

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİSFENOL A'NIN MIXED METAL OKSİT VE BORON DOPED DIAMOND ELEKTROT-
LAR KULLANILARAK ANODİK OKSİDASYON İLE MİNERALİZASYONU

Hazırlayan
Muhammed Musa TÜTÜN

Danışman
Doç. Dr. Orhan Taner CAN

Jüri Üyeleri
Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYGÜN
Doç. Dr. Orhan Taner CAN
Yrd. Doç. Dr. Edip AVŞAR

OCAK 2017

Onay sayfası (Yüksek Lisans)

Muhammed Musa TÛTÛN tarafından hazırlanan “**Bisfenol A’nın Mixed Metal Oksit ve Boron Doped Diamond Elektrotlar Kullanılarak Anodik Oksidasyon ile Mineralizasyonu**” adlı tez çalışması 17/01/2017 tarihinde yapılan sınavla aşğıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda YÛKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

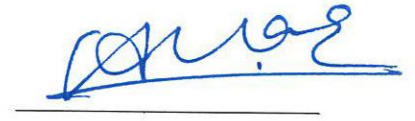
Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYGÛN
(Başkan)

Doç. Dr. Orhan Taner CAN
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Edip AVŞAR
(Üye)

İmza



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 20/02/2017 gün ve 05/09 Sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. Koray KÖKSAL
Enstitü Müdürü

ÖZET

BİSFENOL A’NIN MIXED METAL OKSİT VE BORON DOPED DIAMOND ELEKTROT- LAR KULLANILARAK ANODİK OKSİDASYON İLE MİNERALİZASYONU

Muhammed Musa TÜTÜN

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Orhan Taner CAN

Ocak 2017, 55 sayfa

Bu çalışmada BPA (BPA) nın Mixed Metal Oxide (MMO) ve Boron Doped Diamond (BDD) elektrotlar kullanılarak anodik oksidasyon ile mineralizasyonu araştırıldı. Anot elektrot materyalinin mineralizasyon seviyesine etkisini görebilmek için anotta 5 MMO ve BDD oluşan farklı tipte 6 elektrot kullanıldı. Mineralizasyon seviyesi deneyin başında ve sonunda BPA çözeltisinin toplam organik karbon (TOK) değeri ölçülerek takip edildi. Çalışma iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada elektrot tipinin TOK giderme verimine etkisi 3 farklı akım yoğunluğunda araştırıldı. İkinci aşamada ise en etkili anot elektrot seçilerek, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe, BPA konsantrasyonu ve elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu gibi parametrelerin TOK giderme verimi üzerine etkileri araştırıldı. Ayrıca TOK giderimi için harcanan elektrik miktarına bağlı olarak Spesifik Enerji Tüketimleri (SEC) hesaplandı. BDD elektrot 125 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 180 Dakika sonunda % 100 TOK giderme verimi ile BPA ‘nın tamamını mineralize etmeyi başardı. PtO_2 elektrot aynı akım yoğunluğu ve süre sonunda % 42.61, diğer MMO elektrotlar ancak ortalama % 35’lik bir giderme sağladı. Çalışma sonunda; Akım yoğunluğunun artışı ile TOK giderme veriminin arttığı, Karıştırma hızını arttırmanın verimde en fazla % 6’lık bir artış sağladığı, BPA ‘nın konsantrasyonunu arttırmanın verimi düşürdüğü ve elektrolit miktarının 8 kat artırılmasının verimi yaklaşık % 10 arttırdığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, BDD ve MMO elektrotlar, anodik oksidasyon, mineralizasyon

ABSTRACT

MINERALIZATION OF BISPHENOL A BY ANODIC OXIDATION WITH MIXED METAL OXIDE AND BORON DOPED DIAMOND

Muhammed Musa TÜTÜN

Master Thesis

Bitlis Eren University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan Taner CAN

January 2017, 55 pages

In this study, mineralization of BPA by anodic oxidation by using mixed metal oxide and boron doped diamond electrodes was researched. In order to observe the effect of anode electrode material on mineralization level, 6 electrodes of different types were used in the anode. (5 MMO and 1 BDD) In this study, mixed metal anode electrode mineralization level of BPA was measured in the beginning and end of the experiment by measuring the total organic carbon value of BPA solution. The study was realized in two stages. In the first stage effect of electrode type on total organic carbon removal efficiency was researched at 3 different current density. In second stage, most effective anode was selected as electrode and effect of various parameters (current density, mixing rate, distance between electrodes, BPA concentration and electrolyte (phosphoric acid) concentration) on total organic carbon removal efficiency, was researched. Besides, depending on the electric amount spent for total organic carbon removal, specific energy consumption was calculated. BDD electrode managed to mineralize all of the BPA with 100% total organic carbon removal efficiency at the end of 180 minutes and at 125 mA/cm² current density. PtO₂ electrode managed a removal of 42.61% and other MMO electrodes managed a removal of 35% at same current density and period. At the end of the study, it was observed that total organic carbon removal efficiency increased as current density increased, that increasing mixing rate caused maximum 6% increase in efficiency, that increasing BPA concentration decreased efficiency and that increasing electrolyte amount by 8 times increased the efficiency by 10%.

Keywords: Bisphenol A, BDD and MMO electrodes, anodic oxidation, mineralization

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunu öneren, çalışmanın her aşamasında özellikle laboratuvar çalışmalarında benden desteğini esirgemeyen ve çalışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Orhan Taner CAN'a ve tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Ailem'e, Eşim'e ve abim Özgür TÜTÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	1
1.2. Hidroksil radikali ($OH\bullet$) ve Su Arıtımındaki Rolü	4
1.3. Elektrokoksidasyon Prosesi	7
1.3.1. Temel Elektrokimya.....	7
1.3.2. Direkt Elektroliz ve Elektrokimyasal Mineralizasyon	9
1.3.2.1. Zehirlenme Etkisi.....	9
1.3.2.2. Elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu (EOTR)	10
1.3.2.3. Reaksiyon Şeması	10
1.3.3. Endirekt Elektroliz ve Elektrokimyasal Mineralizasyon	13
1.3.3.1. Metalik Redoks Çiftleri	14
1.3.3.2. Oksitleyici Kimyasallar	15
1.3.4. Organik Kirleticilerin Anodik Oksidasyonu	15
1.4. Bisfenol-A (BPA) nın Genel Özellikleri.....	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Materyal	24
3.2. Deney Düzenegi	25
3.3. Deneysel İşlem	28
3.4. Analitik Yöntem.....	29

3.4.1 TOK Ölçümleri	29
3.4.2. TOK Teorisi ve Cihazın Özellikleri.....	29
3.4.3. Kullanılan Eşitlikler	31
4. BULGULAR	32
4.1. Anot Elektrot Tipinin TOK Giderme verimine Etkisi	32
4.1.1. Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi	32
4.1.1.1 25 mA/cm ² Akım Yoğunluğunda MMO ve BDD Elektrotların TOK Giderme Verimi	33
4.1.1.2 75 mA/cm ² Akım Yoğunluğunda MMO ve BDD Elektrotların TOK Giderme Verimi	35
4.1.1.3 125 mA/cm ² Akım Yoğunluğunda MMO ve BDD Elektrotların TOK Giderme Verimi	37
4.2. BDD Anot Elektrotların TOK Giderme verimine Etkisi	39
4.2.1. Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi	39
4.2.2. Karıştırma Hızının TOK giderme verimi üzerine etkisi	42
4.2.3. Elektrotlar Arası Mesafenin TOK giderme verimi üzerine etkisi.....	44
4.2.4. BFA Konsantrasyonunun TOK giderme verimi üzerine etkisi.....	46
4.2.5. Elektrolit Konsantrasyonunun TOK giderme verimi üzerine etkisi	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Su arıtım teknolojilerinin organik yük miktarına göre uygulanabilirliği (Fryda M, 2003)...	1
Şekil 1.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması. O ₃ ozonlama; H ₂ O ₂ Hidrojen peroksit; UV ultraviyole radyasyon; US ultrasound enerjisi; Fe ²⁺ demir iyonu(Poyatos et al., 2010)	3
Şekil 1.3. Hidroksil radikalının özellikleri (Buthiyappan et al., 2016)	5
Şekil 1.4. Elektrooksidasyonda anotta üretilen OH• ve katotda üretilen H ₂ gazı şematik gösterimi	6
Şekil 1.5. Elektrooksidasyonun temel prensibinin şematik gösterimi	6
Şekil 1.6. Kirleticilerin Direkt ve Endirekt Oksidasyonu (Can, 2015).....	8
Şekil 1.7. Aracılı Elektrokimyasal Oksidasyon (MEO) prosesinin prensipleri (M. Panizza ve Cerisola, 2009)	14
Şekil 1.8. Bisfenol-A'nın fenol ve asetondan elde edilişi. (Prokop et al., 2004)	16
Şekil 2.1. BPA'nın bozunma ve mineralizasyon (TOK) giderim yüzdeleri arasındaki karşılaştırma (Ali, 2014)	20
Şekil 2.2. BDD elektrot ile BPA anodik oksidasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması. (Murugananthan et al., 2008)	22
Şekil 3.1. Bisphenol A görünümü	24
Şekil 3.2. Bisphenol A'nın Yapısal Formülü	25
Şekil 3.3. Reaktör ve Deney Düzeneği.....	27
Şekil 3.4. Reaktör Düzeneği.....	27
Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan BDD ve MMO anot elektrotlar	28
Şekil 3.6. Teledyne Tekmar Torch TOK Analiz Cihazı Görünümü (Teledynetekmar, 2016).....	30
Şekil 4.1. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 25 mA/cm ² , Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)	34
Şekil 4.2. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 75 mA/cm ² , Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)	36

Şekil 4.3. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm ² , Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)	38
Şekil 4.4. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)	41
Şekil 4.5. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm ² , Bisfenol A C0: 150 mg/L, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)	43
Şekil 4.6. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm ² , Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletken: 22.1 mS/cm)	45
Şekil 4.7. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm ² , Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)	47
Şekil 4.8. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm ² , Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Bisfenol A C0: 150 mg/L)	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Bazı tipik kimyasal reaktanların oluşum potansiyelleri (normal hidrojen elektroduna karşı) (Martinez-Huitle ve Andrade, 2011)	5
Çizelge 1.2. Elektrokimyasal Proseslerin Temel Özellikleri: Direkt ve Endirekt Elektrokimyasal Oksidasyon (Martinez-Huitle et al., 2008)	8
Çizelge 1.3. Çeşitli anot malzemelerinin asidik ortamdaki anot oksidasyon gücü ve oksijen oluşumu için potansiyel. Normal hidrojen elektroda karşı oksijen oluşumu için standart potansiyel 1.23 V dur. (Martinez-Huitle ve Andrade, 2011)	12
Çizelge 3.1. Bisphenol A Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
Çizelge 3.2. Anot elektrotların özellikleri	28
Çizelge 4.1. 25 mA/cm ² Akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	33
Çizelge 4.2. 75 mA/cm ² Akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	35
Çizelge 4.3. 125 mA/cm ² Akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	37
Çizelge 4.4. Farklı akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	40
Çizelge 4.5. Farklı karıştırma hızları için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	42
Çizelge 4.6. Farklı elektrotlar arası mesafe için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	44
Çizelge 4.7. Farklı bisfenol A konsantrasyonları için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	46
Çizelge 4.8. Farklı elektrolit konsantrasyonları için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri	48

SİMGELER DİZİNİ

I	Akım (Amper)
J	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
t	Deney Süresi (dk.)
V	Uygulanan Elektriksel Potansiyel Farkı (Volt)
E	TOK Giderme Verimi

KISALTMALAR DİZİNİ

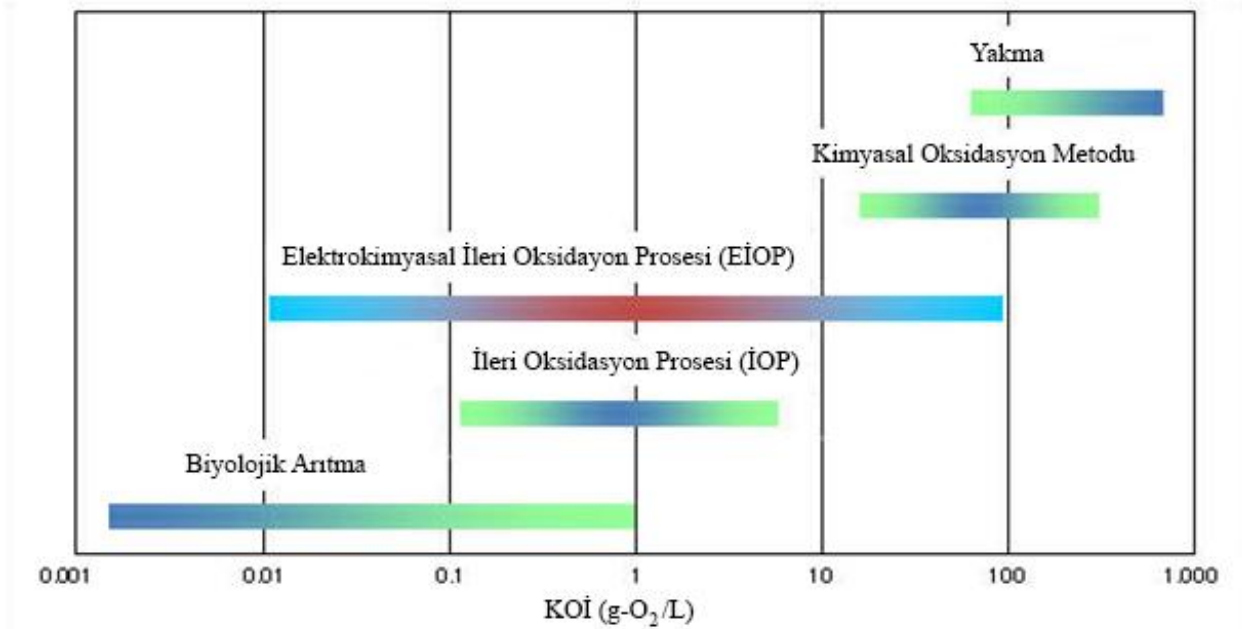
MMO	Mixed Metal Oxide
BDD	Boron Doped BDD
BOI	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
EOx	Elektrooksidasyon
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ORP	Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli
SEC	Specific Energy Consumption
TOK	Toplam Organik Karbon
TOK _{gid}	Giderilen TOK miktarı (mg/L)
ppmC	Parts per million of carbon (Milyonda bir karbon)
ppbC	Parts per billion of carbon (Milyarda bir karbon)
ppm	Parts per million (Milyonda bir)
TC	Total Carbon (Toplam Karbon)
TOK	Total Organic Carbon (Toplam Organik Karbon)
TIC	Total Inorganic Carbon (Toplam İnorganik Karbon)
DOC	Dissolved Organic Carbon (Çözünmüş Organik Karbon)
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri

BPA	Bisfenol A
COD	Chemical oxygen demand
CV	Cyclic voltammetry
DEMS	Differential electrochemical mass spectrometry
DEO	Direct electrochemical oxidation
EO	Electrochemical oxidation
EOI	Electrochemical oxidation index
ICE	Instantaneous current efficiency
MEO	Mediated electrochemical oxidation
MO	Metal oxide
MSCV	Mass spectrometric cyclic voltammetry
OER	Oxygen evolution reaction
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
EİOP	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri
EOTR	Elektrokimyasal Oksijen Transfer Reaksiyonu
ESR	Elektron Spin Rezonans
DNPO	Dimetil-1-Pirolin-N-Oksit
US	Ultrason
UV	Ultraviyole
AOP	Advanced Oxidation Process

1. GİRİŞ

1.1.İleri Oksidasyon Prosesleri

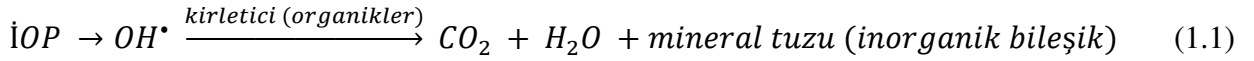
Şekil 1.1. te su arıtım teknolojilerinin organik yük (KOİ) miktarına göre uygulanabilirliği mukayese edilmektedir. Sanayi atıksularının zengin çeşitliliğinden dolayı çok farklı organik ve inorganik karışımların bir bileşiği olduklarından arıtmaları için evrensel bir strateji uygulanabilir değildir ve bunların arıtımı çoğunlukla kirleticilerin doğasına ve konsantrasyonuna bağlıdır. Organik bileşiklerle kirletilmiş atıksuların **biyolojik (arıtma) oksidasyon** ile arıtımı en ucuz yöntem olmasına rağmen, toksik veya biyorefractory moleküllerin varlığı bu yaklaşımı engelleyebilmektedir. **Yakma** yöntemi ise, yalnızca konsantre çözeltilere uygulanabildiğinden ve işletme koşulları mükemmel bir şekilde kontrol edilmediğinden emisyon sorunlarının da beraberinde getirmektir. Klor, ozon veya hidrojen peroksit kullanan **kimyasal oksidasyon metodu** biyorefractory kirleticilerin arıtımında veya en azından zararsız veya biyolojik olarak parçalanabilir ürünlere ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bazı reaksiyonlarda ara çözeltide ara ürünler kalabilir ve bu ara ürünler başlangıç bileşiklerine benzer veya daha yüksek toksisiteye sahip olabilirler. Bu durumlarda, kirleticiler, **ileri oksidasyon prosesleri (İOP)** olarak bilinen belirli bir oksitlenme tekniği sınıfını kullanarak giderilebilirler. (Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, ve Panizza, 2014)



Şekil 1.1. Su arıtım teknolojilerinin organik yük miktarına göre uygulanabilirliği (Fryda M, 2003)

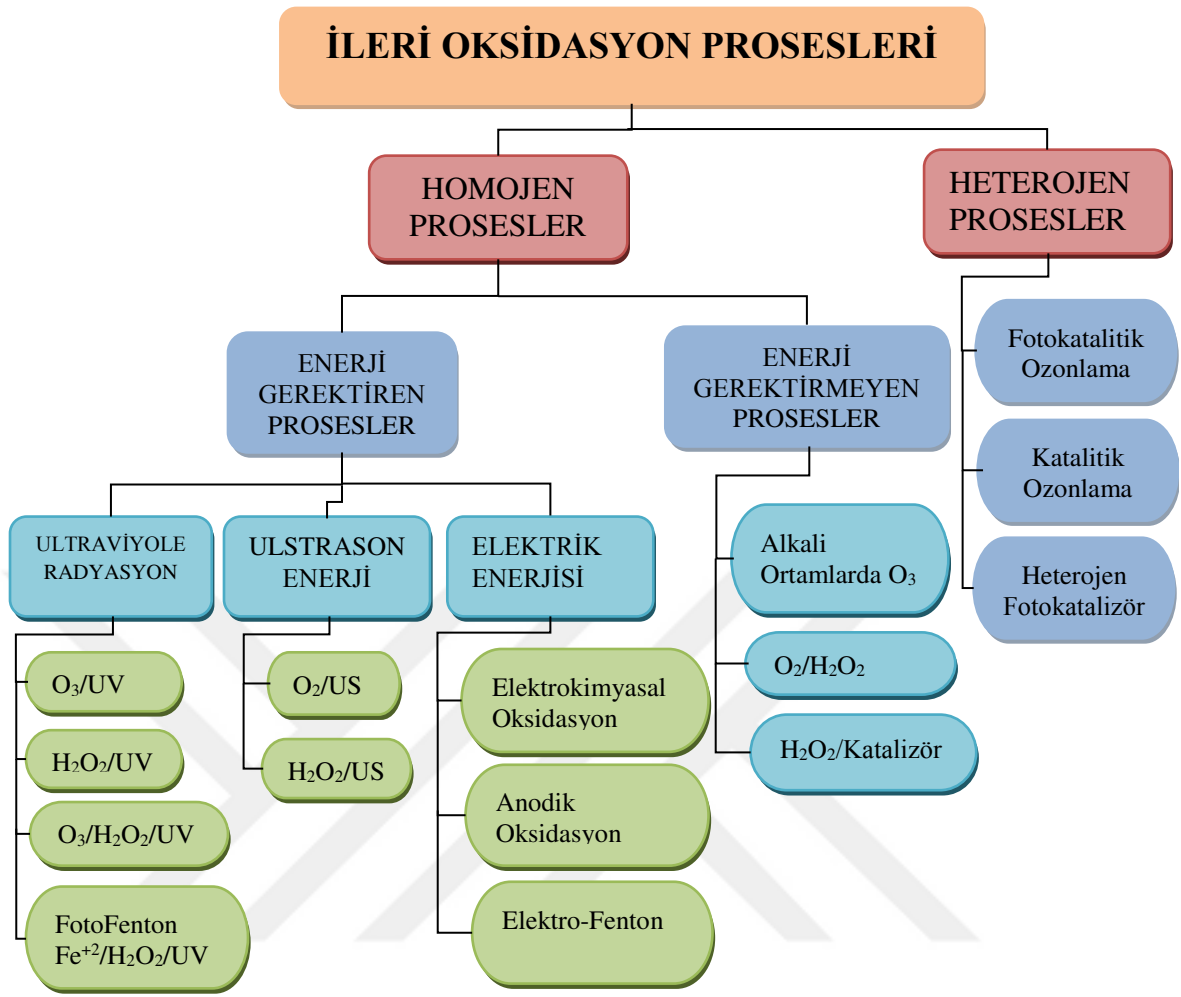
Atıksular çerçevesinde, İOP ler geniş anlamda, hedef kirleticinin güçlü reaktif türler aracılığıyla yıkımına dayanan sulu faz oksidasyon metodları olarak tanımlanabilirler.(Poyatos et al., 2010; Sirés et al., 2014) Hidroksil radikali $OH^\bullet$, organik ve organometalik kirleticilerin çoğunu CO_2 , H_2O ve inorganik iyonları halinde tam mineralizasyona kadar seçici olmadan parçalayabilen güçlü bir oksidanttır.(Chen, Sivakumar, ve Ray, 2000; Sirés et al., 2014)

Tam mineralizasyonun olmadığı bazı durumlarda kirleticilerin bir kısmı oksitlenerek daha zararsız organiklere dönüşürler.



