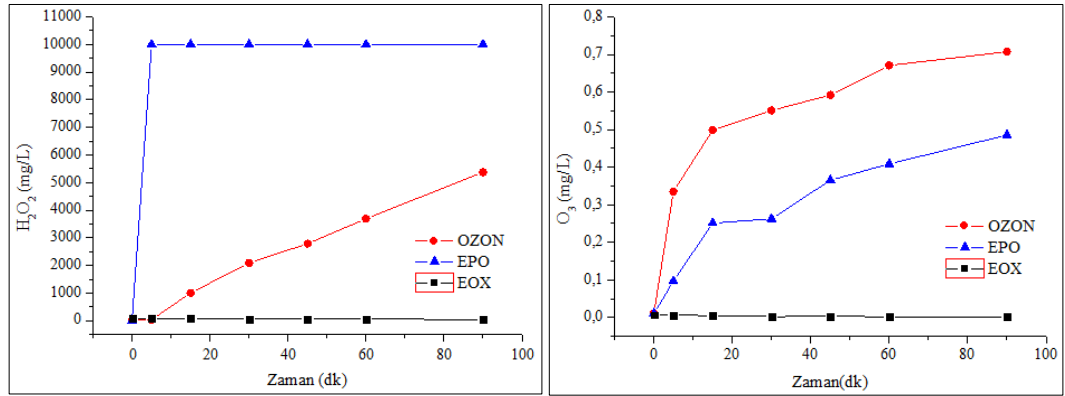
Birbiriyle paralel olan sonuçlara sahip olan, ozon ve HTA üretim konsantrasyon sonuçlarının yanı sıra, H_2O_2 üretimi açısından farklı bir trend elde edilmiştir.

Şekil 5.6.a)'da ozonlama prosesinde, 20. dakikada H_2O_2 konsantrasyonu 1000 mg/L mertebesine ulaşmış ve sonrasında lineer bir artış göstermiştir. Proses sonunda konsantrasyon 5000 mg/L seviyesine ulaşmıştır. E-perokson prosesinde ise, başlangıç konsantrasyonu 0 mg/L olan H_2O_2 konsantrasyonu, 5. dakikayla beraber 10000 mg/L konsantrasyona ulaşmış ve bu konsantrasyonda sabit kalmıştır. EOX prosesinde ise 90 dakikalık proses boyunca hiçbir değişiklik olmadığı ve H_2O_2 üretilmediği gözlenmiştir.

Şekil 5.6.b) incelendiğinde, tüm proseslerin reaksiyon süresi boyunca sucul ozon konsantrasyonu izlenmiştir. Ozonlama prosesinde suya geçen çözünmüş ozon miktarı 90. dakikada maksimum 0,7 mg/L mertebelerindedir. Ozon prosesinde, 15. dakikayla beraber, ozon dozu 0,4 mg/L mertebelerinde iken, 80. dakikadan sonra 0,7 mg/L konsantrasyonda bir miktar sabit kaldığı görülmüştür. E-perokson prosesi gözlemlendiğinde, proses sonunda, 0,5 mg/L konsantrasyona çok yakın olarak, yüksek miktarda ozon üretimi görülmüştür. Ozon ve E-perokson proseslerinde gözlenen ozon konsantrasyon farkına istinaden, EPO prosesinde ozonun başka reaksiyonlara girdiği ya da aşırı üretilen H_2O_2 'in ozonu inhibe ettiği düşünülmektedir. Diğer yandan, ozon prosesinde, EOX'ta hiçbir değişiklik olmamış ve proses boyunca 0 mg/L konsantrasyonda sabit kalmıştır.

Şekil 5.6.c)'de, HTA konsantrasyonu, $OH\cdot$ radikali üretimini ifade etmektedir. Görüldüğü gibi EOX prosesinde $OH\cdot$ radikali üretilmemiştir. Ozon ile E-perokson prosesinde ise benzer trendler görülmektedir ve ikisinde de 5. dakikaya kadar hızlı bir artış, sonrasında HTA konsantrasyonunda azalma görülmüştür. 30. dakikadan sonra ise üretim sona ermiştir.

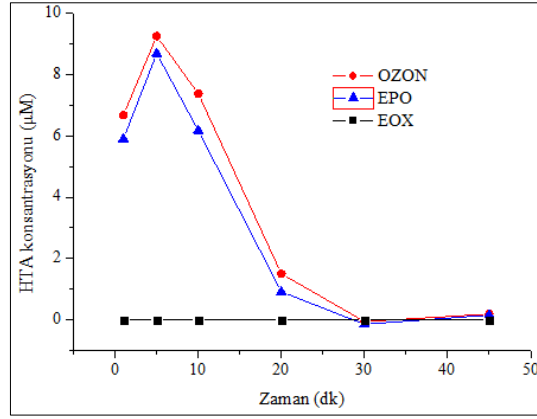
Beklendiği gibi, EOX prosesinde H_2O_2 üretilmemiştir. Bunun aksine, reaktöre O_2 ve O_3 gaz karışımı verildiğinde ve güç kaynağı açık iken yani E-perokson prosesinde H_2O_2 konsantrasyonu, prosesinde önemli ölçüde artmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu, 5 dakika içinde neredeyse 10 g/L değerine ulaşmıştır. Ayrıca, ozonlama prosesinde, H_2O_2 konsantrasyonunun zaman ile doğrusal artışı gözlemlenmiştir (Bkz Şekil 5.6.a). $OH\cdot$ radikali üretim grafiği de bu sonuçlar ile değerlendirildiğinde, yerinde üretilen H_2O_2 'nin, E-perokson ve ozonlama proseslerinin 5 dakikalık proses süresinde, O_3 ile reaksiyona girerek $OH\cdot$ radikali oluşturmak amacıyla harcadığını gösterir. Ek olarak, E-perokson prosesi için katottaki O_3 indirgemesi, $OH\cdot$ radikal oluşumunu sağlayabilmektedir (Denklem 5.1). E-perokson ve ozonlama proseslerinde, HTA konsantrasyonu, ilk 5 dakika artmış ve sonrasında H_2O_2 birikimi gözlemlendiğinde azalmaya başlamıştır. E-perokson prosesinde H_2O_2 üretim hızının, ozonlama prosesine göre büyük olması, aşırı H_2O_2 ve konjuge bazının, HO_2^- $OH\cdot$ radikali süpürücüsü olarak davranabildiklerini gösterir. Bu durum $OH\cdot$ radikali üretim hızını düşürür ve $OH\cdot$ radikalinin kendi kendine bozulmasına neden olur.



a)

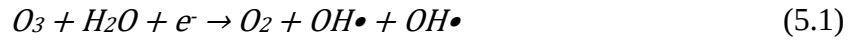
b)

Şekil 5.6: a) Elektrooksidasyon, ozon ve E-perokson proseslerin H_2O_2 üretimine etkisi, b) O_3 üretimine etkisi (0,05M Na_2SO_4 çözeltisi, 0,1 A akım, 4 mg/L ozon, başlangıç Na_2SO_4 pH 7,2), c) $OH\cdot$ üretimine etkisi (2mM TA, 0,1 A akım, 4 mg/L ozon, başlangıç TA pH 12,7).



c)

Şekil 5.6: Devam.