Araştırmacılar, biyolojik arıtma öncesinde, toksik kimyasal maddelerin uzaklaştırılması için, İOP lerin bir ön arıtma olarak kullanılması olasılığını araştırmaktadırlar. Bu ön arıtmanın amacı toksisiteyi azaltarak biyolojik arıtım için daha uygun bir ortam elde etmektir. (Goel, Chovelon, Ferronato, Bayard, ve Sreekrishnan, 2010)

Homojen ve heterojen prosesler olarak iki başlık altında toplanan İOP lerin sınıflandırılması şekil 1.2. de görülmektedir. İOP ler ayrıca UV kullanan ve kullanmayan (karanlık oksidasyon prosesi) olarakta sınıflandırılmaktadır.



Şekil 1.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması. O₃ ozonlama; H₂O₂ Hidrojen peroksit; UV ultraviyole radyasyon; US ultrasound enerjisi; Fe²⁺ demir iyonu(Poyatos et al., 2010)

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojiye dayanan, **elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP)** adı verilen yeni İOP'ler geliştirilmiştir. Elektron, temiz bir reaktif olduğundan, EİOP'lar kirlilik sorunlarının önlenmesi ve iyileştirilmesi için çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Diğer avantajlar arasında, yüksek enerji verimliliği, otomasyona uyum sağlaması, basit ekipman gerektirmesi, kullanım kolaylığı, oda sıcaklığı ve basıncında çalıştığı için güvenlik ve çok yönlülük yer almaktadır. Ayrıca 0.1 ila 100 g/L gibi geniş bir KOİ aralığında olan atıksulara uygulanabilmektedirler.(Sirés et al., 2014)

1.2. Hidroksil radikali ($OH^\bullet$) ve Su Arıtımındaki Rolü

Hidroksil radikali ($OH^\bullet$) organik kirleticiler ve inhibitörler de dâhil olmak üzere çevredeki kimyasal maddeler ile seçici olmadan ve anında reaksiyona girebilen en güçlü oksitleyici maddelerden biridir. $OH^\bullet$ radikalleri $OH^\bullet$ in önemli bir role sahip olduğu biyolojik sistemlerin bağışıklık metabolizması dahil olmak üzere, çevrede (doğal sular, atmosfer, uzay boşluğu, vs) her zaman her yerdedirler. Çevre bölümlerinde hidroksil radikali kimyası ile ilgili prosesler üzerine daha fazla araştırma oldukça talep edilmektedir.

$OH^\bullet$ radikalleri hızlıca su moleküllerinin oluşturulması için diğer moleküllerden hidrojen atomları çalan, onları oldukça reaktif hale getiren bir oksijen atomuna bağlı bir hidrojen atomundan oluşmaktadır. $OH^\bullet$ 'in bakteri, organik bileşikler ve inorganik bileşikleride içeren çeşitli su kirleticileri ile radikal reaktivitesi, atıksu arıtma prosesleri ile ilgili bilimsel ve yönetsel kirliliği önlenme konusu olmaya devam etmektedir. Su ve atık su düzenleyici gereksinimler, doğal sulara salınan çok sayıda ksenobiyotiklerin karakterizasyonu ve insanlar ve diğer canlı organizmalar üzerindeki toksik etkilerinin tespiti ile ilgili taleplerle daha sıkı ve zahmetli hale gelmiştir. Su ve atıksularda bulunan tehlikeli ve toksik organik ve inorganik kirleticiler, giderilmeli, inaktive edilmeli veya daha az toksik olan ikincil yan ürünlere dönüştürülmelidir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) bu kapasiteye sahip teknikleridir. Birincil oksidanlar olarak diğerleri arasında, oldukça reaktif olan $OH^\bullet$ radikali kullanan İOP'ler ortam sıcaklığına yakın su arıtma prosesleridir.(Gligorovski, Strekowski, Barbat, ve Vione, 2015)

Hidroksil radikallerinin oluşum potansiyeli diğer önemli oksidantlardan çok daha yüksektir. Çizelge 1.1. den de görüleceği gibi $OH^\bullet$ radikalının oluşum potansiyeli 2.8 V değerine sahiptir.

Çizelge 1.1. Bazı tipik kimyasal reaktanların oluşum potansiyelleri (normal hidrojen elektroduna karşı) (Martinez-Huitile ve Andrade, 2011)

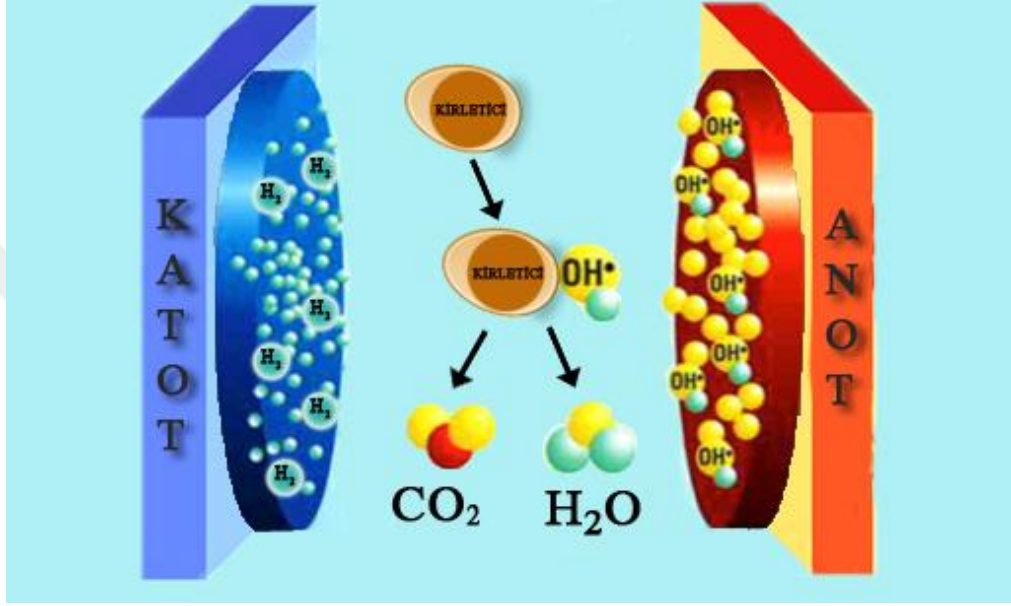
Oksidanlar	Adı	Oluşum Potansiyeli
$H_2O/^*OH$	Hidroksil Radikalleri	2,80
O_2/O_3	Ozon	2,07
$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	Perokzodisülfat	2,01
H_2O/H_2O_2	Hidrojen Peroksit	1,77
Cl/ClO_2^-	Klor Dioksit	1,57
Cl/Cl_2	Klor	1,36
H_2O/O_2	Oksijen	1,23

Oksidasyon gücü, oksidasyon işlemi için bir oksidan seçerken dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden biridir. Seçici olmayan OH^* hemen hemen tüm organik bileşiklere saldırma-ya veya bozunmaya ve onları daha az zararlı ara ürünlere dönüştürme gücüne sahiptir. OH^* üç olası yolla organik moleküllere saldırır: (i) bir hidrojen atomunun su oluşturmak için dehidrojenasyonu, (ii) doymamış bir bağın hidroksilasyonu ve (iii) redoks reaksiyonu. Şekil 1.3. İOP'leri dirençli bileşiklerin giderimi için güçlü bir yöntem haline getiren OH^* nin bazı özelliklerini göstermektedir. (Buthiyappan, Aziz*, ve Daud, 2016)

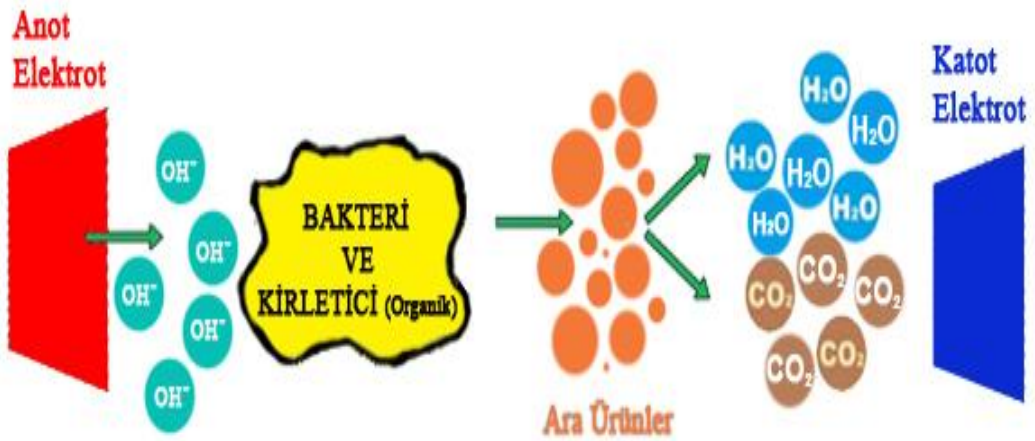


Şekil 1.3. Hidroksil radikalının özellikleri (Buthiyappan et al., 2016)

Elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerinde (**EİOP**) hidroksil radikalleri $OH^\bullet$ yerinde üretilir. En etkili EİOP prosesi olan elektrooksidasyon prosesinde, prosese enerji verilmesi ile anot elektrotta hidroksil radikalleri $OH^\bullet$ üretilmeye başlar. Üretilen bu radikaller kirleticilerle reaksiyona girerek onları daha düşük moleküllere ve sonunda son ürünlere (H_2O , CO_2) dönüştürür. Şekil 1.4. te Elektrooksidasyonda anotta üretilen $OH^\bullet$ ve katotda H_2 gazı üretimi ve şekil 1.5. te elektrooksidasyonun temel prensibi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Elektrooksidasyonda anotta üretilen $OH^\bullet$ ve katotda üretilen H_2 gazı şematik gösterimi



Şekil 1.5. Elektrooksidasyonun temel prensibinin şematik gösterimi

1.3.Elektrooksidasyon Prosesi

1.3.1.Temel Elektrokimya

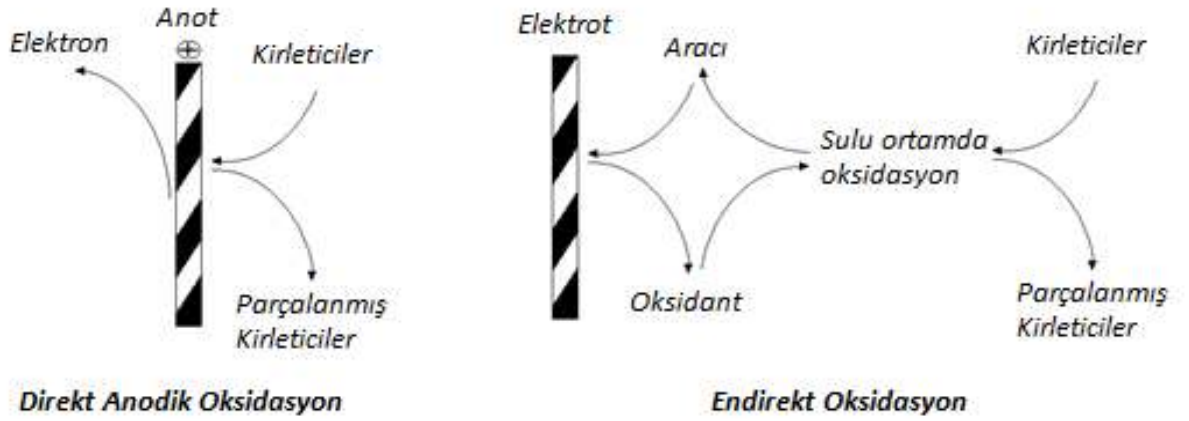
Elektrokimya alanı kendiliğinden olmayan kimyasal reaksiyonların devamında enerji sağlamak için, ya elektrik formunda kendiliğinden gelişen kimyasal reaksiyonlardan enerjinin kullanımıyla veya tersiyle ilgilenir. Elektrokimya elektronların bir türden diğerine aktarıldığı redoks kimyadır. Bu terminolojideki türlerin elektron kaybettiklerinde oksitlenmiş ve elektron aldıklarında ise indirgenmiş oldukları söylenir.

Kendiliğinden gelişen redoks reaksiyonun kimyasal reaktifleri fiziksel olarak ayrıldığı ve reaksiyondan olan elektronlar bir elektrik devre boyunca elektrotlar ve kablolar vasıtasıyla aktığı zaman, bir enerji kaynağı (pil ya da yakıt hücresi) olarak kullanılabilen bir akım üretir. Elektrik akımı reaksiyon hızı ile ve hücre gerilimiyle elektrokimyasal reaksiyon için serbest enerji değişimiyle orantılıdır.

Elektrolizde, kendiliğinden gelişmeyen reaksiyonlar, maruz bırakılacak belirli bir elektrotta bir reaksiyon için aktivasyon enerjisinin ve reaktif ortamdaki direncin üstesinden gelecek kadar yüksek bir potansiyel fark (enerji) ile bir elektrotun yüzeyinde oluşmaya zorlanabilir. En yaygın haliyle katı malzeme olan iki elektrot bir güç kaynağı vasıtasıyla bağlanmış ve elektrolit olarak adlandırılan kimyasal reaktif maddeleri içeren bir çözeltinin içine daldırılmıştır. Eğer verilen enerji yeterli ise, pozitif elektrotta (anot) elektrolit (oksitlenmeye başlarlar) içerisinde bileşenlerden elektronlar ayrılırken negatif elektrotta (katot) elektrolit içindeki (indirgenmeye başlarlar) bileşenlere elektronlar dağıtılacaktır. Elektronlar çözelti içinde serbest hareket edemez bu yüzden elektrokimyasal bir hücreden geçen yük kimyasal türlerin sürekli eş zamanlı oksitlenmesi ve indirgenmesinden ve iyon ve moleküllerin elektrostatik ve hidrodinamik taşınmasından kaynaklanmaktadır. (Muff, 2010)

Elektrooksidasyonda kirleticiler (organikler) doğrudan elektroliz (oksidasyon) veya endirekt elektroliz (oksidasyon) ile giderilebilir. Doğrudan oksidasyonda, kirletici diğer maddelerin katılımı olmadan anot yüzeyi ile doğrudan elektron alışverişi yapar. Endirekt oksidasyonda kirleticiler (organikler) anot yüzeyi ile doğrudan elektron alışverişi yapmaktan daha çok bazı elektroaktif türler (aracılar) aracılığı ile elektron alışverişi yaparlar. Endirekt elektroliz tersine çevrilebilir ya

da çevirilemez bir işlem olabilir ve redoks reaktifi elektrotlarda anodik veya katodik prosesler tarafından üretilebilir. Proses seçimi elektrot materyalinin bileşimine ve yapısına, deneysel koşullarına ve elektrolit kompozisyonuna bağlıdır. Edirekt oksidasyonda, oksidasyon araçları, Ag(II), Ce(IV), Co(III), Fe(III), and Mn(III), gibi metalik redoks çiftleri veya aktif klor, ozon, hidrojen peroksit, persülfat, perkarbonat ve perfosfat gibi güçlü oksitleyici kimyasallar olabilirler.(M. Panizza ve Cerisola, 2009) Direkt ve endirekt oksidasyonun genel prensipleri şekil 1.6. da resmedilmektedir.



Şekil 1.6. Kirleticilerin Direkt ve Endirekt Oksidasyonu (Can, 2015)

Çizelge 1.2. de ise direkt ve endirekt oksidasyonun organik kirleticilerin sudan giderimindeki amaç, metod, değişkenleri ve sonuçları gibi temel özellikleri karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Elektrokimyasal Proseslerin Temel Özellikleri: Direkt ve Endirekt Elektrokimyasal Oksidasyon (Martinez-Huitle et al., 2008)

	Direkt Oksidasyon	Endirekt Oksidasyon (Aracılı Elektrokimyasal Oksidasyon)
Amaç	Organikleri CO ₂ e tamamen oksidasyonu veya toksik organikleri biyoyoumlu bileşiklere dönüştürme	Kirleticilerin tamamen CO ₂ , H ₂ O ve diğer inorganik bileşiklere dönüştürme
Metod	Su belirli bir özelliklere sahip bir veya daha fazla elektrokimyasal hücrenin katodik ve anodik bölmelerinden geçirilir.	Anodik olarak oluşan oksidantlar (Cl ₂ , HClO, H ₂ O ₂ , O ₃ , Fenton reaktifi, peroksidisülfat... aynı zamanda Ag ^{III/I} , IV/III) organik maddelerle reaksiyona girer
Değişkenler	Akım, pH, sıcaklık, anodik malzeme, Faraday ilkeleri (katodik indirgenme, anodik oksidasyon)	Akım, pH "şok", Faraday ilkeleri, oksidantların doğası.
Sonuçlar	Organik kirleticilerin sudan giderimi	Sudan organik kirleticilerin giderimi, iyi akım verimleri, klorlu ürünlerin oluşmaması (Cl aracılı proseslerde)

1.3.2.Direkt Elektroliz ve Elektrokimyasal Mineralizasyon

Doğrudan elektroliz olarak adlandırılan süreç içinde, kirleticiler anot yüzeyi üzerinde tutunduktan sonra tutunan organik bir radikal üreterek uzaklaştırılan elektronlar haricinde herhangi bir maddeye katılmadan oksitlenir.

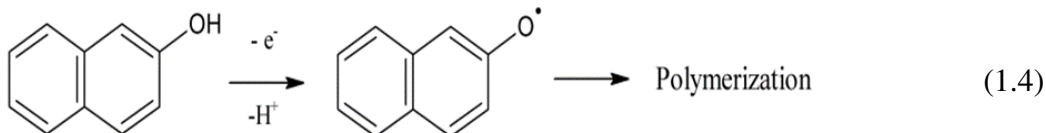


Bunun aksine, organik bileşenlerin tamamen karbon dioksit, su ve inorganik minerallere düşürüldüğü elektrokimyasal mineralizasyon süreci su moleküllerinden organik kirleticilere uygulanan elektrik enerjisinin yardımıyla oksijenin transferini içerir. Bu mekanizma literatürde elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu olarak adlandırılır (EOTR). (M. Panizza ve Cerisola, 2009)

1.3.2.1.Zehirlenme Etkisi

Oksijen dönüşümü altında sabit bir potansiyelde organiklerin doğrudan anodik elektrolizinin ana problemi, zehirlenme etkisi olarak adlandırılan bir süreç olan anot yüzeyindeki polimer bir tabakanın oluşumundan dolayı katalitik aktivitenin azalmasıdır (M. Panizza ve Cerisola, 2009). Bu deaktivasyonun boyutu anot yüzeyinin tutunma özelliklerine, organik bileşenlerin yoğunluğuna ve doğasına ve bunların oksidatif ara bileşenlerine bağlıdır. Fenol, klorofenol, nitrofenol, anilin vb gibi aromatik bileşiklerin bulunduğu ve yüksek organik konsantrasyonların bulunmasında zehirlenme etkisi daha belirgin iken, özellikle, zayıf tutunma özellikleri olan anotlarda zehirlenme etkisinin daha az belirgin olduğu gözlemlenmiştir.