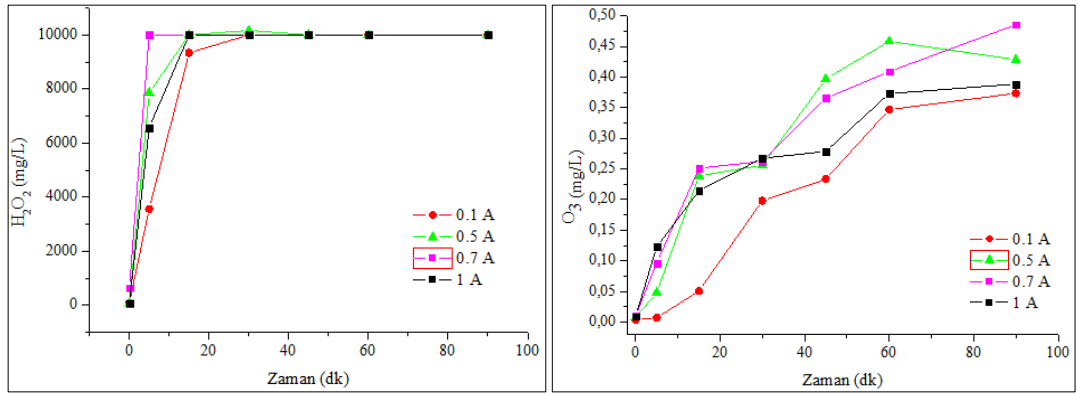
5.5. Elektro-perokson Prosesinde Akım Değişiminin Oksidant Üretim Kapasitesine Etkisi

E-perokson prosesinde, dört farklı akım çalışılmış olup, bu akımların gerçekleştirildiği deneylerde, çalışılan dört farklı akımın; H_2O_2 , O_3 ve OH radikali oksidantlarını üretme kapasiteleri incelenmiştir.

Şekil 5.7.a)'ya bakıldığında, E-perokson prosesi boyunca H_2O_2 konsantrasyonu izlendiğinde, 0,1 A akımda 10000 mg/L konsantrasyona 30. dakikada ulaşılmıştır fakat daha yüksek olan 0,7 A akımda, 10000 mg/L'ye 5. dakikada ulaşıldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, 30. dakikadan sonra bütün akımlarda en yüksek değer olan 10000 mg/L değerine ulaşıldığı ve proses sonuna kadar H_2O_2 konsantrasyonunun sabit kaldığı görülmüştür. 0,7 - 0,5 - 1 - 0,1 A akımlar sırasıyla çok fark olmamakla beraber, H_2O_2 üretim kapasitelerinde en yüksekten düşüğe doğru bir sıralama izlemektedir.

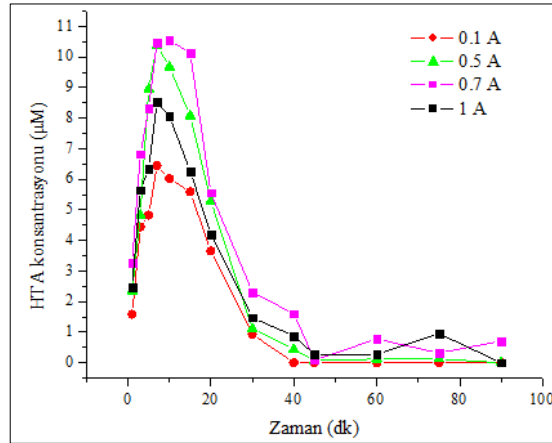
Şekil 5.7.b)'de, zamana karşı bütün akımlarda ozon dozunda belirli bir artış olduğu görülmüştür. En düşük olan akımda maksimum 0,36 mg/L O_3 konsantrasyonu elde edilirken, en fazla ozonun üretildiği 0,7 A akımda, proses süresi sonunda, 90. dakikada 0,48 mg/L ozon elde edilmiştir. Tüm akımlardaki ozon üretim miktarları birbirinden çok farklı olmamıştır. 0,5 A akımda proses sonunda 0,42 mg/L ozon üretilirken, 1 A akımda 0,38 mg/L ozon üretilmiştir.

Şekil 5.7.c) göz önüne alındığında, artan akımlarda $\text{OH}^\bullet$ radikali üretimine bakıldığında, bütün akımlarda düşük HTA konsantrasyonuyla başlayıp, genel olarak 10. dakikada en yüksek konsantrasyonlara ulaşmıştır. Sonrasında, tüm uygulanan akımlarda HTA konsantrasyonlarında benzer şekilde düşüş olduğunun görülmüştür. En yüksek HTA konsantrasyonu 0,7 A akıma ait olup, en düşük akım olan 0,1 ise en düşük HTA konsantrasyonuna sahiptir. Ozon ve HTA konsantrasyonlarında akımın artışına karşı lineer bir artış görülmemektedir. Düşük ve yüksek akımlarda daha düşük ozon ve daha düşük $\text{OH}^\bullet$ radikali elde edilmiştir. Grafiklerdeki trendlerin aynı olması, ozondan $\text{OH}^\bullet$ üretildiği için ozon ile $\text{OH}^\bullet$ radikalinin zincir kimyasal reaksiyonlarla birbirini takip etmesi sonucu oluştuğunu destekler niteliktedir.



a)

b)



c)

Şekil 5.7: a) Elektroperekson prosesinde akım değişiminin H_2O_2 üretimine etkisi, b) O_3 üretimine etkisi (0,05M Na_2SO_4 çözeltisi, 4 mg/L ozon, başlangıç Na_2SO_4 pH 7,2), c) $\text{OH}^\bullet$ radikali üretimine etkisi (2mM TA, 4 mg/L ozon, başlangıç TA pH 12,7).

5.6. Elektrooksidasyon, Ozon, Elektro-perokson ve Hidrojen peroksit Proseslerinin Fenol Giderimi Üzerindeki Etkisi

Elektrooksidasyon, Ozon ve E-perokson proseslerinin fenol giderimi üzerindeki etkisi deneyler süresince incelenmiştir. Ayrıca ticari hidrojen peroksidin fenol giderimi etkisi sonuçların daha sağlıklı değerlendirilmesi için yürütülmüştür. Deneyler boyunca her bir proses gerçekleşirken, belirlenen sürelerde pH değerleri ve fenol giderimi izlenmiştir.

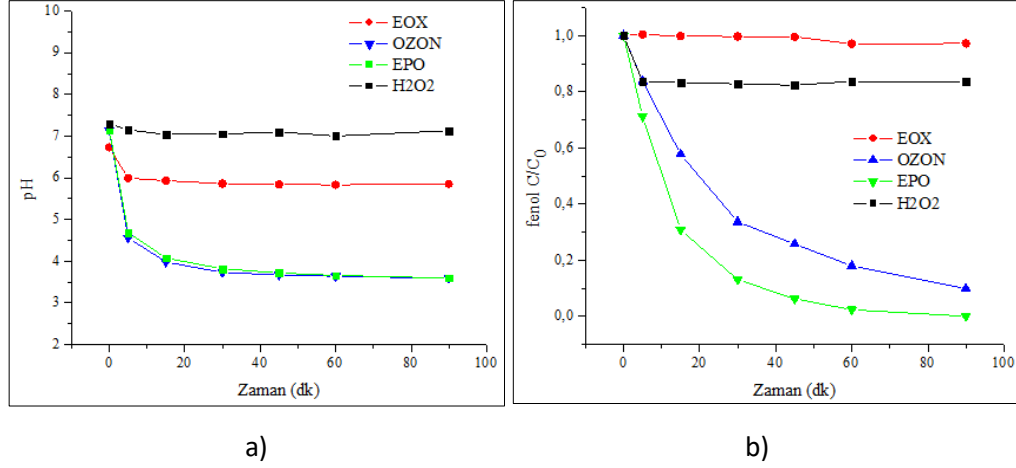
Şekil 5.8.a) ve 5.8.b) grafikleri birlikte incelendiğinde, E-perokson prosesi, en hızlı ve % 100 fenol gideren tek proses olmuş ve buna paralel olarak pH'ta da ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş, fenolün parçalanarak organik asitlerin meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 5.8.b)'de, EOX presesinde, maksimum %2'lik fenol giderimi olurken, H_2O_2 presesinde, 3. dakikayla beraber, % 22'lik bir arıtım gerçekleşmiş ve proses sonuna kadar bu şekilde giderim sabit kalmıştır.