Zehirlenmenin bir örneği Panizza ve Cerisola (M. Panizza ve Cerisola, 2003) ve Panizza ve ark. (M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, ve Ch Comninellis, 2001a) farklı anot malzemeleri kullanarak çalıştıkları 2-naftolun doğrudan oksidasyonunda görülmüştür. Döngüsel voltametri (CV) çalışmaları naftol oksidasyonu için anodik en yüksek noktasının daha düşük potansiyellere yaklaşık 6 taramadan sonra kararlı bir duruma erişmesine kadar hızlıca azaldığını göstermiştir. Bu davranış, bir polimerik film tabakasının oksidasyon mekanizması içinde ilk aşama tarafından oluşturulan naftiloksi köklerinin polimerizasyonunun bir sonucu olarak oluşmasına atfedilir.



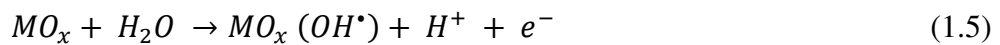
Kahverengi organik filmin yapısı anot yüzeyi üzerinde C-H, C=C, C=C-H, ve C-OH bağlarının mevcut olduğunu gösteren IR analizi ile teyit edilmiştir (M. Panizza et al., 2001a). Organik film güçlü ve organik çözücülerle yıkanmaya karşı dirençliydi ve anot kirlenme hem TiRuSnO₂, PbO₂ ve hem de BDD anotları için gözlemlendi. Ancak, aynı çözücüdeki elektrokimyasal aktivitenin yeniden oluşması sadece PbO₂ ve BDD kullanarak oksijen evrim bölgesinde daha yüksek potansiyeller uygulayan polarizasyon yoluyla mümkün olmuştur (M. Panizza ve Cerisola, 2003). Bu anot malzemeler polimer filmi oksitleyen ve elektrot aktivitesini tekrar oluşturan ara maddelere tutunmuş olarak hidroksil radikallerine sahip oksijen evrimi için yüksek bir üst potansiyele sahip olarak karakterize edilir. PbO₂ ve BDD elektrotları aktif olmayan anottahliye bölgesinde oksidasyon yaparak önlenabilir. Oksijen evrimiyle eş zamanlı bu koşullar altında çalışan organikler anot yüzeyinde elektrokimyasal olarak EOTR üzerinden veya redoks reaktifinin organikleri okside etmek için bir kimyasal reaktan olarak çözücü içinde elektrokimyasal olarak üretildiği dolaylı elektroliz diye adlandırılan bir süreç ile de oksitlenebilir.

1.3.2.2.Elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu (EOTR)

Sulu çözelti içinde organik bileşiklerin EO'su elektrot oksijen evriminin ara katlarının katılımından dolayı kirlenmesi olmadan su tahliye bölgesinde yüksek anodik potansiyellerde elektroliz gerçekleştirilerek elde edilebilir (Comninellis et al., 2008). Bu süreç kısmi dönüştürme veya organiklerin tam mineralizasyonu ile sonuçlanıp, çözücüye oksidasyon katalizörlerini eklemeye ihtiyaç duymaz ve herhangi bir yan ürün üretmeme prensibinde gerçekleştirir. Ancak, akım verimleri oksidasyon esnasında oksijen evriminin ikinci reaksiyonu ile azalır ve genelde arıtma verimleri çalışma koşullarıyla ve seçilen elektrot malzemeleriyle bağlantılıdır.

1.3.2.3.Reaksiyon Şeması

Elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonundaki ilk adım anot yüzeyinde MO_x'in metal oksit anot 'unu belirttiği tutunan hidroksil radikalleri oluşturmak için su moleküllerinin tahliyesidir.



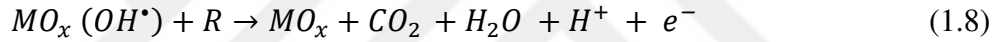
Aşağıdaki adımlar elektrot malzemelerinin doğasına bağlı olarak gösterilmiş olup ve aktif veya aktif olmayan anotlar olarak tanımlanan elektrotların sınırlandırma sınıfları arasında ayırım yapmayı mümkün kılar. Aktif anotlar elektrot yüzeyinde daha yüksek oksidasyon durumlarına sahiptir ve daha ileri oksidasyon için tutunan hidroksil radikalleri ile daha yüksek oksitler oluşturarak daha güçlü etkileşime girebilir:



Yüzey redoks çifti MO_{x+1}/MO_x genellikle kimyasal olarak tutunan aktif oksijen olarak gösterilir ve dönüşüm içinde arabulucu veya aktif anotlar üzerinde organiklerin kısmi oksidasyonu gibi davranabilir:



Aktif anotların aksine, aktif olmayan elektrotlar organiklerin karbon dioksit'e tam bir mineralizasyonunda yardımcı olabilecek fiziksel olarak soğurulmuş aktif oksijenleri (hidroksil radikalleri) oluşturan zayıf bir elektrot hidroksil radikali etkileşimi ile karakterize edilir:

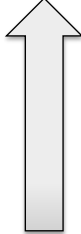
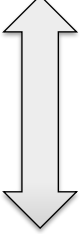


Hem kimyasal olarak hem de fiziksel olarak soğurulmuş aktif oksijen azalmış anodik süreç verimi ve enerji kaybı ile sonuçlanan rekabetçi bir oksijen evrim yan reaksiyonuna uğrar.

Genel bir kural olarak, amorf karbon, grafit, iridyum dioksit, rutenyum oksit veya platin gibi düşük oksijen evrim üst potansiyeline sahip anotlar esas olarak organiklerin kısmi oksidasyonuna izin veren bir aktif davranışa sahiptirler. Bunun aksine, antimon katkılı kalay oksit, kurşun dioksit veya bor katkılı elmas (BDD) gibi yüksek oksijen evrim üst potansiyeline sahip anotlar aktif olmayan bir davranışa sahiptir ve organiklerin karbon dioksit'e tam bir oksidasyonunu desteklerler. (Marco Panizza, 2010)

Anodik malzemelerin performansını anlamak için Çizelge 1.3. te en fazla araştırılan anot malzemelerinin (H_2SO_4 asit ortamında) oksijen oluşum reaksiyonu (OER) için elde edilen tipik aşırı potansiyel değerleri görülmektedir. (Martinez-Huitle ve Andrade, 2011)

Çizelge 1.3. Çeşitli anot malzemelerinin asidik ortamdaki anot oksidasyon gücü ve oksijen oluşumu için potansiyel. Normal hidrojen elektroda karşı oksijen oluşumu için standart potansiyel 1.23 V dur. (Martinez-Huitle ve Andrade, 2011)

Elektrot	Oksidasyon Potansiyeli (V)	OER'nin Aşırpotansiyeli (V)	M-OH' ın Adsorpsiyon Entalpisi	Anodun Oksidasyon Gücü
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA [®] -Cl ₂)	1,4-1,7	0,18	OH Radikalinin Kimyasal Bağlanması	Daha Düşük
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA [®] -O ₂)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3	OH Radikalinin Fiziksel Bağlanması	Daha Yüksek

Literatürde, aktif anotlar tipik olarak güçlü elektrot-hidroksil radikali etkileşiminden kaynaklanan kısmi oksidasyona tercihlerinden dolayı düşük oksidasyon güç anotları olarak gösterilir. Tipik bir örneği daha yüksek aktif oksidasyon durumunun IrO₃ oluşumunun belgelenmesi için kullanılan IrO₂ anotudur [(Fierro et al., 2009),(Fierro, Nagel, Baltruschat, ve Comninellis, 2007),(Foti, Gandini, Comninellis, Perret, ve Haenni, 1999) 17, 18, 25]. Yüksek oksidasyon gücü aktif olmayan anotların en önemli türü milenyumdan beri bu konuda yayınlanan en fazla ilgiyi çekmiş araştırmada neredeyse yeni geliştirilen BDD anotlarıdır [(Kapalka, Foti, ve Comninellis, 2008),(Duo, Levy-Clement, Fujishima, ve Comninellis, 2004),(M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, ve C. Comninellis, 2001b)]. Anodik kutuplaşmada BDD anotları üzerindeki hidroksil radikali oluşumunun kanıtı elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi ile analizi yapılan 5.5-dimetil-1-pirolin-N-oksit (DMPO) elektrolizi esnasında spin tutucu aracılığıyla bulunmuştur (Marselli, Garcia-Gomez, Michaud, Rodrigo, ve Comninellis, 2003).

Tam mineralizasyon kabiliyetleri nedeniyle aktif olmayan anotlar genellikle atık su arıtma veya diğer kirli su kütleleri için ideal kabul edilir ve BDD anotunun gelişimi EO'yu gerçek bir AOP olarak yerleştirmiştir. Ancak, BDD'nin avantajlarına rağmen, onların yüksek maliyeti, mekanik direnç sorunları ve ince elmas katmanını yatırmak için uygun bir alt tabakanın bulunmasındaki zorluklar önemli dezavantajlarıdır. Literatüre göre, kararlı elmas film şu anda sadece silikon, tantal, niyobyum ve tungsten üzerine yerleştirilebilir fakat bu malzemeler zayıf iletkenlik ve silikonun kırılabilirliği ve sonraki nadir bulunan doğa malzemelerinin yüksek maliyetinden dolayı büyük ölçekli kullanımlar için uygun kabul edilmezler. Elektrot üretiminde en çok tercih edilen

alt tabaka, titanyum üzerine yerleştirme BDD anotlarında şu ana kadar endüstriyel kullanım için uygun olmayan kırık ve çatlaklarla sonuçlanır (Marco Panizza, 2010).

Ek olarak, tam mineralizasyon her zaman tercih edilen uygulama stratejisi olmayabilir bunun nedeni enerji belki zararsız kısa uzunluktaki oksidasyon ürünlerinin oksitlenmesinde karboksilik asitler olarak boşa harcanabilir bunun aksi bazı ön uygulama senaryolar alt tabaka bir biyolojik uygulama içinde gerekli karbon alt katmanları gibi hizmet edebilir. Buna ek olarak, pratikte elektrot sınıflamasının kategorileri çoğu anotlar karışık bir davranış sergileyeceğinden çok keskin tanımlanmazlar bunun sebebi her iki reaksiyon yolları organik oksidasyon ve oksijen evrim reaksiyonları içinde paralel olarak katılabilir.

EOTR kirleticilerin anotun yüzeyine doğrudan veya çok yakınına taşınmasını gerektirir. Ancak, anot malzemesinin en uygun seçimini etkileyen başka bir özellik su matrisi içinde iyonların veya diğer bileşenlerin dönüşümlü veya dönüşümsüz oksidasyonunun organiklerin toplu oksidasyonu yapabilecek oksidanların üretildiği dolaylı oksidasyon diye adlandırılan elektrokimyasal bozulma yoludur.

1.3.3.Endirekt Elektroliz ve Elektrokimyasal Mineralizasyon

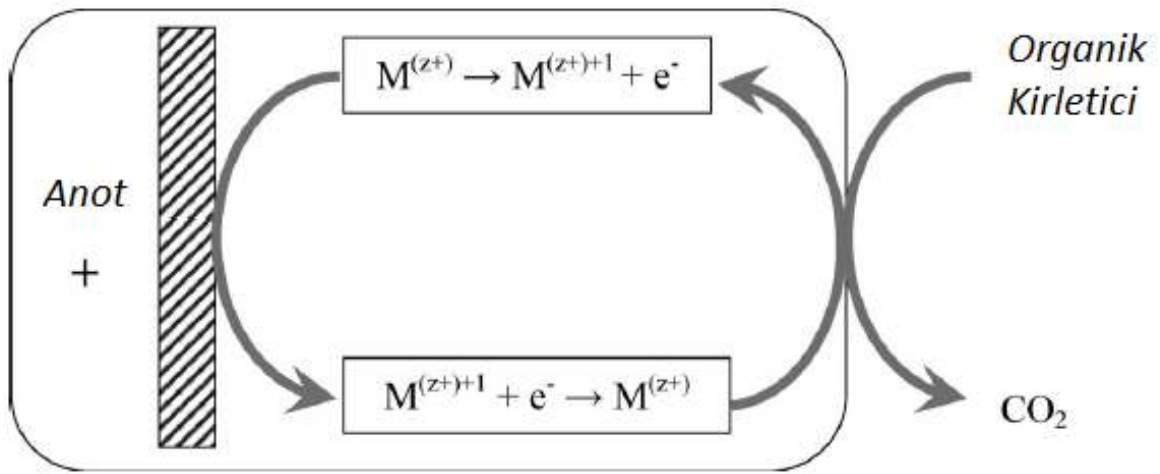
Endirekt elektroliz (oksidasyon) fikri, organikler ve anot yüzeyi arasındaki doğrudan elektron değişiminden kaçınarak, elektrot kirlenmesini engellemektir. Bu yüzden, indirekt elektrolizde, kirletici maddeler bazı elektrokimyasal olarak üretilmiş redoks ayıraçlarının aracılık etmesi ile okside edilir; bu reaktifler, elektrot ve organikler arasında gidip gelen elektronlar için bir aracı olarak hareket etmektedir. Endirekt elektrolitik proseslerinde yüksek verimlilik elde edilmesi için temel gereklilikler, aşağıdaki gibidir: (Rajeshwar, Ibanez, ve Swain, 1994)

- Arada meydana gelen türlerin üretildiği potansiyel, oksijen değişim potansiyeline yakın olamaz.
- Arada meydana gelen üretim oranı yüksek olmalıdır.
- Arada meydana gelen türlerin ve kirletici maddenin reaksiyon oranı, herhangi bir rekabet eden reaksiyondan daha yüksek olmak zorundadır.
- Kirletici madde yüzeye tutunması en az seviyeye indirilmelidir.

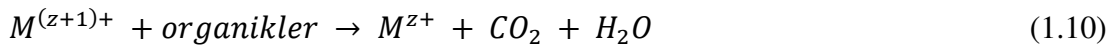
Edirekt oksidasyonda, oksidasyon araçları, Ag(II), Ce(IV), Co(III), Fe(III), and Mn(III), gibi metalik redoks çiftleri veya aktif klor, ozon, hidrojen peroksit, persülfat, perkarbonat ve perfosfat gibi güçlü oksitleyici kimyasallar olabilirler.

1.3.3.1. Metalik Redoks Çiftleri

Redoks ayıracı olarak metalik çiftlerin kullanıldığı endirekt elektroliz (oksidasyon) aracılı elektrokimyasal oksidasyon (Mediated Electrochemical Oxidation (MEO)) olarak adlandırılır. Bu prosesin prensipleri, Şekil 1.7. de gösterilmiştir. Asidik solüsyonlardaki metal iyonlar, sabit durumlarından (M^{z+}) daha yüksek reaktif oksidasyonu durumuna ($M^{(z+1)}$) anodik olarak okside edilmektedir; burada, organiklere saldırarak onları suya, karbondioksite ve çözülmez inorganik tuzlara dönüştürmektedir.



Şekil 1.7. Aracılı Elektrokimyasal Oksidasyon (MEO) prosesinin prensipleri (M. Panizza ve Cerisola, 2009)



Bu reaksiyon, çifti geri sabit bir duruma (M^{z+}) getirir ve daha sonra sürekli olarak yeniden daha fazla reaksiyon üretmek için hücre aracılığıyla geri dönüştürülür. MEO'nun, düşük sıcaklık değerlerinde (90 °C'ye kadar) ve atmosfere yakın basınçta kullanılma avantajı vardır; elektrokimyasal hücre güç kaynağını kapatarak kolay bir şekilde kontrol edilebilir ve toksinleri üretmez. Bu proses solüsyondan metalik redoks çiftlerinin sınırlandırılması veya ayrılmasından kaçınmak için, tercihen %20'den daha yüksek olan bir organik bileşen ile katı atığı veya yoğunlaşmış solüsyonları arıtmak için kullanılmaktadır. Toplam organikler için, yüksek bir potansiyeli olan bir redoks çifti, mesela, Ag(I/II) (E°) 1.98 V), Co(II/III) (E°) 1.82 V), veya Ce(III/IV) (E°) 1.44 V), seçilmelidir. (M. Panizza ve Cerisola, 2009)

1.3.3.2.Oksitleyici Kimyasallar

Organik kirletici maddelerin düşük yoğunlaşmalarını içeren atık suların tahliyesi için, (mesela, %20'den daha düşük organik bileşen), MEO (Ayrıcılı (Edirekt) Elektro Oksidasyon) tavsiye edilmemektedir çünkü metalik redoks çiftleri, istenmeyen bir durum olan solüsyon-solüsyon ayrımı adımına ihtiyaç duyulabilir. Bu atıklar, yerinde kimyasal ayıraçlar oluşturularak ve onları daha az zararlı ürünlere çevirerek dolaylı elektroliz ile arıtılabilir. Oksitleyici kimyasallar anodik oksidasyon yoluyla (mesela, aktif klor, ozon veya persülfat) veya katodik indirgeme yoluyla (hidrojen peroksit) elektrotlarda üretilmiş olabilir. Endirekt H_2O_2 aracılı elektroliz etkili ve gelecek vaat eden bir proses olmasına rağmen katodik bir proses olduğu için, burada ele alınmamıştır. (M. Panizza ve Cerisola, 2009)

1.3.4.Organik Kirleticilerin Anodik Oksidasyonu

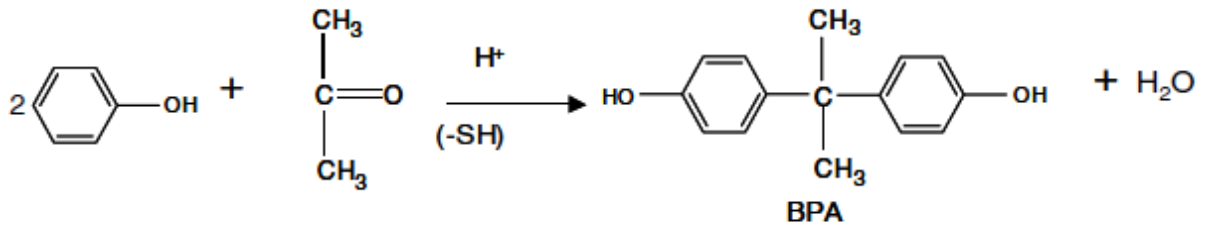
Organik bileşiklerin anodik oksidasyonu için iki temel strateji vardır. Birincisi elektrotta üretilmiş hidroksil radikallerinin katkılarıyla su tahliye bölgesinde yüksek bir anodik potansiyelde elektroliz yapmaktır. Elektrot materyalinin niteliği, hem proses seçiciliğini hem de etkililiğini kuvvetli bir şekilde etkiler. Özellikle, düşük oksijen üretimi aşırı potansiyeli olan grafit, IrO_2 , RuO_2 ve Pt, gibi anotlar sadece kısmi organik oksidasyona izin verirken, SnO_2 , PbO_2 ve BDD gibi yüksek oksijen üretimi aşırı gerilimi olan anotlar ise, organiklerin CO_2 'e tam oksidasyonunu destekler; dolayısıyla, atık su arıtımı için, bunlar ideal elektrotlardır. Bunların arasında, BDD anotları, en yüksek giderme oranını ve kararlılığını göstermektedir ve dolayısıyla bunlar endüstriyel ölçekli atık su arıtımı için umut vadeden anotlardır. (M. Panizza ve Cerisola, 2009)

İkinci strateji ise, bir kimyasal reaktif olarak yerinde bir redoks reaktantı üreten, endirekt elektroliz (oksidasyon) ile kirleticilerin oksitlenmesidir. İnorganik aracı, %15-20'den fazla organik bileşeni olan atık madde tahliyesi için kullanılan, metalik bir redoks çifti veya kimyasal bir reaktif olabilir (mesela, klor, ozon, peroksitler). Endirekt elektrolizde kitle transfer sınırlaması sorunu en az seviyededir fakat bu ya metalik redoks çiftlerinin ayrılmasını gerektirir ya da ikinci bir kirlilik meydana getirir. (M. Panizza ve Cerisola, 2009)