Şekil 5.8.a)'ya bakıldığında, ozon ile E-perokson prosesleri benzer pH düşüş trendi gözlenmiştir ve proses sonunda iki prosesin de pH'ları 3,5 civarında olmuştur. En az pH değişimi, proses boyunca hemen hemen aynı başlangıç pH'sında doğrusal olarak kalan H_2O_2 presesinde gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra, EOX presesinde pH yaklaşık 6 değerine düşerek ufak bir değişiklik göstermiştir. Bunun sebebi olarak, E-perokson ve ozonlama proseslerinde, karboksilik asidin ürün olarak oluşması gösterilebilir. EOX presesinde, fenol indirgenemediğinden, asidik bir ürün oluşumundan söz edilemez.

Şekil 5.8.b) incelendiğinde, beklenildiği gibi, EOX presesinde fenol giderim oranı, H_2O_2 ve $OH\bullet$ radikali üretimi olmadığından, önemli ölçüde azdır. EOX sadece fenolün bir kısmını indirgeyebilmiştir. Bunun sebebi $OH\bullet$ radikali üretiminde sadece anot yüzeyinden gerçekleşen elektron transferinin fenol giderimini sağlamasıdır. Tersine, E-perokson presesinde, tamamıyla fenol giderimi gözlemlenmiştir. Ozonlama prosesi sonucunda ise kalan fenol konsantrasyonu 9,8 mg/L olduğundan, ozonlama presesinde de giderim oranı yüksektir. Ozonlama ve EOX proseslerinin birleşimi olan E-perokson prosesi, daha hızlı ve yüksek bir giderim oranı sağlamasının sebebi olarak, O_3 ve H_2O_2 bileşenlerinin sinerjik etkisi ve daha fazla üretilen H_2O_2 bileşeninin daha fazla kirletici giderimi gösterilebilir.

Ozonlama, EOX ve E-perokson proseslerinin hızlarını karşılaştırmak üzere kinetik çalışmaları yürütülmüştür. Sözü geçen prosesler, sağlıklı karşılaştırma için

aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Sıfırıncı, birinci ve ikinci derece reaksiyon hızına uygunluğunu araştırmak üzere hesaplamalar yapılmış ve en yüksek R^2 veren eşitlikler kabul edilmiştir. Bu değerlendirmeler Tablo 5.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.8: a) Proseslerin pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi (0,05M Na2SO4 çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, başlangıç pH 7,5, 20 mL H₂O₂-80 mL fenol, 4 mg/L ozon dozu, 0,1 A akım).

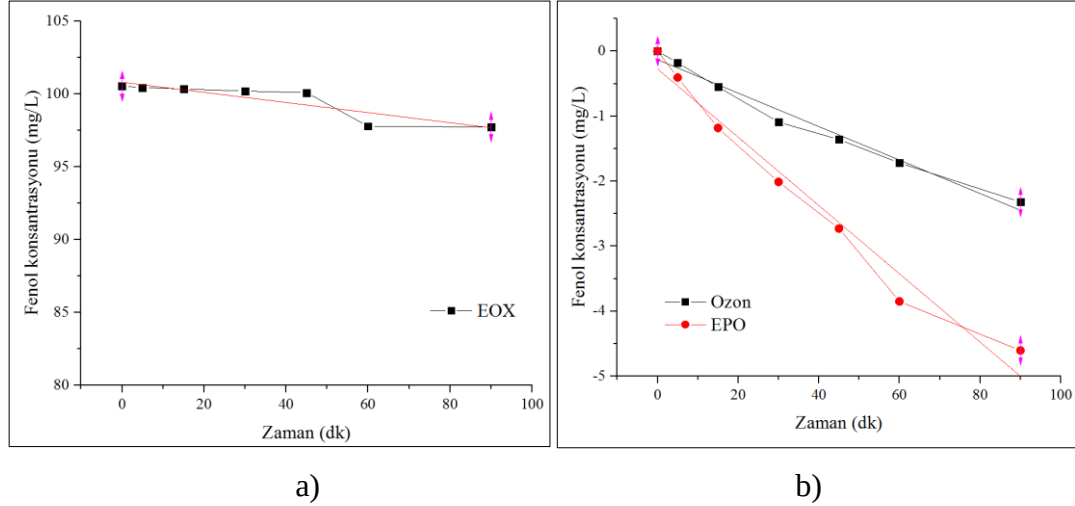
Tablo 5.1’de görüldüğü üzere, EOX prosesinde en yüksek R^2 sıfırıncı dereceden hıza aittir. Buna istinaden, reaksiyonun zamandan bağımsız gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.1: Ozonlama, EOX ve E-perokson prosesleri için kinetik değerlendirmesi.

	R^2			k
	0. derece	1.derece	2.derece	seçilen
OZON	0,8251	0,9807	0,9548	0,0258 dk ⁻¹
EOX	0,8004	0,8013	0,7996	0,0348 dk ⁻¹
EPO	0,7855	0,9941	0,8154	0,0617 dk ⁻¹

Seçilen hız sabitine uygun grafik incelendiğinde ise (bakınız 5.9a), zamanın artmasıyla fenol gideriminde çok fazla bir değişiklik yaşanmadığı görülmektedir. Bu grafiğe ait eğimin k değeri, 0,0348 olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan, ozon ve E-perokson prosesleri 1. Dereceden reaksiyon kinetiğine fit etmiştir. Uygun bulunan R^2 değerleri sırasıyla 0,9807 ve 0,9941 olarak elde edilmiştir. E-perokson prosesi en yüksek giderime sahip olmanın yanı sıra en hızlı gerçekleşen proses olmuştur (bakınız Şekil 5.9.b) E-perokson prosesinde k değeri 0,0617 olarak elde edilmiştir.

Şekil 5.9.c)'de, kinetik tablosu sonuçlarının, proseslere göre grafiğe uyarlanmış şekli gösterilmiştir. EPO ozona ve EOX prosesine göre daha hızlı ve tamamen giderimi gerçekleştiren proses olmuştur.



Şekil 5.9: c) EOX prosesi 0. dereceden kinetik grafiği, d) Ozon ve E-perokson proseslerinin 1. dereceden kinetik grafiği (0,05M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, başlangıç pH 7,5, ozon dozu 4 mg/L, 0,1 A akım).

5.7. Elektro-perokson Prosesinde Akım Değişiminin Fenol Giderimi Üzerindeki Etkisi

Dört farklı akımda, aynı konsantrasyondaki (100 mg/L) fenolün giderimini değerlendirmek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca, fenol giderim konsantrasyonunun sonucu dışında, pH, KOİ ve genel akım verimi gibi parametrelere de bakılarak, sonuçların tutarlılığı incelenmiştir.

Şekil 5.10.a)'ya bakıldığında, fenolün giderimi için farklı dört akım uygulanmasında pH değişimleri incelenmiştir. pH değişiminde akım değişiminin çok etkili olmadığı görülmektedir. 0,1 A akım, diğer pH değerleri arasında çok fark olmamakla birlikte en az pH düşüş trendine sahiptir. 0,7 A akım, 7,5 başlangıç pH ile başlayıp 90. dakikanın sonunda 3,36 pH değeriyle diğer üç pH'tan daha fazla bir pH düşüşüne sahiptir.

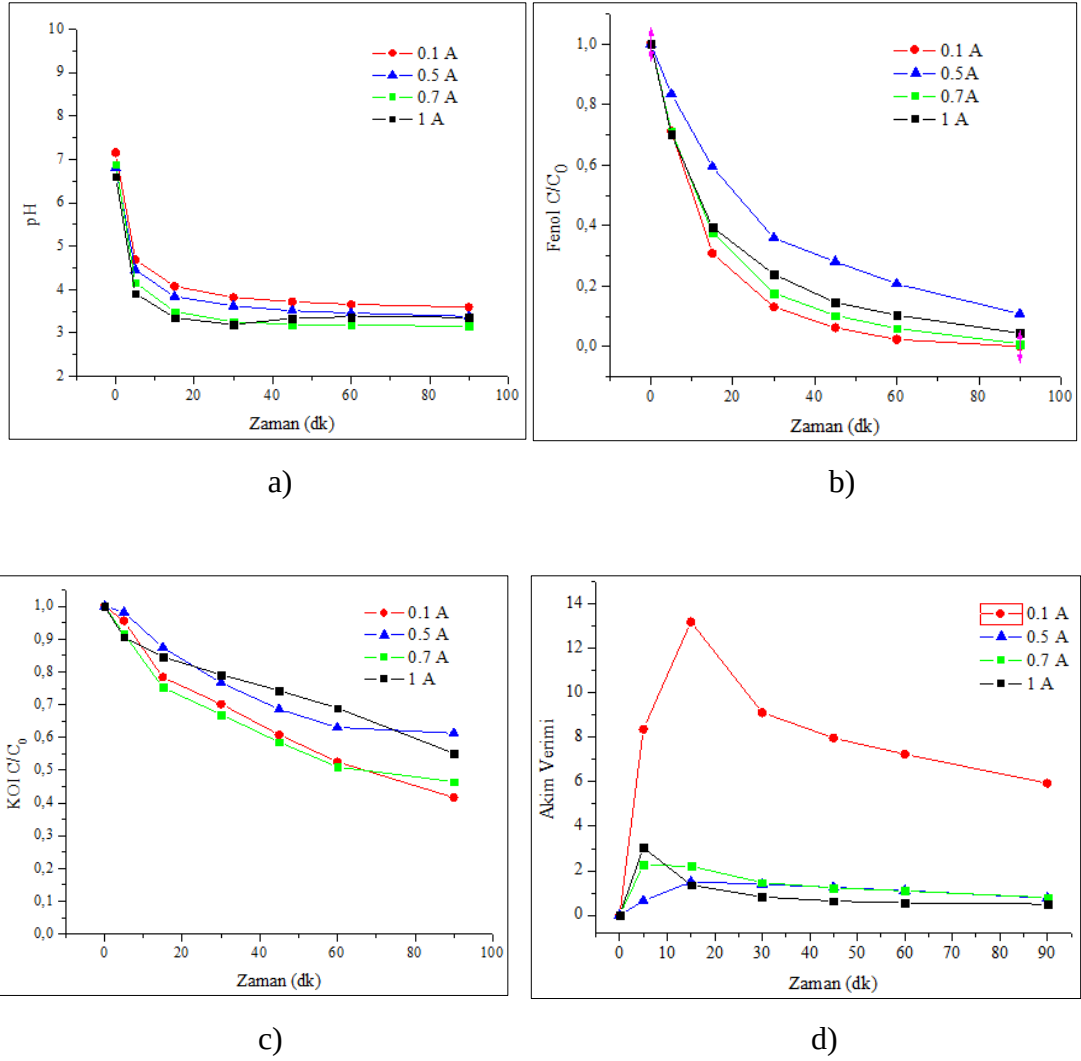
Şekil 5.10.b)'de ise, 0,7 A akım 90. dakikada % 99 artımla fenol gideriminde verimli olan ikinci proses olmuştur. En düşük akım uygulaması olan 0,1 A akım, fenol gideriminde % 100 parçalanmayı 90. dakikada sağlamıştır. En az verim % 84 fenol

giderimi ile 0,5 A akımına aittir. Burada da farklı akımlardaki fenol giderimlerinde fazla fark görülmemiştir ve birbirine benzer trendler elde edilmiştir.

Şekil 5.10.c) göz önüne alındığında, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) sonuçları, fenol giderim sonuçlarıyla benzerdir. 0,1 A akımda % 40'a yakın giderim gerçekleşirken, 1 A akımda ise % 55 giderim ile en az giderim gerçekleşmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında fenol gideriminde olduğu gibi çok fazla verim farkı olmadığı, benzer trendlerin elde edildiği kaydedilmiştir. Bununla beraber, 0,7 A akım % 50 KOİ giderim ile en iyi sonuç alınan ikinci proses olmuştur.

Şekil 5.10.d)'de görüldüğü gibi 1. dakikayla beraber en yüksek akım verimi 0,1 A akım uygulamasıyla elde edilmiştir. Diğer uygulanan akımlardan 0,5, 0,7 ve 1 A akım sonuçları birbirine çok yakın olmuştur. Diğer yandan, 5. dakikadan sonra genel akım veriminde kayda değer bir değişim gerçekleşmemiştir. Bu sebeple, bundan sonraki çalışmalarda 0,1 A elektrik akımı uygulanmıştır.

E-perokson prosesinde uygulanan akım çok önemli bir parametredir. Uygulanan akımdaki artış, çözeltide yeterli sulu O_3 bulunması halinde, daha çok $OH\cdot$ radikali sağlayabilir. Uygulanan akımın etkisi Şekil 5.10.a)'da görüldüğü üzere en düşük uygulanan akım değeri (0,1 A) tamamıyla fenol giderimini sağlayabilir. Uygulanan akım 0,5 A değerine arttırıldığında, fenol giderim oranı yaklaşık % 85 olmuştur. Bir sonraki aşamada uygulanan akım 0,7 A değerine arttırıldığında, fenol giderim hızını arttırmıştır. Uygulanan en yüksek akım değeri (1 A) ile 0,1 A ve 0,7 A akımlar karşılaştırıldığında, fenol giderim hızında ufak bir azalma görülmüştür (Şekil 5.10.a). En önemli nokta, kritik uygulanan akım değerini belirlemektir. O_3 maddesinin çözünürlüğü düşük olduğundan, uygulanan akım değeri kritik değeri aştığında $OH\cdot$ radikal üretim hızı O_3 maddesinin gaz fazından sıvı faza transfer hızı ile sınırlı olur. Ek olarak, uygulanan akım değeri arttıkça, katot yüzeyindeki hidrojen gazı oluşumu artar ve hidrojen gazları elektrot yüzeyini kaplayarak transfer yüzeyini azaltır ve bu olgu H_2O_2 ve $OH\cdot$ radikali oluşumunu düşürebilir. Çalışmalarda, kritik uygulanan akım değeri 0,1 A'dır. Bu değer, akım verimliliklerini gösteren Şekil 5.10.c) grafiğinden okunabilir. 0,1 A en yüksek akım verimliliğini sağlamıştır. Akım verimliliği, proses başlangıcında uygulanan akım 0,1 A değerindeyken daha yüksektir. Sonrasında, hidrojen gazı baloncukları elektrot transfer yüzey alanını sınırladığından, akım verimliliği düşmeye başlamıştır.