Laboratuvar ve deneme çalışmaları başarılı olduğu halde, bu yöntemlerin endüstriyel kullanımları, elektrokimyasal yöntemlerin nispeten yüksek enerji tüketiminden dolayı hala sınırlıdır. Bununla birlikte, yeni elektrot materyallerinin gelişmesi sayesinde, diğer teknolojilerin üzerinden belirli uygulamalar için özel avantajlardan dolayı, gelecekte elektrokimyasal oksidasyon giderek artan bir şekilde kullanılabilir. Ayrıca, enerji tüketimi, yüksek derecede oksitleyici hidroksil radikallerinin anodik ve katodik üretimi kombinasyonuna dayalı olarak adlandırılan "ileri elektrokimyasal oksidasyon prosesleri" kullanılarak azaltılabilir.(M. Panizza ve Cerisola, 2009)

1.4.Bisfenol-A (BPA) nın Genel Özellikleri

Bisfenol A sucul ortamda toksik etkiye sahip, 228.29 g/mol molekül ağırlığına sahip, kristal bej renkte, kokusuz, suda 298 mg/L çözünürlüğe sahiptir. Normal koşullarda katı kristal forma sahip olan Bisfenol-A (BPA) genel olarak 2,2-Bis (4-hidroksifenil) propan veya 4,4'-Isopropylidenediphenol olarak bilinmektedir. BPA, iki farklı yöntemle imal edilmektedir. Birincisi katalizörler ve katalizör promoterlerin mevcudiyetinde, düşük pH ve yüksek sıcaklık koşulları altında, fenolün aseton ile yoğunlaştırılmasına dayanmaktadır. Ham BPA daha sonra destilasyon teknolojisi kullanılarak saflaştırılmaktadır. Erimiş saflaştırılmış ürün süzülüp kurutulmaktadır. İkinci yöntemde benzerdir, ancak daha az atık üreten farklı katalizörleri ve arıtma teknolojisi kullanılmaktadır.(Prokop, Hanková, ve Jeřábek, 2004; Staples, Dome, Klecka, Oblock, ve Harris, 1998)



Şekil 1.8. Bisfenol-A'nın fenol ve asetondan elde edilişi. (Prokop et al., 2004)

Üretilen BPA'nın yaklaşık % 70'i için kullanılan Polikarbonat üretiminde, % 25'i epoksi reçine üretiminde ve geriye kalan % 5'i Fenoplast de dâhil olmak üzere çeşitli ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.(Tsai, 2006)

BPA üreticileri tarafından polikarbonat ve epoksi reçine, alev geciktiriciler ve diğer özel ürünlerin üretiminde bir ara ürün olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boyalar, elektrik ve elektronik parçaları yapıştırıcılar, koruyucu kaplamalar, otomotiv farları, koruyucu pencere camları, yapı malzemeleri, kompakt diskler, optik lensler, themal kâğıtlar, kâğıt kaplamalar gibi son ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.(Staples et al., 1998)

Bisfenol A'nın küresel üretim 1980'lerde 1 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. (Fiege et al., 2000). 2009 yılında üretim 2.2 milyon tona ve 2015 yılında 5.4 milyon ton civarındadır. Bu üretim artışıyla 2018 yılında yıllık 8.4 milyon ton BPA üretilmesi beklenilmektedir. (prweb, 2016) Bu üretimin %53'lük kısmını Asya, %25'lik kısmını Avrupa ve %18'lik kısmını Kuzey Amerika ülkeleri gerçekleştirmiştir. ABD, Tayvan, Güney Kore, Çin ve Japonya dünyanın en yüksek beş BPA üreticileri arasında yer almaktadır.(prweb, 2016) BPA üretimindeki bu dramatik artış BPA'nın çevresel yayılımı ve bertarafı konusunda önleyici tedbirlerin alınması konusunda gerekli çalışmaların hızla faaliyete konmasını gerektirmektedir.

Bisfenol A'nın yüksek üretim kapasitesi ve farklı kullanım alanları göz önünde bulundurulduğunda, çevreye önemli miktarlarda bisfenol A girişi olduğu tahmin edilebilir. Bu kimyasal maddenin kendi üretimi sırasında çevreye giren miktarı, üretim işlemi kapalı sistemlerde gerçekleştiğinden, minimal olarak kabul edilmektedir. Çevrede bulunan bisfenol A büyük ölçüde epoksi, polikarbonat ve polisülfon sertleştirici ve kauçuk imalatı sırasında oluşan büyük hacimlerdeki endüstriyel atık suların bir sonucudur.(Yıldız, 2009)

Birçok diğer kimyasal gibi bisfenol A (BPA) için de nehir ve göller başlıca lavabolardır; Bu nedenle, BPA'nın yaban hayatı üzerindeki etkileri ile ilgili verilerin çoğunluğu sürüngenler ve kuşlar da bazı mevcut verilerle, küçük bir ölçüde, amfibilerin, özellikle su omurgalıları, balıklar üzerine yapılan çalışmalardan elde edilmektedir.(Canesi ve Fabbri, 2015) BPA omurgalı hayvanlarda teratojen ve endokrin bozucu olarak bilinmektedir.(Flint, Markle, Thompson, ve Wallace, 2012) Teratojenik etkiler içinde bulunulan ortamın etkili konsantrasyonunun (1-10 mg / L aralığında) yüksek dozlarında görülürken; endokrin ve pleiotropik etkileri (μg / L seviyesinde) düşük dozlarında görülmektedir. (Flint et al., 2012; Iwamuro et al., 2003) BPA'nın hangi konsantrasyonunun çevresel olarak dikkate alınması gerektiği zor bir görevdir. Geniş bir veri koleksiyonuna göre bazı yazarlar yüsey sularındaki 12 $\mu\text{g}/\text{L}$ nin altındaki değerlerin çevresel olarak uygun olduğunu tanımlamışlardır.(Flint et al., 2012)

Drenaj, sulama ve yağmurlama için kullanılan PVC hortumlardaki BPA 4 ila 1730 mcg/L arasında değişen oranlarda sulara geçebilmektedir.(Yamamoto, Yasuhara, Shiraishi, ve Nakasugi, 2001) Ambalaj kâğıdı hamuru, kâğıt baskı ve ambalaj kartonu kâğıdı fabrikası atıksuları yüksek konsantrasyonda BPA içerir. BPA ayrıca hammadde olarak termal ve baskı kâğıdı kullanan atık kâğıt geri dönüşüm tesisleri atık sularındada bulunmakradır. (A. Rigol, Latorre, Lacorte, ve Barcelo, 2002; Anna Rigol, Latorre, Lacorte, ve Barceló, 2004) Su ortamlarına BPA nın ilk kontaminasyonu arıtma tesisleri ve çöp depolama tesisi deşarjları ile gerçekleşmektedir.(Kang, Aasi, ve Katayama, 2007) 4 adet katı atık düzenli depolama tesisi sızıntı sularında BPA seviyeleri 15 ila 5400 µg / L arasında olduğu ve arıtıldıktan sonra BPA seviyelerinin 0.5 ila 5.1 µg / L arasında olduğu görülmüştür. Atıksu arıtma tesisi ve katı atık depolama tesislerine yakın nehir bölgelerinde BPA seviyeleri yüksek iken, kaynaktan uzaklaştıkça seyrelme ve bozunma sonucu BPA seviyeleri düşebilmektedir.(Kim et al., 2004)

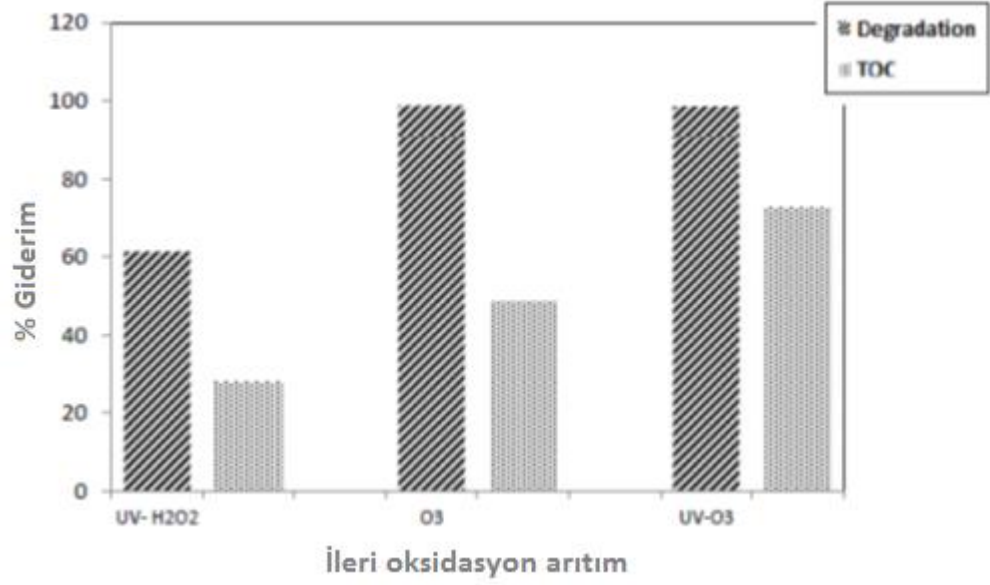
BPA, biyolojik olarak kolay parçalanabilen bir malzeme olduğundan iyi tasarlanmış atıksu arıtma tesislerinde kolayca arıtılabilir olmasına rağmen, hala pek çok endüstriyel atıksu ve belediye atık su arıtma tesislerinin çıkışlarında BPA tespit edilmektedir. Arıtma tesisi çıkışlarındaki bu artık BPA alıcı su ortamlarında BPA konsantrasyonun artmasına neden olacaktır.(Tsai, 2006)

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Neamtu ve Frimmel çalışmalarında, 25 °C da, pH 6.7 de, 254 nm dalga boyunda UV/H₂O₂ prosesi ile 118.7 mg/L konsantrasyona sahip BPA yı 90 dakikalık çalışma süresi sonunda, 8.5 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %45 ve 17 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda %60 oranında gidermeyi başarmışlardır.(Neamtu ve Frimmel, 2006)

Garoma ve arkadaşları, BPA nın ozonlama ile oksidasyonunu ve sulu çözeltide oluşan ara ürünleri araştırmışlardır. Çalışma yarıkesikli bir reaktörde 51 µM BPA (770 µM C) konsantrasyonunda ve 10 mg/L ozon gazı maruziyetinde ve pH 7 de gerçekleştirilmiştir. 5 dakikalık çalışma süresi sonunda artık BPA konsantrasyonu ölçüm limitlerinin altında kalarak ozonlama yönteminin etkinliğini kanıtlamıştır. Katekol, resorsinol, aseton, formaldehit ve organik asitler, asetik, formik, maleik, ve oksalik asit, reaksiyona ara ürünler olarak tanımlanmıştır. 2 saatlik çalışma süresi sonunda %41'lik TOK giderimi gerçekleşirken, 6 saatin sonunda bu oran %57 olarak ölçülmüştür. Bu ilave 4 saatlik ozonlama süresi boyunca sadece %16'lık giderme verimi bazı BPA okdidasyon ara ürünlerinin diğerlerinden ozonlamaya karşı daha dirençli olduklarını işaret etmektedir.(Garoma, Matsumoto, Wu, ve Klinger, 2010)

Ali de çalışmasında, UV/H₂O₂, O₃ ve UV/O₃ oksidasyon proseslerinin BPA nın oksidasyonunda farklı bozunma ve mineralizasyon giderim yüzdelerine sahip olduklarını göstermiştir. Şekil 2.1. de de görüleceği üzere, 11.6 mg/L BPA konsantrasyonu, pH 6 ve 90 dakikalık çalışma süreleri sonunda tüm oksidasyon prosesleri için BPA nın mineralizasyon oranı bozunma oranının altında kalmaktadır. UV/H₂O₂, O₃ ve UV/O₃ oksidasyon prosesleri için TOK giderme verimleri ise sırasıyla % 28, % 49 ve % 73 olarak gerçekleşmiştir.(Ali, 2014)



Şekil 2.1. BPA'nın bozunma ve mineralizasyon (TOK) giderim yüzdeleri arasındaki karşılaştırma (Ali, 2014)

Bisfenol A'nın toplam mineralizasyonu yarı-kesikli reaktörde katalitik ve katalitik olmayan ozonlama arıtımı ile araştırılmıştır. Katalitik olmayan ozonlama 4 dakikadan daha az sürede BPA bozulmasını tamamladı, yan ürünleri tamamen ozoninasyonu gerçekleştirilemedi. Tek ozonlama sistemlerinde 60 dakikada toplam organik karbon (TOK) un yalnızca % 35'inin dönüşümü gerçekleştirilebildi. 1 g/L alümina katalizörü kullanılarak TOK giderimi % 90 yükseltilmiştir. Katalizör taneciklerinin etkisi çalışmasında, katalizörün partikül boyutunun topak boyutundan toz boyutuna düşürüldüğünde belirli reaksiyon koşullarında TOK gideriminin % 44 den % 90'a önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte alümina katalizör miktarının 0.5 g/L den 4 g/L çıkarılmasının TOK giderimi üzerinde güçlü bir etkisinin olmadığı görülmüştür. (Keykavoos, Mankidy, Ma, Jones, ve Soltan, 2013)

Bisfenol A'nın ayrışması, ultrason (US), ultraviyole (UV) ışıma, ve her ikisi de (US/UV) kombinasyonu içeren çeşitli şartlar altında incelenmiştir. Başlangıç BPA konsantrasyonu, başlangıç anyon konsantrasyonunu (klorür ve sülfat iyonları) ve pH gibi işletme parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Analizler, yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle yapıldı. US/UV sistemi ile BPA'nın bozunması için optimum şartlar, 5 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonu, pH 3 ve 50 dakikalık çalışma süresidir. Bunun yanı sıra, yukarıdaki optimize edilmiş parametreler BPA içeren doğal suların arıtılmasında da test edildi. Maximum BPA giderimi (% 94.5) US/UV sisteminde, pH 3 te, 50 dakikalık çalışma süresi sonunda elde edilmiştir. Klorür ve sülfat gibi anyonların

eklenmesi US/UV sisteminin giderme verimini azaltmıştır. Klorürün en güçlü inhibitör olduğu bulunmuştur. Bunun bir sonucu olarak, deiyonize suda US/UV sisteminin verimliliği, doğal sudakinden daha yüksek olmuştur. (Fadaei ve Mardani, 2014)

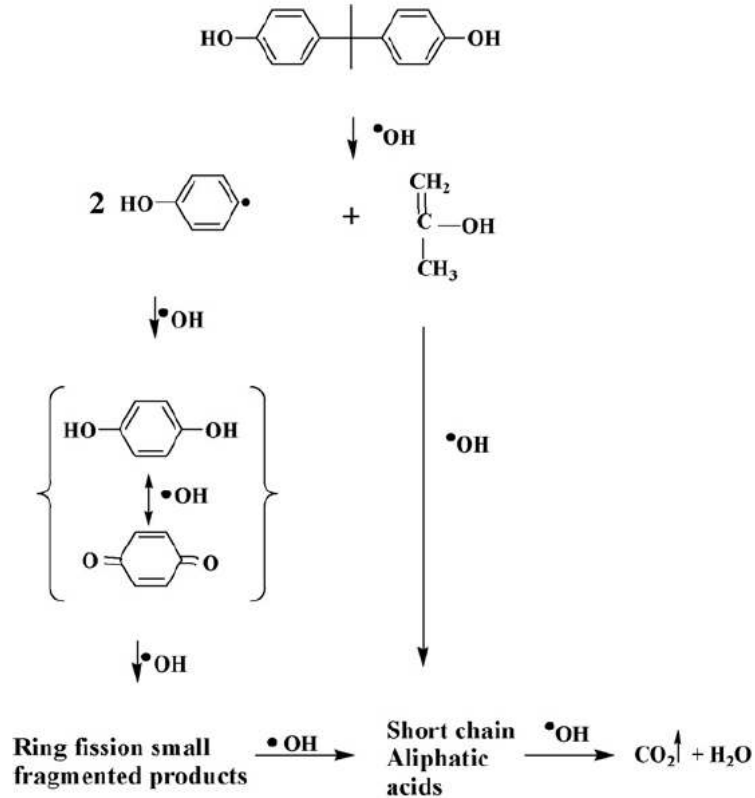
Oke ve Ogundugba, Bisfenol A'nın ozonlama ile giderimini, alkali pH ve başlangıç BPA konsantrasyonu gibi değişik işletme parametreleri eşliğinde araştırmışlardır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar ozonlamanın, kirlenmiş su veya endüstriyel atıksulardan BPA giderimi için etkin olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Çalışmada en yüksek BPA buzunma oranı % 81.13 ile pH 8.25'te elde edilmiştir. BPA'nın mineralizasyonu ise 1 ppm BPA konsantrasyonu, 6.67 mg/dak O₃ miktarı ve 120 dakikalık çalışma süresi sonunda, pH 8.25 için % 41.2 ve pH 11 için % 50.71 TOK giderimi olarak gerçekleşmiştir. (Oke ve Ogundugba, May 2-3, 2014)

Rivas ve arkadaşları UV-C (254 nm), UV/TiO₂, O₃, O₃/TiO₂, O₃/UV ve O₃/UV/TiO₂ oksidasyon proseslerinde ve aktif karbon ilaveli AC+O₃/UV ve AC+O₃/UV/TiO₂ oksidasyon proseslerinde başlangıç konsantrasyonu 1*10⁻⁴ mol/L olan BPA çözeltisini mineralize etmeye çalışmışlardır. Çalışmalarında sırasıyla;

UV prosesi için; I = 4.5*10⁻⁶ Einstein s⁻¹ L⁻¹, pH 5, T 20 °C ve 120 dak. şartlarında % 15 TOK giderimi, UV/TiO₂ prosesi için; I = 4.5*10⁻⁶ Einstein s⁻¹ L⁻¹, pH 5, T 20 °C, 1g/L TiO₂ ve 120 dak. şartlarında % 80 TOK giderimi, O₃ prosesi için; 30 ppm O₃, Qg = 40 L h⁻¹, pH 5, T 20 °C ve 120 dak. şartlarında % 30 TOK giderimi, O₃/TiO₂ prosesi için; 30 ppm O₃, Qg=40 L h⁻¹, pH 5, T 20 °C, 1g/L TiO₂ ve 120 dak. şartlarında % 60 TOK giderimi, O₃/UV prosesi için; I = 4.5*10⁻⁶ Einstein s⁻¹ L⁻¹ 30 ppm O₃, Qg = 40 L h⁻¹, pH 5, T 20 °C ve 120 dak. şartlarında % 70 TOK giderimi, O₃/UV/TiO₂ prosesi için; I = 4.5*10⁻⁶ Einstein s⁻¹ L⁻¹ 30 ppm O₃, Qg = 40 L h⁻¹, pH 5, 1g/L TiO₂, T 20 °C ve 120 dak. şartlarında % 100 TOK giderimi, AC+O₃/UV prosesi için; 4 g/L aktif karbon I = 4.5*10⁻⁶ Einstein s⁻¹ L⁻¹ 30 ppm O₃, Qg = 40 L h⁻¹, pH 5, T 20 °C ve 20 dak. şartlarında % 100 TOK giderimi, AC+O₃/UV/TiO₂ prosesi için; 4 g/L aktif karbon I = 4.5 * 10⁻⁶ Einstein s⁻¹ L⁻¹ 30 ppm O₃, Qg = 40 L h⁻¹, pH 5, 1g/L TiO₂, T 20 °C ve 20 dak. şartlarında % 100 TOK giderimi elde etmişlerdir. (Rivas, Encinas, Acedo, ve Beltran, 2009)

Murugananthan ve arkadaşları BDD elektrotlar kullanarak BPA'yı anodik oksidasyon ile mineralizasyonunu çalışmışlardır. 20 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip BPA için, 0.1M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak, pH 6'da, T, 25 °C ve 360 dakikalık deney süresi sonunda; 14.28 mA/cm², 25 mA/cm² ve 37.5 mA/cm² akım yoğunlukları için sırasıyla TOK giderim verimleri,

% 50, % 62 ve % 92 civarında gerçekleşmiştir. 37.5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0.1M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak, pH 6 da, T, 25 °C ve 360 dakikalık deney süresi sonunda; 10 mg/L, 20 mg/L ve 30 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla TOK giderim verimleri, % 92, % 92 ve % 85 civarında gerçekleşmiştir. 37.5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0.1M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak, 20 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonu, T, 25 °C ve 360 dakikalık deney süresi sonunda; başlangıç pH lar; pH 2, pH 6 ve pH 10 için sırasıyla TOK giderim verimleri, % 76, % 92 ve % 86 civarında gerçekleşmiştir. 37.5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 20 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonu, pH 6 da, T, 25 °C ve 360 dakikalık deney süresi sonunda; 0.1M Na₂SO₄, 0.1M NaNO₃ ve 0.1M NaCl elektrolit, için sırasıyla TOK giderim verimleri, % 92, % 84 ve % 58 civarında gerçekleşmiştir. 37.5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 20 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonu, pH 6 da, 0.1M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak T, 25 °C ve 360 dakikalık deney süresi sonunda; BDD, Pt ve GC anot elektrotlar için sırasıyla TOK giderim verimleri, % 92, % 15 ve % 2 civarında gerçekleşmiştir. (Murugananthan, Yoshihara, Rakuma, ve Shirakashi, 2008) Murugananthan ve arkadaşları BDD elektrot ile BPA'nın anodik oksidasyonu için şekil 2.2'deki reaksiyon mekanizmasını önermektedirler.