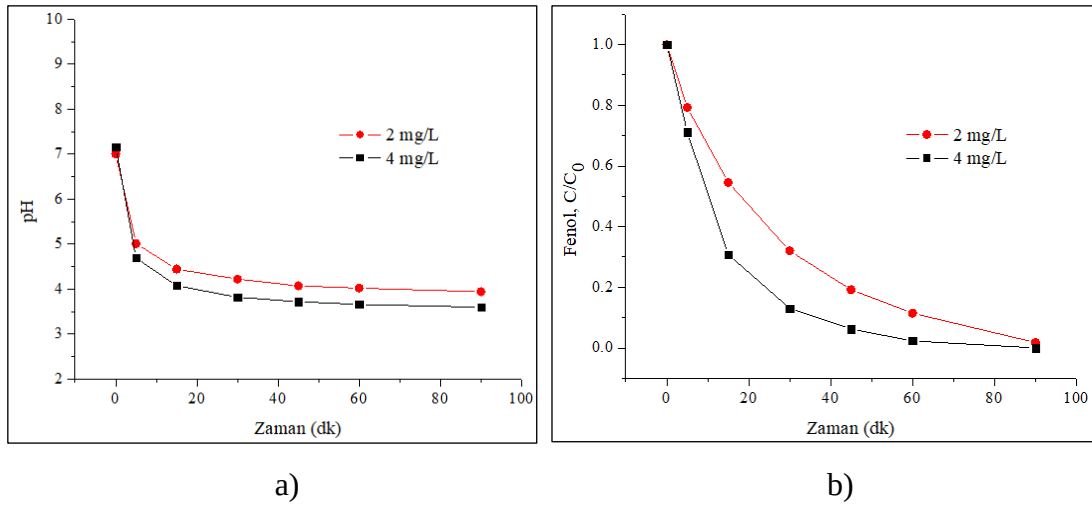


Şekil 5.10: a) E-perokson prosesinde akım değişiminin pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi, c) KOİ giderimine etkisi, d) Akım verimine etkisi (0,05M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, başlangıç pH 7,5, ozon dozu 4 mg/L).

5.8. Elektro-perokson Prosesinde Ozon Dozu Değişiminin Fenol Giderimine Etkisi

İki farklı konsantrasyonda ozon dozlarının, fenolün arıtımında etkisinin olup olmadığını ve bunun sonucunda çözeltinin pH'sına etkisini anlamak için deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçların yer aldığı pH ve fenol giderim grafiklerinde, paralel ivmelere sahip, tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Fenol giderim grafiğindeki düşüşü gösteren trendin, pH sonucunda da benzer olması, giderimin gerçekleştiği ve bunun sonucunda da ortamda giderimin bir göstergesi olan, organik asitlerin ve CO₂ ile H₂O'nun varlığının çözeltide bulunmasıyla açıklanabilir.

Şekil 5.11.a)'da görüldüğü üzere, yüksek ozon dozunda pH değişimi bir miktar daha fazla olmuştur. Şekil 5.10.b)'de, 4 mg/L ozon dozu uygulandığında, 15. dakikayla beraber fenol gideriminde ciddi bir artış elde edilmiş olup, proses sonunda fenolün tamamı giderilmiştir. Buna paralel olarak 2 mg/L ozon dozu da proses sonunda tamamen fenolü arıtmasına rağmen proses daha yavaş bir hızda gerçekleşmiştir. O₃ konsantrasyonunun gaz fazında artması, gaz fazından sıvı faza geçen O₃ kütle transferini artırır [29]. O₃ kütle transferinin artması sayesinde OH• radikali daha hızlı bir şekilde üretilir. O₃ gaz konsantrasyonunun çözeltideki artışı, diğer bir deyişle sulu O₃ konsantrasyonunun artması, E-perokson prosesinde fenol indirgenme hızını arttırabilir.



Şekil 5.11: a) E-perokson prosesinde, ozon dozunun pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi (0,05M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, 0,1 A akım, başlangıç pH 7,5).

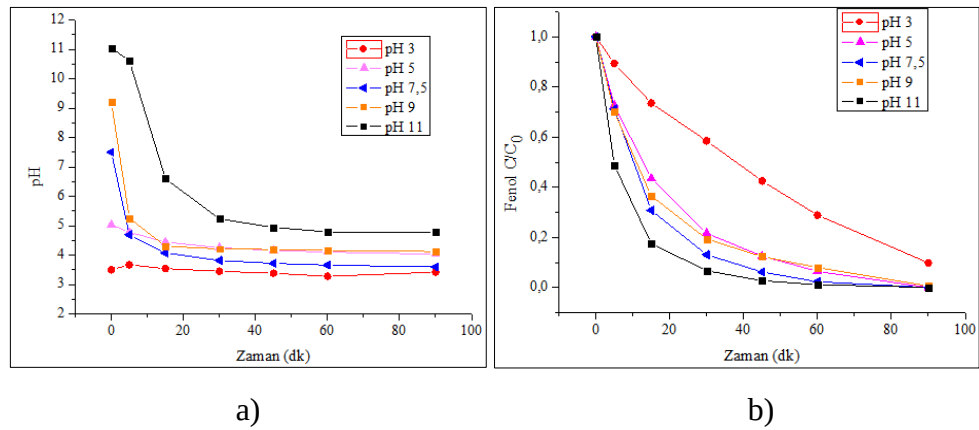
5.9. Elektro-perokson Prosesinde pH Değişiminin Fenol Giderimine Etkisi

E-perokson prosesinde, farklı çözelti başlangıç pH'larının fenol giderimine etkisi araştırılmıştır. Proses boyunca hem pH hem de fenol giderimi 90 dakika boyunca izlenmiştir. Başlangıç pH değeri, elektrokimyasal proseslerdeki giderim verimliliğini etkileyeceği düşünülmektedir. Bu çalışmada, fenol çözeltisinin başlangıç pH değerleri 3, 5, 9, 11 ve fenol doğal pH 7,5 olarak çalışılmıştır.

Şekil 5.12.a)'da görüldüğü gibi, pH 11'de pH değişimi en fazla olmuştur ve fenol gideriminde de en hızlı kinetiğe sahip olarak arıtım ilk önce bu proseste

gerçekleşmiştir (Bkz Şekil 5.12.b). Çözelti pH'sının 5 ve 9 olduğu deney şartlarında, son pH 4,4 olarak tespit edilmiştir ve benzer şekilde fenol gideriminde de benzer trendde giderim elde edilmiştir. Doğal pH olarak kabul ettiğimiz 7,5 fenol başlangıç pH'sı ise, pH 5 ve pH 9'dan biraz daha az bir düşüşle prosesin sonunda pH 3,59'u görmüştür. Bu sonuçla beraber 1 A akımdan sonra en hızlı % 100 giderim sağlayan 2. akım olduğu görülmüştür (Bkz Şekil 5.12.b). pH 3'te fazla pH değişimi yaşanmazken, fenol gideriminde % 100 arıtımın olmadığı tek prosestir. Başlangıç pH 3 olan proses sonuna kadar lineer bir düşüşe sahip olduğu ve proses sonunda % 90 fenol giderimini gerçekleştirdiği görülmektedir. Diğer pH değerlerinde yürütülen fenol giderim çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerde fenol piki tespit edilememiş, yani % 100 giderim sağlanmıştır.

Şekil 5.12.b) sonuçlarına göre, çözelti pH değerinin artması, fenol indirgenme hızını arttırmaktadır. Ancak, fenol indirgenmesi, E-perokson prosesi pH 5, 9 ve 11 ile başlatıldığında proses zamanı sonunda benzerdir. Bilindiği gibi, çözelti pH değerinin artırılması, ozonlama prosesi boyunca, O_3 ve $OH^\bullet$ (Denklem 5.3) maddelerinin tepkimeye girerek, tekrar O_3 ile tepkimeye girebilen ve $OH^\bullet$ radikali oluşturan (Denklem 5.4) HO_2^- oluşturmaları sebebiyle kirlenici indirgenmesini artırır [29]. Sonuçlar, alkaline başlangıç pH değerlerinin, daha yüksek verimli fenol giderimi sağladığını göstermiştir.