Şekil 2.2. BDD elektrot ile BPA anodik oksidasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.

(Murugananthan et al., 2008)

Cui ve arkadaşları, Pt, Ti/BDD, Ti/Sb–SnO₂ ve Ti/RuO₂ ten oluşan 4 farklı anot ile BPA yı oksitleyerek bosundurmaya çalışmışlardır. 100 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonu, 0.1M Na₂SO₄ elektrolit kullanılarak 10 mA/cm² ve 50 mA/cm² akım yoğunluğundagerçekleştirilen deneylerde; 10 mA/cm² düşük akım yoğunluğu için TOK giderim verimleri büyükten küçüğe sırasıyla, Ti/Sb–SnO₂ > Ti/BDD > Pt > Ti/RuO₂ şeklinde gerçekleşirken, 50 mA/cm² yüksek akım yoğunluğu için Ti/BDD > Ti/Sb–SnO₂ > Pt > Ti/RuO₂ şeklinde gerçekleşmiştir. (Cui, Li, ve Chen, 2009)

Sharma ve arkadaşları, UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oksidasyon proseslerini kullanarak su ortamındaki BPA yı mineralize etmeye çalışmışlardır. BPA nın mineralizasyonunda, TOK giderme verimlerinde UV/S₂O₈²⁻ oksidasyon prosesi % 55 lik giderim sağlarken, UV/H₂O₂ prosesi % 38 lik verim sağlamıştır. Bu durum SO₄ radikallerinin yüksek stabilitesi ve BPA için HO radikallerden daha yüksek bir seçicilikleri ile ilişkilendirilmektedir. Klorür, bikarbonat ve HA (Hümik Asit) gibi su matriks bileşenlerinin varlığı, BPA giderme verimliliği etkiler. Bu bileşenlerin varlığının, BPA nın bozunmasını farklı derecelerde etkilediği görülmüştür. BPA nın UV/H₂O₂ prosesi ile oksidasyonun bu matriks bileşenlerden herhangi birinin mevcudiyeti ile inhibe edildiği görülmüştür. Bununla birlikte, Cl ve HCO₃ mevcudiyeti (5 mM e kadar) ve HA (5 mg/L kadar) BPA degradasyonunu artırır. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda, bu bileşenler BPA oksidasyonunu inhibe eder. (Sharma, Mishra, ve Kumar, 2015)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

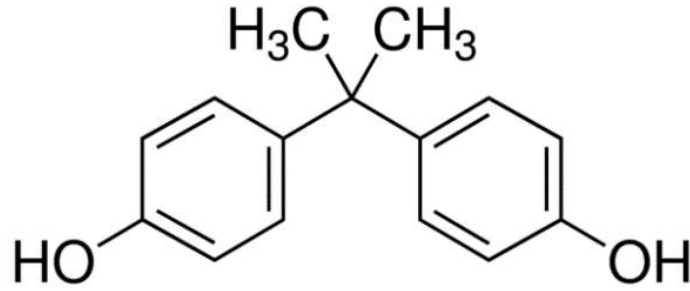
Bu çalışmada yüksek toplam organik karbon (TOK) içeriğine sahip Bisphenol A çözeltisi kullanıldı. Bisphenol A safsuda çözündürülerek sentetik Bisphenol A atıksuyu oluşturuldu. Çözelti iletkenliği çözeltiliye zayıf bir asit olan fosforik asit ilave edilerek istenen değere ayarlandı. Çalışmada Şekil 3.1. de görüntüsü verilen Aldrich marka Bisphenol A kullanıldı. Bisphenol A' nın özellikleri Çizelge 3.1.'de görülmektedir. Bir kimyasal bileşiğin yapısal formülü, atomların nasıl düzenlendiğini gösteren moleküler yapının bir grafik gösterimi olarak bilinmektedir. Şekil 3.2. de Bisphenol A 'nın yapısal formülü verildi.



Şekil 3.1. Bisphenol A görünümü

Çizelge 3.1. Bisphenol A Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Parametre	Değer / Durum
Eşanlanımları	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane 4,4'-Isopropylidenediphenol
CAS numarası	80-05-7
Moleküler formülü	$C_{15}H_{16}O_2$
Kimyasal Formülü	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$
Moleküler ağırlığı (g/mol)	228.29
Bağıl yoğunluk 25 °C	1.2 g/cm ³
Suda çözünürlük 25° C	0.298 g/L
Fiziksel hali	Kristal bej
Oral toksisite (fare) LD ₅₀ (mg/kg)	2000-5000

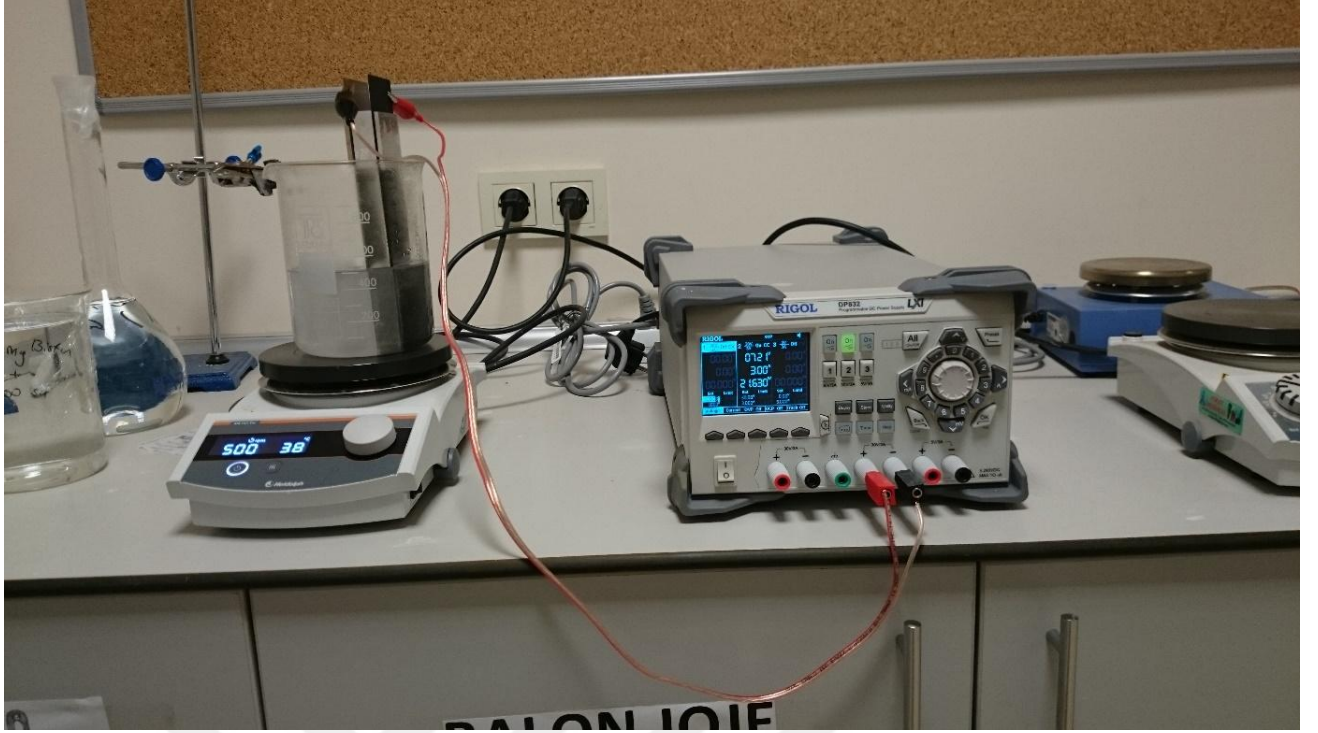


Şekil 3.2. Bisphenol A 'nın Yapısal Formülü

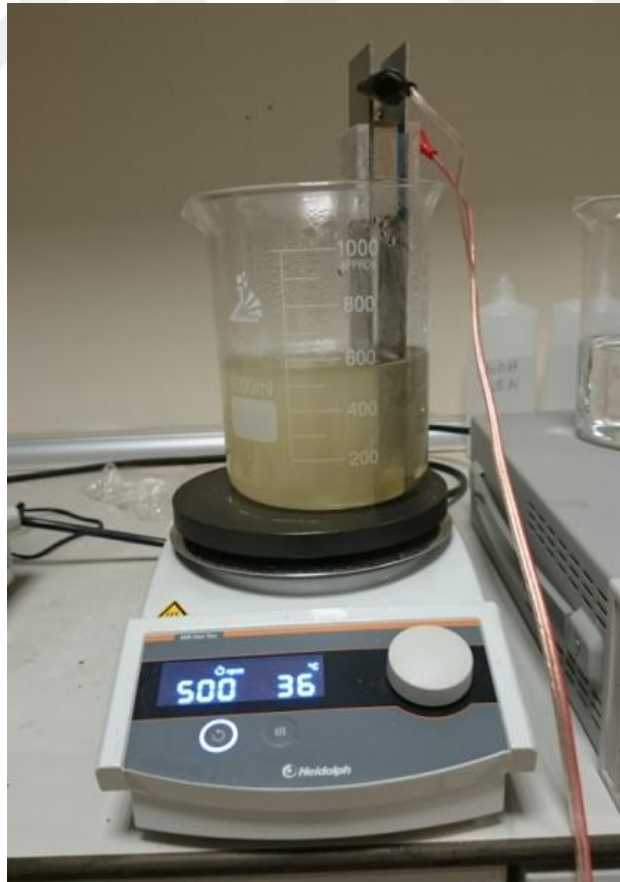
3.2. Deney Düzeneği

Deneylerinde kullanılan reaktör ve deney düzeneği şekil 3.3. 'de, reaktör düzeneği ise şekil 3.4 'te görülmektedir. Deney sisteminde reaktör olarak 1000 ml hacme sahip payrex beher kullanıldı. Her deney için reaktöre 500 ml bisfenol A çözeltisi yerleştirildi. Çözeltide elektrotlar arası iletkenliği sağlaması amacıyla elektrolit olarak fosforik asit eklendi. Reaktörde 60*200 mm boyutlarında 1 anot ve 1 katot olmak üzere 5, 10, 15, 20 ve 25 mm gibi farklı aralıklarla

yerleştirilmiş iki elektrot kullanıldı. Anot elektrot olarak BDD (Boron Doped BDD) ve MMO (Mixed Metal Oxide) elektrotlar (Ti/PtO_2 , $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Ti/PtO}_2\text{-IrO}_2$) kullanıldı. Tüm MMO elektrotların alt malzemesi titanyumdan (Ti) oluşmaktadır. Titanyum üzerindeki oksit kaplamalar ise sırasıyla şunlardan oluşmaktadır; Platin Oksit (PtO_2), Rutenyum-Titanyum Oksit ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$), Rutenyum-İridyum Oksit ($\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$), İridyum-Tantal Oksit ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$), Platin-İridyum Oksit ($\text{PtO}_2\text{-IrO}_2$). Anot elektrotların özellikleri Çizelge 3.2.'de görüntüleri ise Şekil 3.5.'de verilmiştir. Katot olarak paslanmaz çelik elektrot kullanıldı. 67 mm lik kısmı suya batık olarak çalıştırılan elektrotların toplam aktif yüzey alanı 60×67 mm olup toplam 40 cm^2 dir. Her deneyden önce elektrotlar, yüzeyinde biriken safsızlıklardan arındırılması amacıyla aseton veya fosforik asit ile silindi ve saf su ile yıkandı. Karıştırma hızının TOK giderme verimi üzerine etkisini incelemek için manyetik karıştırıcı hızı 0, 250, 500, 750 ve 1000 rpm gibi farklı karıştırma hızlarına ayarlanarak karıştırma hızının etkisi incelendi. Karıştırıcı olarak Heidolph marka dijital manyetik karıştırıcılar kullanıldı. Reaktörde deney süresi boyunca, elektrotlar arası gerilimden kaynaklanan sıcaklık artışı, reaktörün dış çeperine dışarıdan hava verilerek $38\text{-}42 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında tutuldu. Çözelti sıcaklığı lazer termometre kullanılarak takip edildi. Sistemde güç kaynağı olarak Agilent ve Rigol marka programlanabilir (Agilent U8032A 0-60V / 0-3A Agilent U8002A 0-30V / 0-5A Rigol DP832 0-30V / 0-3A) dijital (D.C.) doğru akım güç kaynakları kullanıldı.



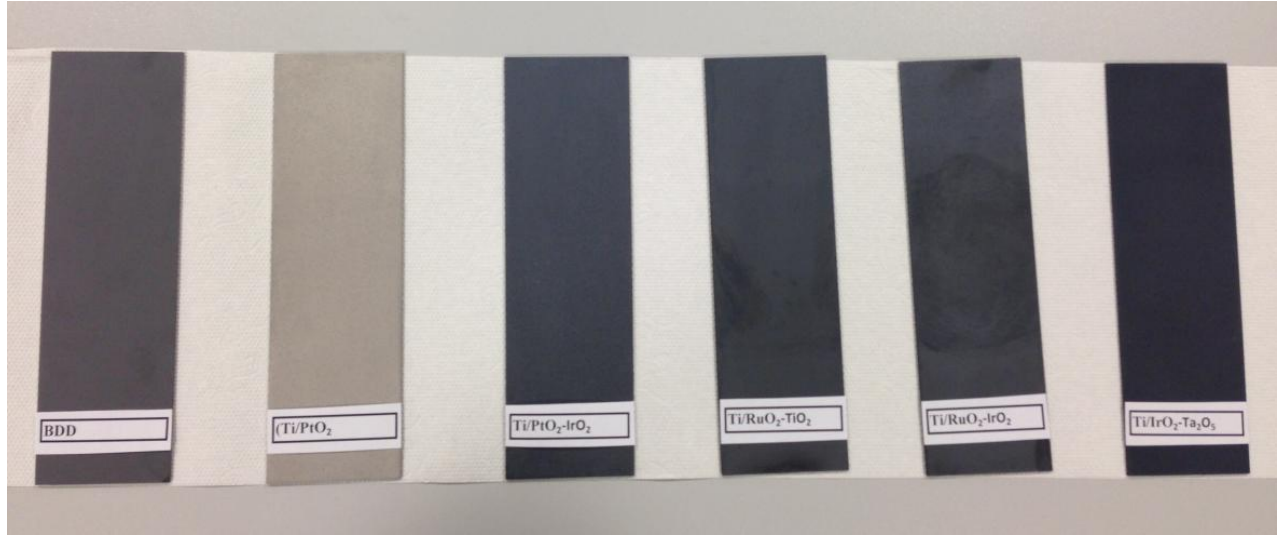
Şekil 3.3. Reaktör ve Deney Düzenegi



Şekil 3.4. Reaktör Düzenegi

Çizelge 3.2. Anot elektrotların özellikleri

Anot Elektrot	Kaplama Malzemesi	Alt Malzeme	Elektrot Maliyeti
BDD	Diamond	Niobyum	36 Birim
Ti/PtO ₂	Platin Oksit	Titanyum	2 Birim
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	Rutenyum Oksit - Titanyum Oksit	Titanyum	1 Birim
Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Rutenyum Oksit - İridyum Oksit	Titanyum	1 Birim
Ti/PtO ₂ -IrO ₂	Platin Oksit - İridyum Oksit	Titanyum	1 Birim
Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	İridyum Oksit - Tantal Oksit	Titanyum	1 Birim



Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan BDD ve MMO anot elektrotlar

3.3. Deneysel İşlem

Çalışmanın başında hazırlanan stok çözeltisinin TOK değeri cihazda ölçülerek giriş TOK değeri kaydedildi. Anot ve katot elektrot arasındaki mesafe ayarlandıktan sonra, elektrotlar reaktöre yerleştirildi. Reaktöre 500 ml. BPA çözeltisi konuldu. Anot ve katot elektrik bağlantıları yapıldıktan sonra güç kaynağı üzerinde istenen akım (amper) değeri girildikten sonra proses çalıştırıldı. 120, 180, 240, 300 ve 360 dakikanın sonunda TOK ölçümleri için reaktörden numuneler alındı. Alınan numuneler daha sonra TOK cihazında ölçüldü.

3.4. Analitik Yöntem

3.4.1 TOK Ölçümleri

Çalışmanın başında hazırlanan stok çözeltilerinden ve sonunda reaktörden alınan numuneler TOK cihazında ölçüldü. Çalışmada TOK ölçümleri Teledyne Tekmar marka, Torch model cihazda yapıldı. Her ölçüm 3 tekrarlı yapılarak, 3 sonucun ortalaması alındı.

3.4.2. TOK Teorisi ve Cihazın Özellikleri

Toplam organik karbon (TOK) analizi organik maddeler için atık su ve belediye suyunun analiz edilme ihtiyacından gelişmiştir. Bunu koruma ve görüntüleme ve ölçüm bulaşma seviyelerinin kriterlerini koyma Kongre tarafından Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)'nin 1976'da kanunlaştırılmasından sonra farkına varılmıştır. Bu hareket atık kurtarma tesislerini işletenlerin 3 aylık bir döneme ilişkin toprak sularını organik karbon seviyesi ve organik halojen tuzu seviyesi için göstermesini gerektirir. TOK analizcileri ayrıca genellikle yarı iletken ve farmasötikal endüstrilerinde sanayi suyunun kalitesini göstermek için kullanılır. Çünkü organik materyal kirlenmeye sebebiyet verebilir, TOK analizi ayrıca kaynatıcılar, turbinler ve saflaştırıcı aygıtları gibi sanayi aygıtlarının da korunması için kullanılır. Buna ilave olarak, toprak, kil ve çöküntüler gibi katılardaki TOK seviyesi yeni ilgilenilen alanlardan biridir. Güvenli ve kanıtlanmış Yüksek Sıcaklık Yakımı kullanıldığında (HTC), karbonlu materyalin karbon dioksit oksitlenmesi ardından CO₂ ürününün NDIR ile saptanması, Torch 50 ppbC'den 30,000 ppmC'ye kadar duyarlıdır. Değişik karbon çeşitleri daha önceden tanıtılan bir aygıt metoduyla seçilerek bağımsız olarak saptanılabilir. Bunlar:

- Toplam Karbon (TC)
- İnorganik Karbon (IC)
- Toplam Organik Karbon (TOK = TC-IC)
- Purge Edilemeyen Organik Karbon (puskurtma yoluyla NPOC veya TOK)

Oksitlenen ürünler NDIR dedektörüne süpürülür ve CO₂ seçicidir. Çıkış valfi dedektörün basınçlandırılmasına olanak vermek için kapatılır. Dedektördeki gazlar bir kere dengeye ulaştınca, CO₂

konsantrasyonu analiz edilir. Bu NDIR' daki numune gaz akışının basınçlandırılması patenli bir tekniktir ve doğrudan akış teknolojisiyle kıyaslandığında tek okuyuşta oksitlenen ürünlerinin tumunu artan bir duyarlılık ve kesinlikle ölçülmesine olanak sağlar. Çıkış sinyali CO₂ konsantrasyonu ile orantılıdır ve taşıyıcı gazda numunenin oksitlenmesinden oluşturulur. PC şu işlemleri kontrol etmek için TOK Teklink yazılımını kullanır; Dedektor sinyalini işler ve doğrusal çok noktalı kalibrasyon verisine göre numunenin son konsantrasyonunu rapor eder. (Teledynetekmar, 2016) Şekil 3.6. 'da TOK ölçümlerinin yapıldığı cihazın görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.6. Teledyne Tekmar Torch TOK Analiz Cihazı Görünümü (Teledynetekmar, 2016)

3.4.3. Kullanılan Eşitlikler

TOK giderme verimi, E , aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

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

Akım yoğunluğu, J , aşağıdaki eşitlikle hesaplandı.

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.2)$$

Burada; J : Akım yoğunluğu, mA/cm², I : Akım şiddeti, mAmper, A : Aktif anot yüzey alanı, cm² 'dir. Enerji Tüketimi. Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden hesaplırsak,

$$E = V * I * t \quad (3.3)$$

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

Bu çalışmada grafikler ve korelasyonlarda Excel programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Anot Elektrot Tipinin TOK Giderme verimine Etkisi

Bisfenol A'nın mineralizasyon çalışması 2 aşamada gerçekleştirmiştir. Birinci aşamada elektrot tipinin TOK giderme verimine etkisi 3 farklı akım yoğunluğunda araştırıldı. İkinci aşamada ise en etkili anot elektrot seçilerek, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe, bisfenol A konsantrasyonu ve elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu gibi parametrelerin TOK giderme verimi üzerine etkileri araştırıldı. Ayrıca TOK giderimi için harcanan elektrik miktarına bağlı olarak SEC (Specific Energy Consumption) Spesifik Enerji Tüketimleri hesaplandı.

Spesifik Enerji Tüketimi (SEC) çoğu elektrokimyasal arıtma prosesinde işletme maliyetinin baskın bileşenidir. Uygulanan akım ve potansiyel sistemin ekonomik yönünü değerlendirmek için kullanılan iki temel parametredir. SEC her kg TOK giderimi için kWh olarak tüketilen enerji miktarıdır ve aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$SEC = (V \cdot I \cdot t) / TOK_{gid} \quad (4.1.)$$

Burada V elektrotlar arası (voltaj), I uygulanan akım (amper), t deney süresi (saat), TOK_{rem} giderilen TOK miktarıdır.

4.1.1. Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi üç farklı akım yoğunluğu (J 25 mA/cm², J 75 mA/cm² ve J 125 mA/cm²) değeri için araştırıldı. Deneyler 360 dk.lık sürede tamamlandı ve her saat başı numune alınarak TOK değerleri ölçüldü. Deneylerde pH ayarlaması yapılmamış olup, deney çözeltinin doğal pH'sında (pH 2,5) başlatılıp çalışma sonunda deneyin pH'sı ölçüldü. Deney sonunda pH değişiminin en fazla 0,2 birim değiştiği tespit edildi. Deney süresi boyunca meydana gelen sıcaklık artışı, reaktörün dış çeperine dışarıdan hava verilerek 38-42 °C aralığında tutuldu.

4.1.1.1 25 mA/cm² Akım Yoğunluğunda MMO ve BDD Elektrotların TOK Giderme Verimi

1 A ($J = 25 \text{ mA/cm}^2$) için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri Çizelge 4.1. 'de görülmektedir. Çizelge 4.1. 'deki değerlerden Şekil 3.1. (a) ve (b) oluşturuldu.

Çizelge 4.1. 25 mA/cm² Akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

Akım Yoğunluğu	Anot Elektrot	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
		120 dak.	180 dak.	240 dak.	300 dak.	360 dak.	120 dak.	180 dak.	240 dak.	300 dak.	360 dak.
$J = 25 \text{ mA/cm}^2$	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	13,91	17,39	20,00	22,61	25,22	989,50	1187,40	1376,70	1522,31	1637,79
	RuO ₂ -IrO ₂	15,65	17,39	20,87	23,48	26,09	963,56	1300,80	1445,33	1605,93	1734,40
	BDD	56,52	68,70	82,61	89,57	99,13	506,22	624,76	692,72	798,64	865,89
	PtO ₂	20,87	25,22	30,43	33,91	39,13	708,00	878,90	970,97	1089,23	1132,80
	PtO ₂ -IrO ₂	14,78	18,26	20,87	24,35	26,96	904,94	1098,86	1282,00	1373,57	1488,77
	RuO ₂ -TiO ₂	16,52	20,00	23,48	26,96	29,57	785,68	973,57	1105,78	1203,87	1317,18

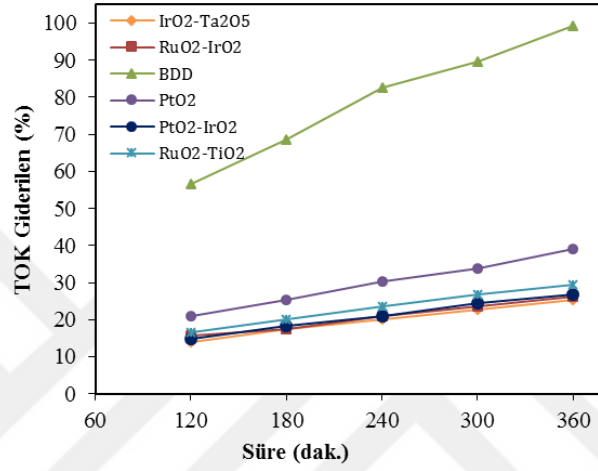
Şekil 4.1. (a)'da $J = 25 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu için farklı anot elektrotlarla gerçekleştirilen TOK giderme deneyi sonuçları görülmektedir. Tüm elektrot tipleri için deney süresi boyunca TOK gideriminin arttığı görülmektedir. Anot elektrotlar arasındaki TOK giderme verimine bakıldığında, BDD elektrotun MMO elektrotlara oranla çok daha fazla TOK giderdiği görülmektedir. 360 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi BDD elektrot için % 99.13 olarak gerçekleşirken, MMO elektrotlar için sırasıyla PtO₂ % 39.13, RuO₂-TiO₂ % 29.57, PtO₂-IrO₂ % 26.96, RuO₂-IrO₂ % 26.09 ve IrO₂-Ta₂O₅ % 25.22 olarak gerçekleşti.

Şekil 4.1. (b)'de $J = 25 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir.

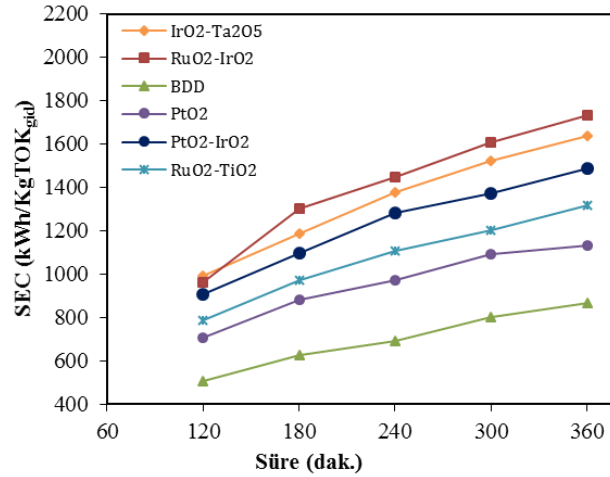
SEC değeri açısından en iyi değer 506 – 866 kWh/kgTOK_{rem} aralığı ile en iyi TOK giderme verimine sahip olan BDD elektrot için gerçekleşti. MMO elektrotların SEC değerleri TOK giderme verimlerine göre SEC değerleri küçükten büyüğe PtO₂, RuO₂-TiO₂, PtO₂-IrO₂, IrO₂-Ta₂O₅ ve RuO₂-IrO₂ şeklinde sıralanmaktadır. RuO₂-IrO₂ TOK giderme veriminin IrO₂-Ta₂O₅ elektrotan daha yüksek olmasına rağmen IrO₂-Ta₂O₅ elektrodun SEC değerinin daha düşük olması; deney sırasında ölçülen elektrotlar arası potansiyel farkının (V) her elektrot için farklı olmasından ileri gelmektedir. Yüksek volt değerleri kWh cinsinden enerji tüketiminin artmasına neden olmakta ve SEC değerini arttırmaktadır. Deney boyunca RuO₂-IrO₂ anot elektrot ile katot

elektrot arasındaki potansiyel farkı, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anot elektrot ile katot elektrot arasındaki potansiyel farkından daha büyük bir değer olarak ölçüldü.

BDD elektrotlar en yüksek giderme verimlerine sahipken yapılarından kaynaklı özellikleri nedeniyle çalışma boyunca yapılan her deneyde diğer elektrotlardan daha yüksek volt değerlerine sahip oldukları ölçüldü.



(a)



(b)

Şekil 4.1. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 25 mA/cm^2 , Bisfenol A C0: 150 mg/L , Karıştırma Hızı: 500 rpm , Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm , Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M , İletkenlik: 22.1 mS/cm)

4.1.1.2 75 mA/cm² Akım Yoğunluğunda MMO ve BDD Elektrotların TOK Giderme Verimi

3 A (J 75 mA/cm²) için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri Çizelge 4.2. 'de görülmektedir. Çizelge 4.2. 'deki değerlerden Şekil 4.2. (a) ve (b) oluşturuldu.

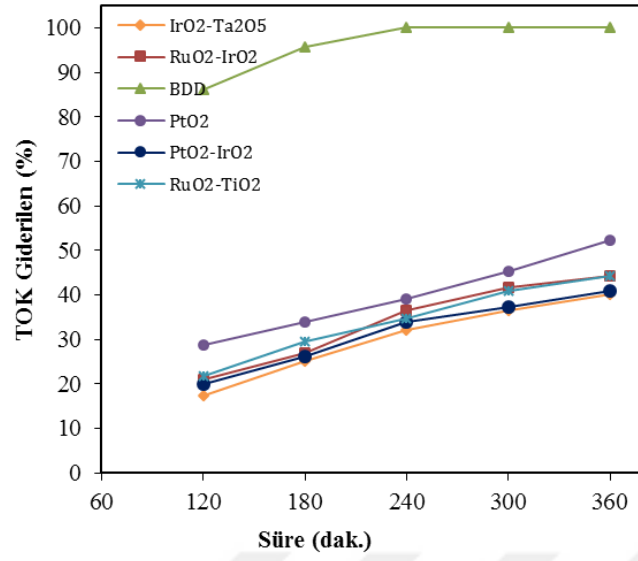
Çizelge 4.2. 75 mA/cm² Akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

Akım Yoğunluğu	Anot Elektrot	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
		120 dak.	180 dak.	240 dak.	300 dak.	360 dak.	120 dak.	180 dak.	240 dak.	300 dak.	360 dak.
J = 75 mA/cm ²	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	17,39	25,22	32,17	36,52	40,00	4503,60	4658,90	4868,76	5361,43	5874,26
	RuO ₂ -IrO ₂	20,87	26,96	36,52	41,74	44,35	4412,00	5123,61	5042,29	5515,00	6228,71
	BDD	86,09	95,65	100,00	100,00	100,00	1310,79	1769,56	2256,83	2821,04	3385,25
	PtO ₂	28,70	33,91	39,13	45,22	52,17	3017,45	3829,85	4425,60	4787,31	4978,80
	PtO ₂ -IrO ₂	20,00	26,09	33,91	37,39	40,87	4185,39	4813,20	4936,62	5596,74	6144,51
	RuO ₂ -TiO ₂	21,74	29,57	34,78	40,87	44,35	3639,36	4014,00	4549,20	4839,57	5352,00

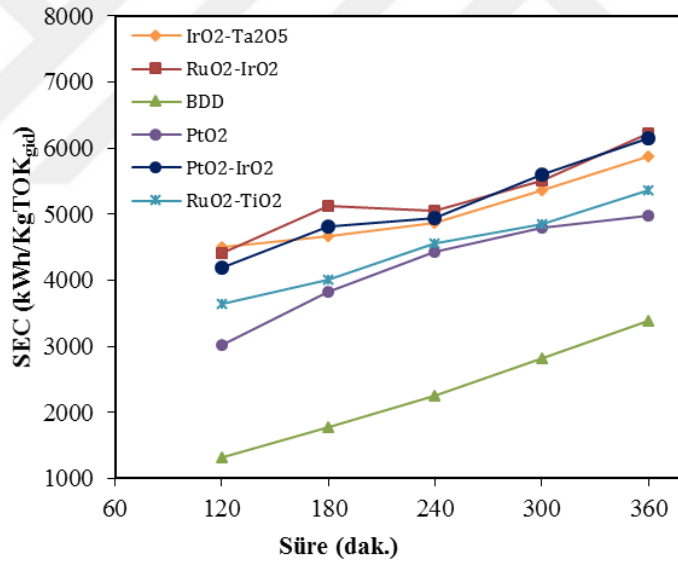
Şekil 4.2. (a)'da J 75 mA/cm² akım yoğunluğu için farklı anot elektrotlarla gerçekleştirilen TOK giderme deneyi sonuçları görülmektedir. Tüm elektrot tipleri için deney süresi boyunca TOK gideriminin arttığı görülmektedir. Anot elektrotlar arasındaki TOK giderme verimine bakıldığında, BDD elektrotun MMO elektrotlara oranla çok daha fazla TOK giderdiği görülmektedir. BDD elektrodun deneyin 240 dakikalık kısmından sonra % 100 lük verime ulaştığı ve bisfenol A 'nın tamamını mineralize ettiği görülmektedir. Diğer taraftan 360 dakikalık deney süresi sonunda MMO elektrotlar için TOK giderme verimi sırasıyla PtO₂ % 52.17, RuO₂-TiO₂ % 44.35, RuO₂-IrO₂ % 44.35, PtO₂-IrO₂ % 40.87 ve IrO₂-Ta₂O₅ % 40.00 olarak gerçekleşti.

Şekil 4.2. (b)'de J 75 mA/cm² akım yoğunluğu için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir.

SEC değeri açısından en iyi değer % 100 lük giderimin sağlandığı 240. Dakika için 1311 - 2257 kWh/kgTOK_{gid} aralığı ile DBB elektrot için gerçekleşti. MMO elektrotların SEC değerleri TOK giderme verimlerine göre SEC değerleri küçükten büyüğe PtO₂, RuO₂-TiO₂, IrO₂-Ta₂O₅, PtO₂-IrO₂ ve RuO₂-IrO₂ şeklinde sıralanmaktadır. BDD elektrot tarafından TOK 'un tamamının giderildiği 240. dakika baz alındığında, 75 mA/cm² akım yoğunluğunda MMO elektrotlar için hesaplanan SEC değerleri BDD elktrodun ortalama 2-2.5 katı olabilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.2. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 75 mA/cm², Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)

4.1.1.3 125 mA/cm² Akım Yoğunluğunda MMO ve BDD Elektrotların TOK Giderme Verimi

5 A (J 125 mA/cm²) için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri Çizelge 4.3. 'de görülmektedir. Çizelge 4.3. 'deki değerlerden Şekil 4.3. (a) ve (b) oluşturuldu.

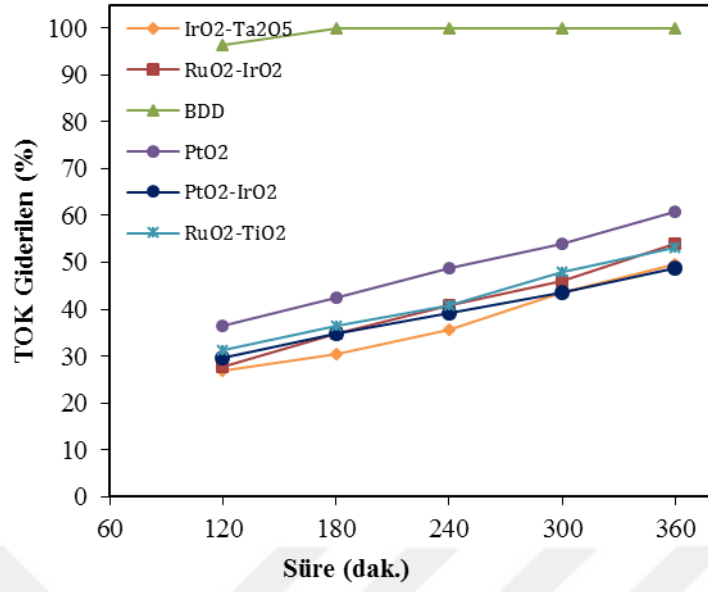
Çizelge 4.3. 125 mA/cm² Akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

Akım Yoğunluğu	Anot Elektrot	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
		120 dak.	180 dak.	240 dak.	300 dak.	360 dak.	120 dak.	180 dak.	240 dak.	300 dak.	360 dak.
J = 125 mA/cm ²	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	26,96	30,43	35,65	43,48	49,57	7303,23	9702,86	11043,90	11320,00	11915,79
	RuO ₂ -IrO ₂	27,83	34,78	40,87	46,09	53,91	7355,00	8826,00	10015,32	11101,89	11388,39
	BDD	96,52	100,00	100,00	100,00	100,00	2486,49	3600,00	4800,00	6000,00	7200,00
	PtO ₂	36,52	42,61	48,70	53,91	60,87	5841,90	7511,02	8762,86	9893,55	10515,43
	PtO ₂ -IrO ₂	29,57	34,78	39,13	43,48	48,70	6787,06	8653,50	10256,00	11538,00	12362,14
	RuO ₂ -TiO ₂	31,30	36,52	40,87	47,83	53,04	6305,56	8107,14	9659,57	10318,18	11163,93

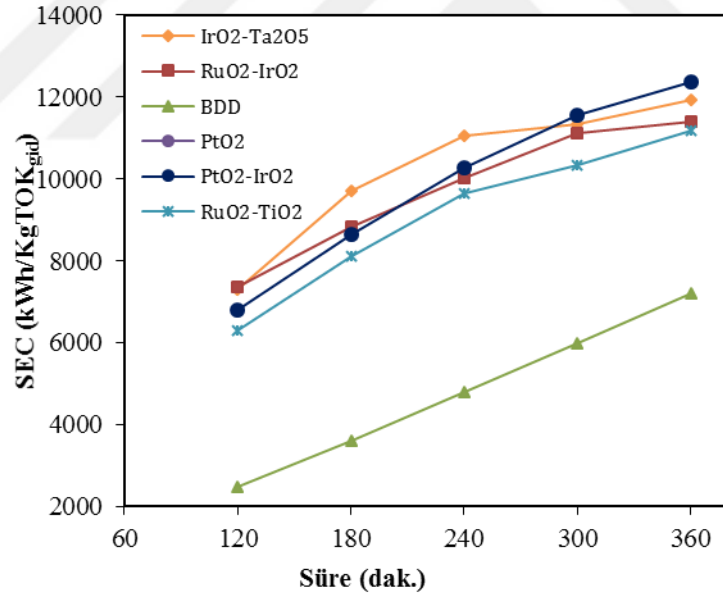
Şekil 4.3. (a)'da J 125 mA/cm² akım yoğunluğu için farklı anot elektrotlarla gerçekleştirilen TOK giderme deneyi sonuçları görülmektedir. Tüm elektrot tipleri için deney süresi boyunca TOK gideriminin arttığı görülmektedir. Anot elektrotlar arasındaki TOK giderme verimine bakıldığında, BDD elektrotun MMO elektrotlara oranla çok daha fazla TOK giderdiği görülmektedir. BDD elektrodun deneyin 180 dakikalık kısmından sonra % 100 lük verime ulaştığı ve bisfenol A 'nın tamamını mineralize ettiği görülmektedir. Diğer taraftan 360 dakikalık deney süresi sonunda MMO elektrotlar için TOK giderme verimi sırasıyla PtO₂ % 60.87, RuO₂-IrO₂ % 53.91, RuO₂-TiO₂ % 53.04, IrO₂-Ta₂O₅ % 49.57 ve PtO₂-IrO₂ % 48.70 olarak gerçekleşti.

Şekil 4.3. (b)'de J 125 mA/cm² akım yoğunluğu için her anot elektrodun giderdiği TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir.