Şekil 5.12: a) E-perokson prosesinde başlangıç pH değerinin pH değişimine etkisi, b) Fenol giderimine etkisi (0,05M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde 100 mg/L fenol, 4 mg/L ozon, 0,1 A akım).

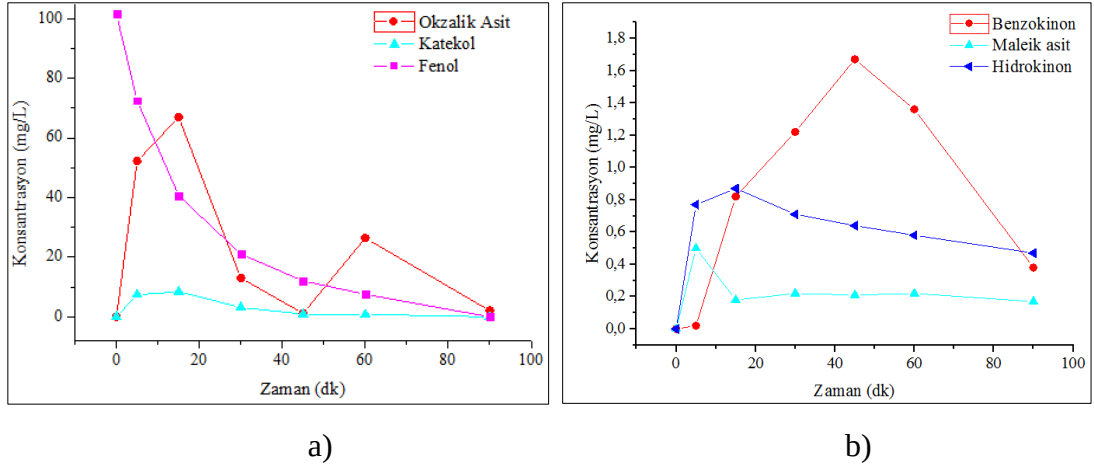




5.10. Elektro-perokson Prosesi ile Fenol Giderim Mekanizması

Fenolün E-perokson prosesindeki arıtımı üzerinde farklı parametrelerin değişimin etkisi incelendikten sonra belirlenen en uygun şartlarda (4 mg/L ozon dozu, 7,5 pH) deneyler tekrarlanarak oluşması muhtemel yan ürünler izlenmiştir. Fenolün parçalanma yan ürünleri tespiti HPLC ile yapılmıştır ve sonuçlar, aşağıdaki şekillerde gösterildiği gibidir.

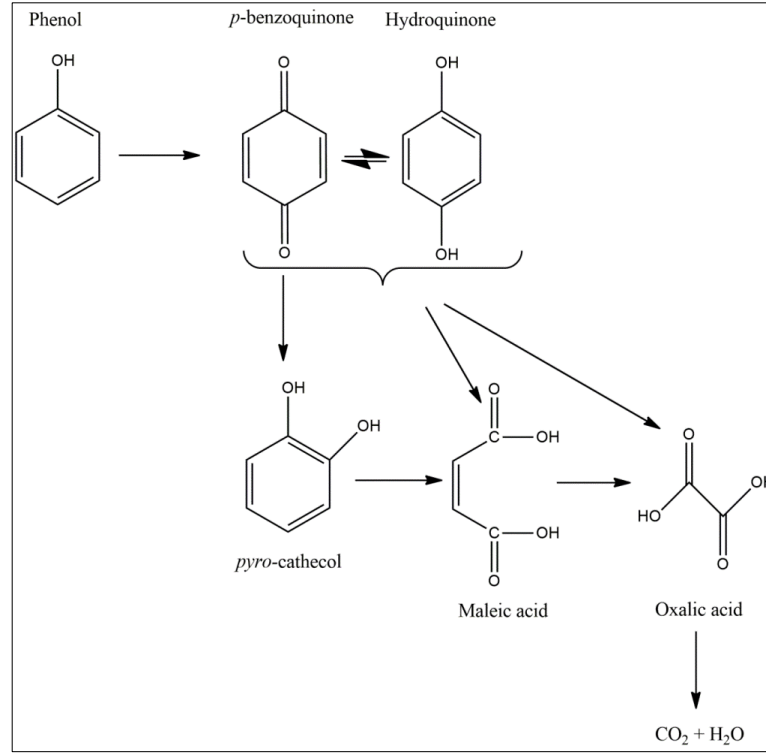
Şekil 5.13.a) ve Şekil 5.13.b) bir arada, yan ürünler incelendiğinde, fenolün parçalanmasıyla beraber oluşan ve oldukça toksik olan benzokinon konsantrasyonunda reaksiyonun 3. dakikasından itibaren artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra en düşük konsantrasyonla *p*-katekol, çok fazla bir artış göstermemekle beraber, 15. dakikada 7,42 mg/L konsantrasyona çıkmış olup, 45. dakikada tamamen giderilmiştir. En düşük konsantrasyon miktarları maleik aside aittir. Hidrokinon ve benzokinonun da konsantrasyonları zamanla çok fazla artmamakla beraber, 5. dakika itibariyle konsantrasyon miktarları artmış ve sonrasında azalmış olup, 90. dakikanın sonunda HPLC’de pikler tespit edilmemiştir. Proses sonunda teşhis edilen aromatik bileşenlerde 1,4-benzokinon konsantrasyonu 0,38 mg/L ve hidrokinon konsantrasyonu 0,42 mg/L olarak proses sonunda elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda *p*-katekol teşhis edilmemiştir. Maleik asit üretimi 5. dakikada gözlemlenmiştir (0,5 mg/L) daha sonra azalma başlamıştır. Bununla birlikte, konsantrasyon 0,17-0,22 mg/L aralığında neredeyse sabit kalmıştır. Okzalik asit konsantrasyonu 20. dakikaya kadar 65 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Sonrasında, konsantrasyon azalmaya başlamıştır ve okzalik asit konsantrasyonu 23 mg/L olarak ölçülmüştür. Okzalik asit konsantrasyonu 90 dakikalık proses sonunda 2,04 mg/L değerine düşmüştür.



Şekil 5.13: E-perokson prosesi boyunca a) Fenol giderimi ve okzalik asit, p-katekol oluşumu b) Benzokinon, maleik asit, hidrokinon oluşumu.

Tüm bu analizler sonucu elde edilen bilgiye göre E-perokson prosesinde fenol giderimi için önerilen yol Şekil 5.14’de bulunmaktadır.

E-perokson prosesiyle fenolün gideriminde ilk adımda fenolün parçalanarak, 1,4-benzokinon ve hidrokinona dönüştüğü görülmektedir. Bu yapılar kendileri arasında oluşturduğu çift yönlü reaksiyon yanı sıra, *p*-katekol, maleik ve oksalik asite direk olarak dönüşebilmektedir. Şekil 5.14’den hatırlanacağı gibi 1,4-benzokinon ve hidrokinon zamana karşı artış gösterip reaksiyon sonunda tüketilmişlerdir. Aromatik yapıdaki *p*-katekol reaksiyon başlarında oluşmuş ve çok geçmeden parçalanmıştır. 2 karboksil gruba sahip maleik asidin oluşumunda hem *p*-katekolün hem de hidrokinonun görev yaptığı düşünülmektedir. Fenol bozunumunun ana ürünü olan 1,4-benzokinon, bir OH• radikalının müdahalesiyle ve halka parçalanmasıyla, okzalik asit olan alifatik karboksilik asitlerin oluşmasına sebep olmuştur. Ayrıca, maleik ve okzalik asit, E-perokson prosesi ile zararsız CO₂'ye ve suya dönüştürülmüştür. Parçalanmayla beraber oluşan bileşiklerin tamamı, prosesin sonunda kaybolmuştur.



Şekil 5.14: E-perokson proses ile fenolün parçalanma mekanizması.

5.11. Ozonlama, Elektrooksidasyon ve E-perokson prosesleri için maliyet çalışması

Her 3 prosesin maliyetleri karşılaştırmalı olarak verilecektir. Maliyet çalışması TF giderimi ile beraber akım verimi göz önüne alınarak gerçekleştirilecektir. Elektrooksidasyon prosesinde genel akım verimi (GCE), TF değerlerinin belirlenmesiyle aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanacaktır;

$$GCE = \frac{(TF_0 - TF_t)FV}{It8} \quad (5.5)$$

Denklem 5.5’de;

- TF₀ ve TF_t sırasıyla başlangıç ve t zamanındaki toplam fenol konsantrasyonunu (mg/L),
- F Faraday sabiti (96485 C mol⁻¹),
- V hücre voltajı (volt),
- I uygulanan akım (amper)
- t işletme süresini göstermektedir.

Spesifik enerji tüketimi (SET, kWsa/g giderilen fenol) ise ozon ve elektro-perokson deneylerinde aşağıdaki formülle hesaplanacak ve maliyet hesaplamalarında kullanılacaktır;

$$SET_{EOX} = \frac{U l t}{(TF0 - TFt)V} \quad (5.6)$$

$$SET_{O_3} = \frac{rC_{O_3}}{(TF0 - TFt)V} \quad (5.7)$$

$$SET_{EPO} = \frac{U l t + rC_{O_3}}{(TF0 - TFt)V} \quad (5.8)$$

$$C_{O_3} = Qg \int_0^t ([O_3]_{giriş}) dt \quad (5.9)$$

Denklem 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9'da;

- U ortalama hücre voltajı (V),
- I uygulanan akım (A),
- t arıtım zamanı (s),
- V arıtılacak atık suyun hacmi (L)'ni,
- r ozon üretimi için gerekli enerji ihtiyacını [15 kWsa/g O₃ olarak kabul edilecektir [37]],
- C_{O₃} tüketilen ozon miktarını (g),
- Qg gaz akış hızını (L/dk),
- O₃ giriş konsantrasyon olarak giriş ozon gazını (mg/L) ifade etmektedir.

Buna göre, Denklem 5.6 baz alınarak EOX prosesinde enerji tüketimi hesaplanacak olursa;

$$SET_{EOX} = \frac{3,88V \times 0,1A \times 1,5sa}{\frac{(100,55 - 97,74)mg}{L} \times 2L} = 0,1035 \frac{kWsa}{g} \quad (5.10)$$

Denklem 5.9'e göre, tüketilen ozon miktarı hesaplanacak olursa;

$$C_{O_3} = 60 \frac{L}{sa} \times 4 \frac{mg}{L} \times 1,5 sa = 4,82 g \quad (5.11)$$

Denklem 5.7'e göre, ozonlama prosesinde enerji tüketimi hesaplanacak olursa;

$$SET_{O_3} = \frac{15 \frac{kWsa}{kg} \times 4,82 g}{\frac{(100,32 - 21,64)mg}{L} \times 2L} = 0,459 \frac{kWsa}{g} \quad (5.12)$$

Denklem 5.8'e göre, ozonlama prosesinde enerji tüketimi hesaplanacak olursa;

$$\begin{aligned} SET_{EPO} &= \frac{(3,73V \times 0,1A \times 1,5sa) + (15 \frac{kWsa}{kg} \times 4,82 g)}{\frac{(99,92 - 0)mg}{L} \times 2L} \\ &= 0,00316 \frac{kWsa}{g} \end{aligned} \quad (5.13)$$

SET hesaplamalarına göre, giderilen fenol başına harcanan enerji miktarları karşılaştırıldığında en düşük maliyete sahip proses, EPO prosesi olmuştur. Giderilen 1 gram fenol için harcanan enerji 0,00316 Kw saattir. Diğer yandan, EOX prosesi için bu değer 0,1035 kWsa/g olmuştur. EOX prosesinde hem fenol giderimi düşük, hem de EPO prosesinden daha maliyetlidir. Ozonlama prosesinde ise nispeten yüksek giderim verimi elde edilse de 0,459 kWsa/g olan SET oldukça yüksektir. Sonuç olarak, oldukça maliyetli ozonlama prosesi içerisine anot ve katot yerleştirilerek EOX prosesiyle desteklenmesi sonucunda elde edilen EPO prosesi hem giderim hem maliyet açısından oldukça avantaj sağlamıştır.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Ozonun yüksek oksitleyici bir oksidant olmasından dolayı atık su arıtımında yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bu özelliğine rağmen ozonlama prosesi sonucunda ortamda, dirençli oksidasyon yan ürünleri oluşumu gözlenebilmektedir. Bu nedenle, araştırmalar sonucunda ozonlama prosesinin, tek başına TOK gideriminin yeterli olmadığı görülmüştür. TOK gideriminde başarıya ulaşmak için ozon; UV, ultrason, H_2O_2 ve elektrokimyasal proseslerle beraber kullanılmıştır. Bu sistemler sayesinde ozonun hidroksil radikallerine dönüşümü artmıştır. $OH\cdot$ radikali güçlü bir oksidanttır ve organikleri oksitlemesi ozona göre daha hızlıdır. Sonuç olarak ozonun diğer sistemlerle birlikte kullanılması, kirleticilerin giderimini hızlandırır.

O_3 -elektroliz prosesi, organik ve inorganik kirleticileri gidermede yüksek bir potansiyele sahip olmasına rağmen, oksijenin ozon gazına dönüşümü sağlayan ozon jeneratörünün yetersizliği ciddi bir problem oluşturmaktadır. Ozon jeneratörü oksijenden, çok düşük miktarda ozon üretmektedir. Bunun sonucunda, çok yüksek miktarda oksijen israfı ve enerji tüketim israfı söz konusudur. Yeni bir sistem olan E-perokson, $OH\cdot$ radikali ve türevlerini oluşturması ve ozon gazı ile reaksiyona girebilen H_2O_2 üretimi için O_2 gazının verimli kullanılmasını sağlamaktadır.