SEC değeri açısından en iyi değer % 100 lük giderimin sağlandığı 180. Dakika için 2487 - 3600 kWh/kgTOK_{gid} aralığı ile BDD elektrot için gerçekleşti. MMO elektrotların SEC değerleri TOK giderme verimlerine göre SEC değerleri küçükten büyüğe PtO₂, RuO₂-TiO₂, RuO₂-IrO₂, IrO₂-Ta₂O₅ ve PtO₂-IrO₂ şeklinde sıralanmaktadır. BDD elektrot tarafından TOK 'un tamamının giderildiği 180. dakika baz alındığında, 125 mA/cm² akım yoğunluğunda MMO elektrotlar için hesaplanan SEC değerleri BDD elktrodun ortalama 2-3 katı olabilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.3. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm², Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)

BDD elektrot MMO elektrotlardan farklı olarak % 100 giderme verimi elde eden tek elektrot oldu. 75 mA/cm² akım yoğunluğunda 240. dakika ve 125 mA/cm² akım yoğunluğunda 180. Dakika sonunda bisfenol A ‘nın tamamını mineralize etmeyi başardı. MMO elektrotlardan PtO₂ bu akım yoğunlukları ve süreler sonunda % 39.13 ve % 42.61 TOK giderimi ile diğer elektrotlardan nispeten daha iyi görünürken, diğerleri ancak ortalama % 34 ve % 35 ‘lik bir giderme sağlamakta. Anot elektrotlar arasındaki TOK giderme verimine bakıldığında, BDD elektrodun MMO elektrotlardan çok daha üstün bir giderme verimine sahip olduğu görülmektedir.

Elektrooksidasyon hücresine (reaktör) uygulanan akım arttırıldıkça, akımın geçtiği elektrolitin (bisfenol A çözeltisi) iletkenliği sabit olduğundan, elektrotlar arası potansiyel (V) artmaktadır. Bunun sonucu olarak giderilen TOK miktarı uygulanan akım oranında artmadığından, SEC miktarı uygulanan akım arttıkça arttığı görülmektedir.

Elektrooksidasyon prosesinde katotta OH⁻ iyonu çıkışı nedeniyle deney süresince pH ‘nın arttığı bilinmektedir. Aynı şekilde pH artışı akım yoğunluğu ile de doğru orantılıdır. Anot elektrot tipinin TOK giderme verimine etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonunun büyüklüğü pH ‘nın artışını durdurdu ve neredeyse bütün deney süresince deneyin aynı pH ‘da kalmasını sağladı.

4.2. BDD Anot Elektrotların TOK Giderme verimine Etkisi

BDD anot elektrodun TOK giderme verimine etkisi, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe, Bisfenol A konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonu parametreleri değiştirilerek incelendi.

4.2.1. Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi

Akım yoğunluğunun TOK giderme verimine etkisi beş farklı akım yoğunluğunda (J 25, 50, 75, 100 ve 125 mA/cm²) araştırıldı. Deneyler 90 dakikalık sürede tamamlandı ve her 15 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

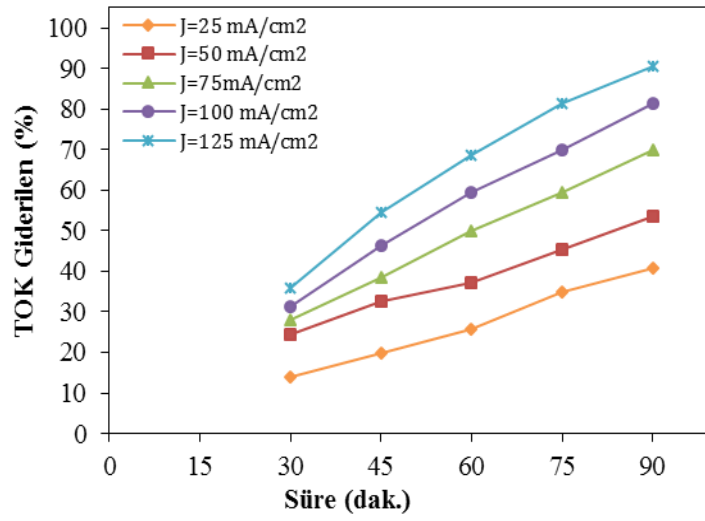
Çizelge 4.4. ‘de beş farklı akım yoğunluğu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri görülmektedir. Çizelge 4.4. ‘deki değerlerden Şekil 4.4. (a) ve (b) oluşturuldu.

Çizelge 4.4. Farklı akım yoğunluğu için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

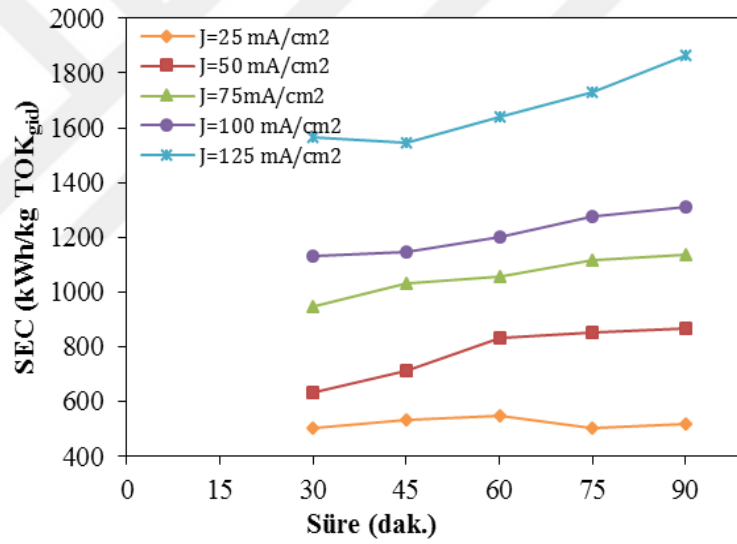
Akım Yoğunluğu	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.
J = 25 mA/cm ²	13,95	19,77	25,58	34,88	40,70	501,42	530,91	547,00	501,42	515,74
J = 37,5 mA/cm ²	24,42	32,56	37,21	45,35	53,49	632,59	711,66	830,27	851,56	866,37
J = 75 mA/cm ²	27,91	38,37	50,00	59,30	69,77	947,87	1034,04	1058,09	1115,14	1137,44
J = 100 mA/cm ²	31,40	46,51	59,30	69,77	81,40	1133,82	1147,99	1200,51	1275,54	1311,99
J = 125 mA/cm ²	36,05	54,65	68,60	81,40	90,70	1562,96	1546,33	1642,43	1730,42	1863,53

Şekil 4.4. (a) ‘da akım yoğunluğunun TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu ile TOK giderme verimi arasında direkt bir ilişki olduğu görülmektedir. Elektrooksidasyon hücresine uygulanan akım yoğunluğu arttırıldıkça, giderilen TOK miktarı artmaktadır. 90 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi J 25, 50, 75, 100 ve 125 mA/cm² akım yoğunluğu için sırasıyla % 40.70, % 53.49, % 69.77, % 81.40 ve %90.70 olarak gerçekleşmektedir.

Şekil 4.4. (b) ‘de beş farklı akım yoğunluğu değeri için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere uygulanan akım yoğunluğu değeri arttıkça SEC değeri artmaktadır. 90 dakikalık deney süresi sonunda 25 mA/cm² akım yoğunluğu ve % 40.70 TOK verimi için SEC değeri 516 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 125 mA/cm² akım yoğunluğu ve % 90.70 TOK verimi için SEC değeri 1864 kWh/kgTOK_{rem} olarak gerçekleşmiştir. Her iki deney arasında akım yoğunluğu 5 kat artırıldığında TOK giderme verimi 2.25 kat artmakata ve SEC değeri yaklaşık 3.6 kat artmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.4. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)

4.2.2. Karıştırma Hızının TOK giderme verimi üzerine etkisi

Karıştırma hızının TOK giderme verimine etkisi beş farklı hızda (0, 250, 500, 750 ve 1000 rpm) araştırıldı. Deneyler 90 dakikalık sürede tamamlandı ve her 15 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

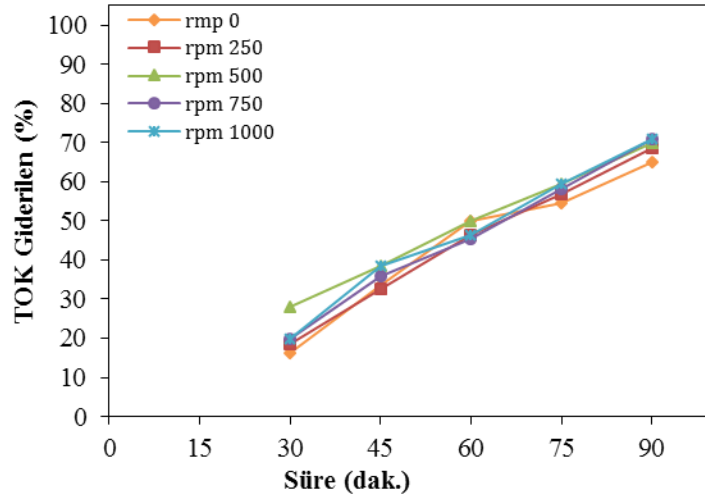
Çizelge 4.5. 'de beş farklı karıştırma hızı için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri görülmektedir. Çizelge 4.5. 'deki değerlerden Şekil 4.5. (a) ve (b) oluşturuldu.

Çizelge 4.5. Farklı karıştırma hızları için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

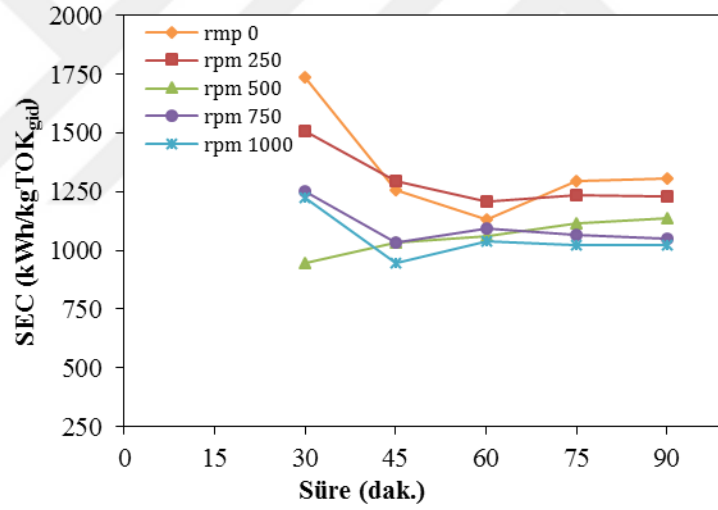
Karıştırma Hızı (RPM)	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.
0	16,28	33,72	50,00	54,65	65,12	1738,70	1259,06	1132,17	1294,77	1304,02
250	18,60	32,56	46,51	56,98	68,60	1510,14	1294,41	1208,11	1232,77	1228,59
500	27,91	38,37	50,00	59,30	69,77	947,87	1034,04	1058,09	1115,14	1137,44
750	19,77	36,05	45,35	58,14	70,93	1253,18	1030,84	1092,52	1065,20	1047,74
1000	19,77	38,37	46,51	59,30	70,93	1224,94	946,54	1041,20	1020,78	1024,13

Şekil 4.5. (a) 'da karıştırma hızının TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Elektrooksidasyon hücresinde karıştırma hızı arttırıldıkça, giderilen TOK miktarı azda olsa artmaktadır. Bu artış 750 rpm den sonra durmakta ve TOK giderimi sabitlenmektedir. 90 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi 0, 250, 500, 750 ve 1000 rpm karıştırma hızı için sırasıyla % 65.12 % 68.60, % 69.77, % 70.93 ve %70.93 olarak gerçekleşmektedir.

Şekil 4.5. (b) 'de beş farklı karıştırma hızı değeri için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere karıştırma hızı arttıkça SEC değeri azalmaktadır. 90 dakikalık deney süresi sonunda 0 rpm ve % 65.12 TOK verimi için SEC değeri 1304 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 1000 rpm ve %70.93 TOK verimi için SEC değeri 1024 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. En yüksek karıştırma hızı 1000 rpm ile karıştırmanın olmadığı 0 rpm arasındaki TOK giderme verimi farkı yaklaşık % 6 iken SEC değeri de buna paralel olarak yaklaşık 27% daha az olmaktadır. Bu sonuç prosesi yüksek karıştırma hızında gerçekleştirmenin ekonomik açıdan çok daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Ancak reaktörde karışıma yapmanında bir maliyetinin olduğu unutulmamalıdır.



(a)



(b)

Şekil 4.5. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm², Bisfenol A C0: 150 mg/L, Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)

4.2.3. Elektrotlar Arası Mesafenin TOK giderme verimi üzerine etkisi

Elektrotlar arası mesafenin TOK giderme verimine etkisi beş farklı mesafede (5, 10, 15, 20, ve 25 mm) araştırıldı. Deneyler 90 dakikalık sürede tamamlandı ve her 15 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

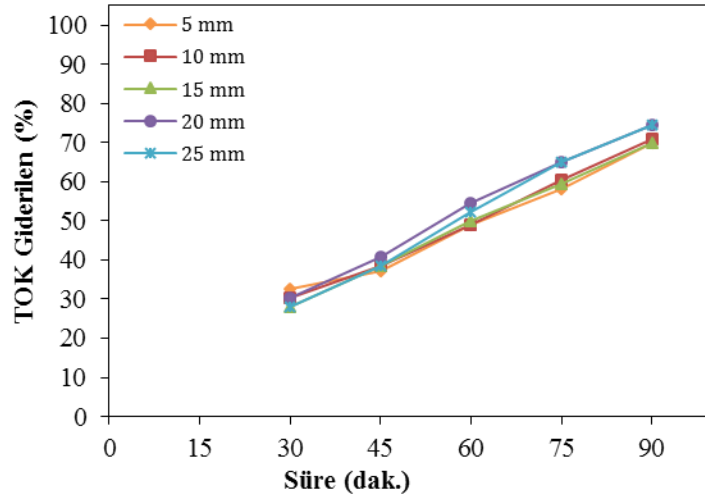
Çizelge 4.6. 'de beş farklı mesafe için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri görülmektedir. Çizelge 4.6. 'deki değerlerden Şekil 4.6. (a) ve (b) oluşturuldu.

Çizelge 4.6. Farklı elektrotlar arası mesafe için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

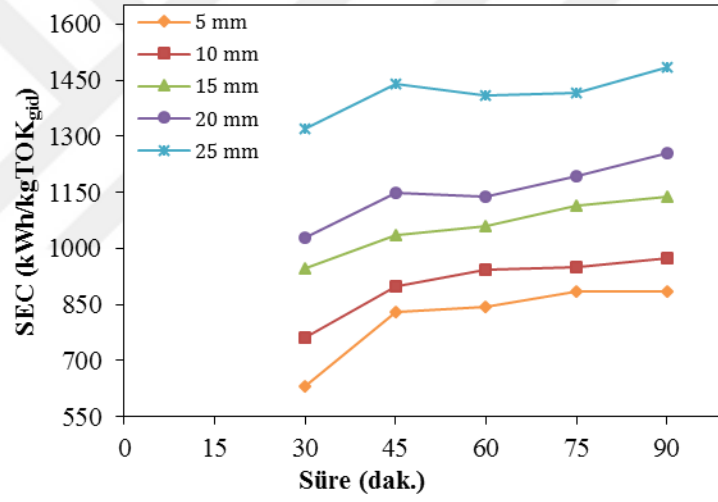
Elektrotlar Arası Mesafe (mm)	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.
5	32,56	37,21	48,84	58,14	69,77	632,18	829,74	842,91	885,05	885,05
10	30,23	38,37	48,84	60,47	70,93	761,06	899,43	942,26	951,32	973,15
15	27,91	38,37	50,00	59,30	69,77	947,87	1034,04	1058,09	1115,14	1137,44
20	30,23	40,70	54,65	65,12	74,42	1029,58	1147,25	1139,11	1195,05	1254,81
25	27,91	38,37	52,33	65,12	74,42	1321,03	1441,13	1409,10	1415,39	1486,16

Şekil 4.6. (a) 'da elektrotlar arası mesafenin TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Elektrooksidasyon hücresinde 5, 10, 15 mm mesafeler için TOK giderme verimi neredeyse aynı seviyede olup % 70 civarlarındadır. 20 mm den sonra TOK gideriminde bir artış meydana gelmekte ve bu değerden sonra % 74 civarına ulaşmaktadır. Mesafenin 20 mm den 25 mm 'ye artırılması verimde herhangi bir artışı getirmediği görülmektedir.

Şekil 4.6. (b) 'de beş farklı mesafe için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere mesafe arttıkça SEC değeri artmaktadır. 90 dakikalık deney süresi sonunda 5, 10, 15 mm mesafeler için TOK giderme verimi neredeyse aynı iken SEC değerinin mesafe ile artması elektrotlar arası mesafenin artışından kaynaklanan direnç ve potansiyel farkının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 90 dakikanın sonunda 5mm için SEC değeri 885 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 15mm için SEC değeri 1137 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.6. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm², Bisfenol A C0: 150 mg/L, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletken: 22.1 mS/cm)

4.2.4. BFA Konsantrasyonunun TOK giderme verimi üzerine etkisi

Bisfenol A konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi beş farklı konsantrasyonda (50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L) araştırıldı. Deneyler 90 dakikalık sürede tamamlandı ve her 15 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

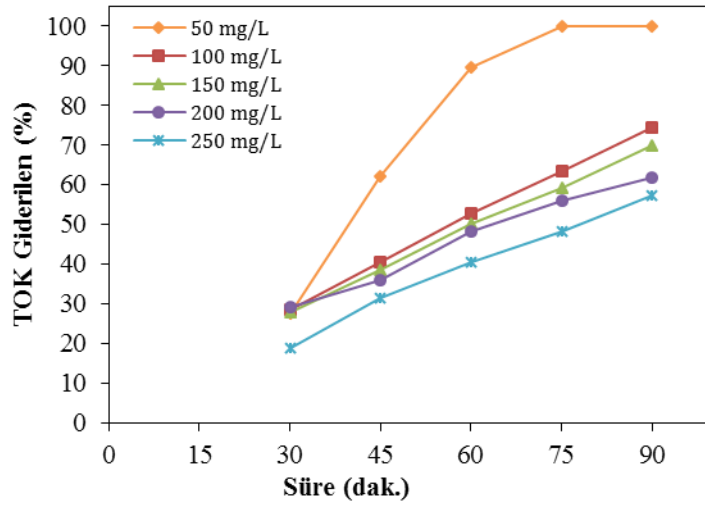
Çizelge 4.7. 'de beş bisfenol A konsantrasyonu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri görülmektedir. Çizelge 4.7. 'deki değerlerden Şekil 4.7. (a) ve (b) oluşturuldu.

Çizelge 4.7. Farklı bisfenol A konsantrasyonları için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

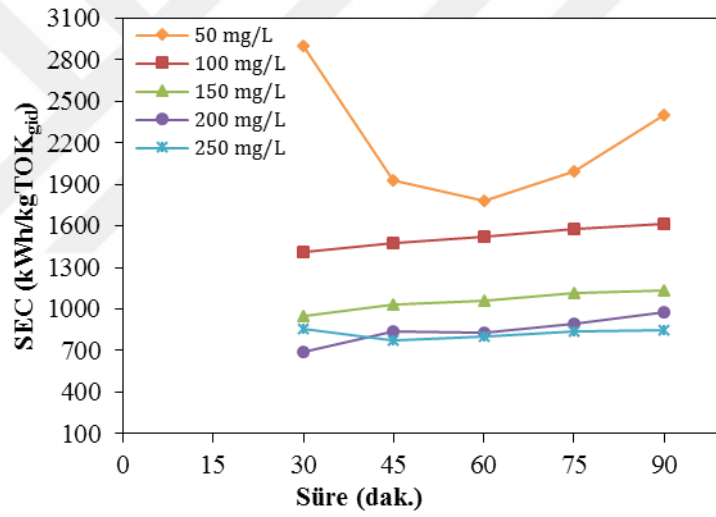
Konsantrasyon (mg/L)	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.
50	27,59	62,07	89,66	100,00	100,00	2894,47	1929,64	1781,21	1996,18	2395,42
100	28,38	40,54	52,70	63,51	74,32	1409,62	1480,10	1518,05	1574,57	1614,65
150	27,91	38,37	50,00	59,30	69,77	947,87	1034,04	1058,09	1115,14	1137,44
200	29,17	35,83	48,33	55,83	61,67	687,25	839,08	829,44	897,53	975,15
250	18,88	31,47	40,56	48,25	57,34	856,33	770,69	797,27	837,71	845,88

Şekil 4.7. (a) 'da bisfenol A konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Elektrooksidadasyon hücresinde bisfenol A konsantrasyonu arttırıldıkça, TOK giderme verimi düşmektedir. 90 dakikalık deney süresi sonunda TOK giderme verimi 50, 100, 150, 200, ve 250 mg/L bisfenol A konsantrasyonu için sırasıyla % 100 % 74.32, % 69.77, % 61.67 ve %57.34 olarak gerçekleşmektedir. 50 mg/L konsantrasyonda 75. Dakika sonunda TOK tamamı giderilerek, bisfenol A 'nın tamamı mineralize edildiği görülmektedir.