Bu tezde, fenolün giderimi için yeni bir sistem olan E-perokson prosesi çalışılmıştır. E-perokson prosesi, umut verici yeni bir ozon temelli ileri oksidasyon prosesi olarak, optimum deney koşullarında (2 mg/L ozon dozu, pH 7,5, 0,1 A akım) fenolün tamamen giderimini gerçekleştirmiştir. E-perokson prosesi, gaz fazındaki O_3 'ün, sıvı faza aktarımını başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Böylece, tek başına E-perokson prosesi, fenolün arıtımını hızlandırıp, bireysel olarak gerçekleştirilen ozonlama ve EOX proseslerine kıyasla reaksiyon süresini azaltmıştır. Üretilen fenolün hidroksilasyonu, 1,4-benzokinon, *p*-katekol ve hidrokinonu ana yan ürünler olarak üretmiştir. Düşük konsantrasyonlarda maleik asit oluşumu elde edilirken, okzalik asit ise başlangıçta baskın olarak oluşmuştur. Fenolün giderimi gerçekleşirken elde edilen yan ürünler, E-perokson prosesi sonunda tamamen giderilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Avcu F., (2010), “Atık Sulardaki Fenolün Elektrooksidasyon ile Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi , Çukurova Üniversitesi.
- [2] Saka G., (2007), “Biyoteknolojik Olarak Fenollerin Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [3] Massa A., Hernández S., Lamberti A., Galletti C., Russo N., Fino D., (2017), “Electro-oxidation of phenol over electrodeposited MnOx nanostructures and the role of a TiO2 nanotubes interlayer”, Applied Catalysis B: Environmental, 203, 270-281.
- [4] Şahin O., (2009), “Fenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Metot ile Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [5] Schmidt R. J., (2005), ”Industrial catalytic processes—phenol production”, Applied Catalysis A: General, 280 (1), 89-103.
- [6] Gümüş D., (2007), “Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Fenol ve 4-klorofenol Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- [7] Puhakka J. A., Järvinen K., (1992), “Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents”, Water Research, 26 (6), 765-770.
- [8] Barın A. Y., (2006), “Fenolün Sulu Ortamlardan Koagülasyon Yöntemi ile Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi
- [9] Altıkat A., (2012), “Fenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi Ve Toksikite Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi
- [10] Golbaz S., Jafari A. J., Rafiee M., Kalantary R. R., (2014), “Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory”, The Chemical Engineering Journal, 253, 251-257.
- [11] Kavitha V., Palanivelu K., (2004), “The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol”, Chemosphere, 55 (9), 1235-1243.
- [12] Sharp E. L., Parsons S. A., Jefferson B., (2006), “Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment”, Science of The Total Environment, 363 (1–3), 183-194.

- [13] Ríos G., Pazos C., Coca J., (1998), “Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138 (2–3), 383-389.
- [14] Gattrell M., Kirk D., (1990), “The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68 (6), 997-1003.
- [15] Babuponnusami A., Muthukumar K., (2012), “Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron”, *Separation and Purification Technology*, 98, 130-135.
- [16] Canizares P., Martinez F., Garcia-Gomez J., Saez C., Rodrigo M., (2002), “Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (11), 1241-1246.
- [17] Zazouli M. A., Taghavi M., (2012), “Phenol removal from aqueous solutions by electrocoagulation technology using iron electrodes: Effect of some variables”, *Journal of Water Resource and Protection*, 4 (11), 980-983.
- [18] Borges F., Roux-de Balman H., Guardani R., (2008), “Investigation of the mass transfer processes during the desalination of water containing phenol and sodium chloride by electrodialysis”, *Journal of Membrane Science*, 325 (1), 130-138.
- [19] Munter R., (2001), “Advanced oxidation processes – current status and prospects”, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 50, 59–80.
- [20] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”, *Advances in Environmental Research*, 8 (3), 501-551.
- [21] Qiu C., Yuan S., Li X., Wang H., Bakheet B., Komarneni S., Wang Y., (2014), “Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode”, *Journal of Hazardous Materials*, 280, 644-653.
- [22] Kang J.-W., Hoffmann M. R., (1998), “Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone”, *Environmental Science & Technology*, 32 (20), 3194-3199.
- [23] Trapido M., Hirvonen A., Veressinina Y., Hentunen J., Munter R., (1997), “Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols”, *Ozone: Science and Engineering*, 19, 75-96.
- [24] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M., (2002), “Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation”, *Water Research*, 36 (4), 1034-1042.

- [25] Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., (2002), "Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, 89 (1), 51-65.
- [26] Bakheet B., Yuan S., Li Z., Wang H., Zuo J., Komarneni S., Wang Y., (2013), "Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater", *Water Research*, 47 (16), 6234-6243.
- [27] Yuan S., Li Z., Wang Y., (2013), "Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process", *Electrochemistry Communications*, 29, 48-51.
- [28] Turkay O., Ersoy Z. G., Barışçı S., (2017), "Review—The Application of an Electro-Peroxone Process in Water and Wastewater Treatment", *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (6), E94-E102.
- [29] Von Gunten U., (2003), "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation", *Water Research*, 37 (7), 1443-1467.
- [30] Chen H.-W., Kuo Y.-L., Chiou C.-S., You S.-W., Ma C.-M., Chang C.-T., (2010), "Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/ H₂O₂ in the presence of a magnetic catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 795-800.
- [31] Barndok H., Hermosilla D., Cortijo L., Torres E., Blanco Á., (2014), "Electrooxidation of industrial wastewater containing 1, 4-dioxane in the presence of different salts", *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (8), 5701-5712.
- [32] Wang H., Yuan S., Zhan J., Wang Y., Yu G., Deng S., Huang J., Wang B., (2015), "Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process", *Water Research*, 80, 20-29.
- [33] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (3), 501-551.
- [34] Cahn R., Li N., (1974), "Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique", *Separation Science*, 9 (6), 505-519.
- [35] Wahab A., Cahn R., Abdul A. B., Devi N., Taha M. M., Al-zubairi A. S., Mohan S., Mariod A. A., (2010), "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater", *Experimental and Toxicologic Pathology*, 62 (5), 461-469.
- [36] 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.

- [37] Wang H., Bakheet B., Yuan S., Li X., Yu G., Murayama S., Wang Y., (2015), "Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1, 4-dioxane by electro-peroxone process", *Journal of Hazardous Materials*, 294, 90-98.
- [38] Hou M., Chu Y., Li X., Wang H., Yao W., Yu G., Murayama S., Wang Y., (2016), "Electro-peroxone degradation of diethyl phthalate: Cathode selection, operational parameters, and degradation mechanisms", *Journal of Hazardous Materials*, 319, 61-68.
- [39] Xiang Li Y. W., Jian Zhao, Huijiao Wang, Bin Wang, Jun Huang, Shubo Deng, Gang Yu, Gang, (2015), "Electro-peroxone treatment of the antidepressant venlafaxine: Operational parameters and mechanis", *Journal of Hazardous Materials*, 300, 298-306.
- [40] Li X., Wang Y., Yuan S., Li Z., Wang B., Huang J., Deng S., Yu G., (2014), "Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process", *Water Research*, 63, 81-93.
- [41] Li Z., Yuan S., Qiu C., Wang Y., Pan X., Wang J., Wang C., Zuo J., (2013), "Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment", *Electrochimica Acta*, 102, 174-182.
- [42] Guo W., Wu Q.-L., Zhou X.-J., Cao H.-O., Du J.-S., Yin R.-L., Ren N.-Q., (2015), "Enhanced amoxicillin treatment using the electro-peroxone process: key factors and degradation mechanism", *RSC Advances*, 5 (65), 52695-52702.
- [43] Li Y., Shen W., Fu S., Yang H., Yu G., Wang Y., (2015), "Inhibition of bromate formation during drinking water treatment by adapting ozonation to electro-peroxone process", *Chemical Engineering Journal*, 264, 322-328.

ÖZGEÇMİŞ

Funda Bahar Öztürk, 1991 yılında İstanbul’da doğdu. 2010 yılında başladığı Bahçeşehir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında başarıyla tamamlayarak 2016 yılında yüksek lisans eğitimine, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2016 yılında başlayan TÜBİTAK destekli proje kapsamında yürüttüğü araştırmaları 2018 yılında tamamlamış bulunmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Turkay O., Barışçı S., Ozturk B., Ozturk H., Dimoglo A., (2017), ‘‘Electro-Peroxone Treatment of Phenol: Process Comparison, the Effect of Operational Parameters and Degradation Mechanism’’, Journal of The Electrochemical Society, 164 (9), 180-186.