Şekil 4.7. (b) 'de beş farklı bisfenol A konsantrasyonu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere bisfenol A konsantrasyonu arttıkça SEC değeri azalmaktadır. Mineralize edilmeye çalışılan kirletici madde konsantrasyonu artarken SEC değerinin düşmesi, aynı elektrik miktarı için giderilen madde miktarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır



(a)



(b)

Şekil 4.7. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm^2 , Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Elektrolit (Fosforik Asit) Konsantrasyonu: 0.25 M, İletkenlik: 22.1 mS/cm)

4.2.5. Elektrolit Konsantrasyonunun TOK giderme verimi üzerine etkisi

Elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi beş farklı konsantrasyonda (0,0625, 0,125, 0,25, 0,375 ve 0,5 M) araştırıldı. Deneyler 90 dakikalık sürede tamamlandı ve her 15 dakikada bir numune alınarak TOK değerleri ölçüldü.

Çizelge 4.8. 'de beş farklı elektrolit konsantrasyonu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri görülmektedir. Çizelge 4.8. 'deki değerlerden Şekil 4.8. (a) ve (b) oluşturuldu.

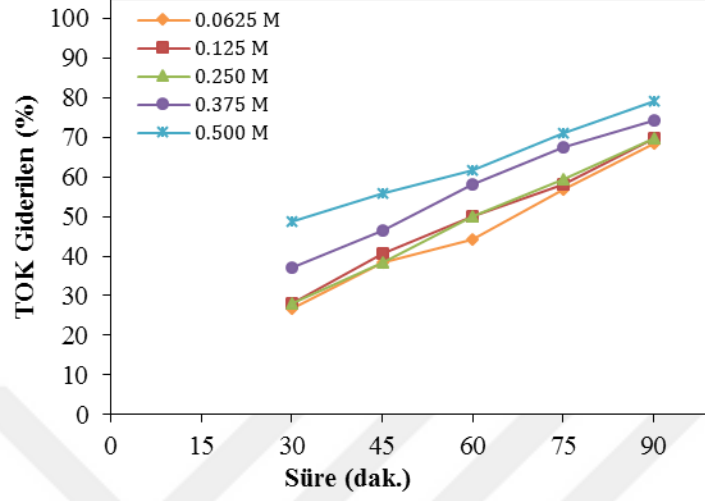
Çizelge 4.8. Farklı elektrolit konsantrasyonları için TOK giderme yüzdeleri ve SEC değerleri

Elektrolit Molaritesi	TOK _{gid.} %					SEC, kWh/Kg TOK _{gid.}				
	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.	30 dak.	45 dak.	60 dak.	75 dak.	90 dak.
0,0625	26,74	38,37	44,19	56,98	68,60	1589,16	1661,40	1923,72	1864,83	1858,51
0,125	27,91	40,70	50,00	58,14	69,77	1249,06	1284,74	1394,30	1498,87	1498,87
0,25	27,91	38,37	50,00	59,30	69,77	947,87	1034,04	1058,09	1115,14	1137,44
0,375	37,21	46,51	58,14	67,44	74,42	666,03	799,24	852,52	918,67	999,05
0,5	48,84	55,81	61,63	70,93	79,07	500,72	657,20	793,60	861,90	927,81

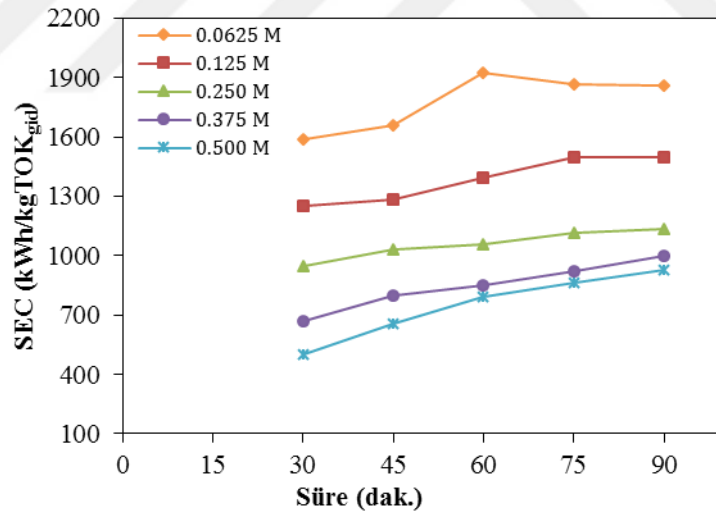
Şekil 4.8. (a) 'da elektrolit konsantrasyonunun TOK giderme verimine etkisi görülmektedir. Elektrooksidasyon hücresinde 0.0625, 0.125, 0.25 M konsantrasyonlar için TOK giderme verimi neredeyse aynı seviyede olup % 69-70 civarlarındadır. 0.375 M konsantrasyonda den sonra TOK gideriminde bir artış meydana gelmektedir. 0.375 M konsantrasyon için erim %74.42 ve 0.5 M konsantrasyon için % 79.07 ulaşmaktadır.

Şekil 4.8. (b) 'de beş farklı elektrolit konsantrasyonu için giderilen TOK miktarına bağlı olarak hesaplanan SEC değerleri görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere elektrolit konsantrasyonu arttıkça SEC değeri azalmaktadır. 0.0625, 0.125, 0.25 M konsantrasyonlar için TOK giderme verimi neredeyse aynı seviyede iken SEC miktarının elektrolit konsantrasyonunun artışı ile azalmış olması, elektrotlar arası iletkenliğin artmış olması ile direnç ve potansiyel farkının azalmasından kaynaklanmaktadır. 90 dakikanın sonunda 0.0625 M elektrolit konsantrasyonu ve % 68.60 TOK giderme verimi için SEC değeri 1859 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşirken, 0.5 M elektrolit konsantrasyonu ve % 79.07 TOK giderme verimi için SEC değeri 928 kWh/kgTOK_{gid} olarak gerçekleşmiştir. Elektrolit miktarının 8 kat artırılması giderme veriminde % 10'luk bir artışa ve SEC değerinde yaklaşık % 50 lik bir azalışa neden olmaktadır. Elektrolit konsantrasyo-

nunun veya çözelti iletkenliğinin yüksek oluşu hem TOK giderme veriminden hemde SEC değeri-
rinde olumlu bir etki yaratmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.8. (a) Akım yoğunluğunun TOK giderme verimi üzerine etkisi (b) Akım yoğunluğunun SEC üzerine etkisi (Deney Şartları: Akım Yoğunluğu: 125 mA/cm², Elektrotlar Arası Mesafe: 15 mm, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Bisfenol A C₀: 150 mg/L)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik maddelerin mineralizasyonu söz konusu organik maddenin oksidasyona uğrayarak son ürünler olan CO₂ ve H₂O ya dönüşmesidir. Oksidasyon yöntemi ile kirletici, toksik veya tehlikeli organik bileşiklerin zararsız doğal ürünler olan CO₂ ve H₂O ya dönüştürülerek sulardan giderilmesi mümkündür. Bu dönüşüm oranı atıksuyun veya organik bileşik içeren çözeltinin TOK değeri takip edilerek elde edilir. TOK (Toplam Organik Karbon) sulardaki veya atıksulardaki organik bileşiklerin miktarını ifade eder. Suların organik içeriğini tayin etmekte BOI ve KOI'den daha kesin ve doğrudan sonuçlar elde edilmesini sağlar (M. Panizza ve Cerisola, 2009).

Bir ileri oksidasyon yöntemi olan elektroksidasyon prosesi ile kirletici organik madde olarak seçilen bisfenol A'nın mineralizasyonu MMO ve BDD elektrotlar kullanılarak gerçekleştirildi. BDD elektrot MMO elektrotlardan farklı olarak % 100 giderme verimi elde eden tek elektrot oldu. 75 mA/cm² akım yoğunluğunda 240. dakika ve 125 mA/cm² akım yoğunluğunda 180. Dakika sonunda bisfenol A'nın tamamını mineralize etmeyi başardı. MMO elektrotlardan PtO₂ bu akım yoğunlukları ve süreler sonunda % 39.13 ve % 42.61 TOK giderimi ile diğer elektrotlardan nispeten daha iyi görünürken, diğerleri ancak ortalama % 34 ve % 35 'lik bir giderme sağladı. Anot elektrotlar arasındaki TOK giderme verimine bakıldığında, BDD elektrodun MMO elektrotlardan çok daha üstün bir giderme verimine sahip olduğu görülmektedir.

Bu çalışma BDD elektrotların en yüksek giderme oranını ve kararlılığını göstermektedir.

- BDD elektrotlar MMO elektrotlara oranla 36 kat daha yüksek olan maliyetlerine rağmen toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımı için umut vadetmektedirler.
- BDD elektrotların bisfenol A'yı mineralizasyonunda elektrokimyasal prosese etkieden parametler değiştirilerek proses veriminin nasıl değiştiği incelendi. Bu aşamada;
- Akım yoğunluğunun artışı ile TOK giderme veriminin arttığı ancak SEC değerinin bundan olumsuz etkilendiği ve iyi bir SEC değeri için düşük akım yoğunluğunda daha uzun bir arıtma süresinde çalışmayı yürütmenin daha ekonomik olacağı belirlendi.
 - Karıştırma hızı TOK giderme veriminde en fazla % 6'lık bir artış sağlamaktadır. Ancak reaktör-de karışıma yapmanında bir maliyetinin olduğu unutulmamalıdır.

- Elektrotlar arası mesafeyi arttırmak TOK giderme veriminde ancak % 4-5'lik bir artış sağlamaktadır. Elektrotlar arası mesafe artarken çözeltiden geçen elektriksel direnç artmakta ve potansiyel farkını arttırmaktadır bu durum SEC değerinin artışına neden olmaktadır. SEC değerindeki artış 2 kat kadar fazla olabilmektedir. Bu durum maliyet açısından istenmeyen bir durumdur.
- Bisfenol A'nın konsantrasyonunu arttırmak giderme verimini düşürmüştür. Bu doğal bir durumdur. Çünkü eşit şartlardaki proses daha fazla kirletici ile mücadele etmek durumunda kalmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda (50 mg/L) bisfenol A'nın tamamı mineralize olurken, yüksek konsantrasyonlarda (250 mg/L) ancak % 57'si mineralize olmaktadır. Giderme verimi düşük olmasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda daha fazla kirletici mineralize olmaktadır. En yüksek konsantrasyonda 250 mg/L bisfenol A'nın % 57'si yani yaklaşık 143 mg/L si mineralize olmaktadır. Bu durumda prosesi yüksek konsantrasyonlarda çalıştırmak SEC değeri bakımından istenen bir durumdur. Ancak aşırı yüksek konsantrasyonların anot elektrotta elektropolimerizasyona neden olarak prosesi inhibe edeceği düşünülmelidir.
- Elektrolit miktarının 8 kat artırılması giderme veriminde yaklaşık % 10'luk bir artış ve SEC değerinde yaklaşık % 50'lik bir azalış sağlamaktadır. Elektrolit konsantrasyonunun veya çözelti iletkenliğinin yüksek oluşu hem TOK giderme veriminden hemde çözeltiden geçen elektriksel direnci azaltarak ve potansiyel farkını düşürerek SEC değerinde olumlu bir etki yaratmaktadır.

MMO elektrotların üretilen $\text{OH}^\bullet$ 'nin kimyasal olarak bağlamasından farklı olarak $\text{OH}^\bullet$ 'nin fiziksel olarak bağlayan ve bu sayede yüksek oksidasyon kapasitesi nedeniyle BDD elektrotlar, özellikle toksik özellikleri nedeniyle biyolojik prosesler ile giderilemeyen organiklerin anodik oksidasyon ile mineralizasyonu (karbon dioksit tam bir oksidasyonunu) ile atıksulardan giderilmesinde önemli bir üstünlüğe sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Ali, S. M. H. 2014. Degradation and biological assessment of aqueous micropollutant mixtures. The University of Western Ontario.
- Buthiyappan, A., Aziz*, A. R. A., ve Daud, W. M. A. W. 2016. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents *Reviews in Chemical Engineering*, 32(1), 1-47.
- Can, O. T. 2015. Removal of TOC from fertilizer production wastewater by electrooxidation. *Desalination and Water Treatment*, 53(4), 919-927.
- Canesi, L., ve Fabbri, E. 2015. Environmental Effects of BPA: Focus on Aquatic Species. Dose-Response, 13(3), 1559325815598304. doi: 10.1177/1559325815598304.
- Chen, D., Sivakumar, M., ve Ray, A. K. 2000. Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 8(5-6), 505-550.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., ve Mantzavinos, D. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for RveD. *Journal of Chemical Technology ve Biotechnology*, 83(6), 769-776.
- Cui, Y. H., Li, X. Y., ve Chen, G. H. 2009. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research*, 43(7), 1968-1976.
- Duo, I., Levy-Clement, C., Fujishima, A., ve Comninellis, C. 2004. Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(9), 935-943.
- Fadaei, A., ve Mardani, G. 2014. Using Sonophotolytic Technology for Removal of Bisphenol a in Aqueous Solution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(7A), 1720-1726.
- Fiege, H., Voges, H.-W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., . . . Paulus, W. 2000. Phenol Derivatives *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH ve Co. KGaA.
- Fierro, S., Nagel, T., Baltruschat, H., ve Comninellis, C. 2007. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochemistry Communications*, 9(8), 1969-1974.
- Fierroa, S., Ouattara, L., Calderon, E. H., Passas-Lagos, E., Baltruschat, H., ve Comninellis, C. 2009. Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2053-2061.
- Flint, S., Markle, T., Thompson, S., ve Wallace, E. 2012. Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *Journal of Environmental Management*, 104, 19-34.
- Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A., ve Haenni, W. 1999. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2(5), 228-230.
- Fryda M, M. T., Mulcahy S, Höfer M, Schäfer L, Tröster I. 2003. Applications of DIACHEM electrodes in electrolytic water treatment. *The Electrochemical Society Interface*, 12(1), 40-44.
- Garoma, T., Matsumoto, S. A., Wu, Y., ve Klinger, R. 2010. Removal of Bisphenol A and its Reaction-Intermediates from Aqueous Solution by Ozonation. *Ozone-Science ve Engineering*, 32(5), 338-343.
- Gligorovski, S., Streckowski, R., Barbati, S., ve Vione, D. 2015. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet$ OH). *Chem Rev*, 115(24), 13051-13092.
- Goel, M., Chovelon, J.-M., Ferronato, C., Bayard, R., ve Sreerishnan, T. R. 2010. The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 98(1), 1-6.

- Iwamuro, S., Sakakibara, M., Terao, M., Ozawa, A., Kurobe, C., Shigeura, T., . . . Kikuyama, S. 2003. Teratogenic and anti-metamorphic effects of bisphenol A on embryonic and larval *Xenopus laevis*. *General and Comparative Endocrinology*, 133(2), 189-198.
- Kang, J.-H., Aasi, D., ve Katayama, Y. 2007. Bisphenol A in the Aquatic Environment and Its Endocrine-Disruptive Effects on Aquatic Organisms. *Critical Reviews in Toxicology*, 37(7), 607-625.
- Kapalka, A., Foti, G., ve Comninellis, C. 2008. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(1), 7-16.
- Keykavoos, R., Mankidy, R., Ma, H., Jones, P., ve Soltan, J. 2013. Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina. *Separation and Purification Technology*, 107, 310-317.
- Kim, D. M., Nakada, N., Horiguchi, T., Takada, H., Shiraishi, H., ve Nakasugi, O. 2004. Numerical simulation of organic chemicals in a marine environment using a coupled 3D hydrodynamic and ecotoxicological model. *Marine Pollution Bulletin*, 48(7-8), 671-678.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P. A., Rodrigo, M. A., ve Comninellis, C. 2003. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3), D79-D83.
- Martinez-Huitle, C. A., ve Andrade, L. S. 2011. Electrocatalysis In Wastewater Treatment: Recent Mechanism Advances. *Quimica Nova*, 34(5), 850-858.
- Martinez-Huitle, C. A., Ferro, S., Reyna, S., Cerro-Lopez, M., De Battisti, A., ve Quiroz, M. A. 2008. Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(1), 150-156.
- Muff, J. 2010. Applications of electrochemical oxidation for degradation of aqueous organic pollutants. (Ph.D. Thesis).
- Murugananthan, M., Yoshihara, S., Rakuma, T., ve Shirakashi, T. 2008. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 213-220.
- Neamtu, M., ve Frimmel, F. H. 2006. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Research*, 40(20), 3745-3750.
- Oke, O., ve Ogundugba, S. May 2-3, 2014. Removal and Mineralization of Bisphenol A by Ozonation Process. Paper presented at the International Conference on Chemical, Agricultural and Medical Sciences, Antalya (Turkey).
- Panizza, M. 2010. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. In C. Comninellis ve G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment* (pp. 25-54). New York, NY: Springer New York.
- Panizza, M., ve Cerisola, G. 2003. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments. *Electrochimica Acta*, 48(23), 3491-3497.
- Panizza, M., ve Cerisola, G. 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev*, 109(12), 6541-6569.
- Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., ve Comninellis, C. 2001a. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507(1-2), 206-214.
- Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., ve Comninellis, C. 2001b. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochemistry Communications*, 3(7), 336-339.

- Poyatos, J. M., Muño, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., ve Osorio, F. 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air and Soil Pollution*, 205(1), 187-204.
- Prokop, Z., Hanková, L., ve Jeřábek, K. 2004. Bisphenol A synthesis – modeling of industrial reactor and catalyst deactivation. *Reactive and Functional Polymers*, 60, 77-83.
- prweb. 2016. <http://www.prweb.com/pdfdownload/11761146.pdf>. Retrieved 03.07.2016, 2016, from <http://www.prweb.com/pdfdownload/11761146.pdf>
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. G., ve Swain, G. M. 1994. Electrochemistry and The Environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(11), 1077-1091.
- Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S., ve Barcelo, D. 2002. Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 963(1-2), 265-275.
- Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S., ve Barceló, D. 2004. Bioluminescence inhibition assays for toxicity screening of wood extractives and biocides in paper mill process waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(2), 339-347.
- Rivas, F. J., Encinas, A., Acedo, B., ve Beltran, F. J. 2009. Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(4), 589-594.
- Sharma, J., Mishra, I. M., ve Kumar, V. 2015. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems. *Journal of Environmental Management*, 156, 266-275.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., ve Panizza, M. 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336-8367.
- Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T., ve Harris, L. R. 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(10), 2149-2173.
- Teledynetekmar. 2016. <http://www.teledynetekmar.com/prods/TOC/Pages/Torch-Combustion-TOC-TN-Analyzer.aspx>. Retrieved 12.12.2016, 2016, from <http://www.teledynetekmar.com/prods/TOC/Pages/Torch-Combustion-TOC-TN-Analyzer.aspx>
- Tsai, W.-T. 2006. Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: A review. *Journal of Environmental Science and Health Part C-Environmental Carcinogenesis ve Ecotoxicology Reviews*, 24(2), 225-255.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., ve Nakasugi, O. 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, 42(4), 415-418.
- Yıldız, N. 2009. Çevresel östrojenlerden bisfenol-A ve oktilfenolün erkek sıçanlarda subkronik etkileri. (Yüksel Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Biyoloji A.B.D., Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Bitlis’te doğdum. İlköğretimi 8 Ağustos İlköğretim Okulu’nda, ortaokulu 100. Yıl Atatürk İlköğretim Okulu’nda ve liseyi Bitlis Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamladım. 2005 yılında başladığım Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2009 yılında mezun oldum. 2009 yılından itibaren Bitlis Katı Atık Birliği’nde mühendis olarak çalışmaktayım. Eylül 2014’de Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladım. Ocak 2017’de yüksek lisansımı tamamladım. Yabancı dilim İngilizce’dir.

Muhammed Musa TÜTÜN