

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROOKSİDASYON-ELEKTROKOAGÜLASYON HİBRİT
PROSESİYLE FENOL GİDERİMİ: REAKSİYON KİNETİĞİ VE
METABOLİTLERİN BELİRLENMESİ

HAZAL ÖZTÜRK

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

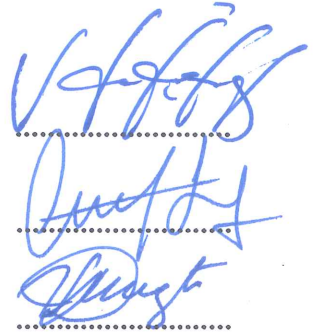
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROOKSİDASYON-ELEKTROKOAGÜLASYON
HİBRİT PROSESİYLE FENOL GİDERİMİ: REAKSİYON
KİNETİĞİ VE METABOLİTLERİN BELİRLENMESİ

HAZAL ÖZTÜRK

Prof. Dr. Sevil VELİ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Ayla ARSLAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 17.01.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bilgi ve birikiminden faydalandığım, başta değerli danışman hocam Prof. Dr. Sevil VELİ olmak üzere yüksek lisans eğitimim boyunca kendilerinden ders aldığım tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca saygı değer jüri üyeleri Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO ve Doç. Dr. Ayla ARSLAN' a değerli zamanlarını ayırdıkları ve değerlendirmeleri için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği veren, kıymetli bilgilerinden yararlandığım, üzerimde emeği çok olan Dr. Sibel BARIŞÇI' ya özel teşekkürlerimi belirtmek isterim. Ayrıca yine çalışmalarından ve bilgilerinden destek aldığım Dr. Özge DİNÇ' e teşekkür ederim.

Son olarak kıymetli aileme beni bugünlere getirdikleri için, bana inandıkları için teşekkür ederim.

Ocak - 2019

Hazal ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	2
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	2
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	3
2. FENOL ATIK SULARI GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması	4
2.2. Fenol Üretimi.....	6
2.3. Fenol Kullanım Alanları.....	7
2.4. Fenolün Çevreye Etkileri.....	8
2.5. Fenolün Arıtım Yöntemleri	8
2.6. Önceki Çalışmalar	10
3. ATIK SU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER.....	12
3.1. Elektrooksidasyon	12
3.1.1. Proses mekanizması.....	12
3.1.2. Avantaj ve dezavantajları	13
3.2. Elektrokoagülasyon	14
3.2.1. Proses mekanizması.....	14
3.2.2. Avantaj ve dezavantajları	15
3.3. Elektrooksidasyon—Elektrokoagülasyon (EO-EK) Hibrit Prosesi.....	15
3.3.1. Proses mekanizması.....	15
3.3.2. Avantaj ve dezavantajları	16
4. MATERYAL VE METOT	17
4.1. Materyal.....	17
4.1.1. Kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması.....	17
4.1.2. Cihaz, araç ve gereçler.....	17
4.2. Metot.....	18
4.2.1. Deneysel düzenek	18
4.2.2. Analitik metotlar	19
4.2.2.1. Fenol ölçümü ve metabolitlerin tespiti.....	19
4.2.2.2. Toplam demir ölçümü	23
4.2.2.3. Siklik voltametri çalışmaları	23
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
5.1. Elektrot Materyalinin Etkisi	24
5.2. Başlangıç pH (pH _i) Değerinin Etkisi.....	28

5.3. Akımın Etkisi	31
5.4. Sıcaklığın Etkisi	33
5.5. Reaksiyon Kinetiği	34
5.6. Parçalanma Mekanizması ve Oluşan Yan Ürünlerin Tespit Edilmesi	39
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	44
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	51
ÖZGEÇMİŞ	52



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fenolün yapısı	5
Şekil 2.2. Basit fenollerin yapısı	6
Şekil 2.3. Fenol kullanım alanları	7
Şekil 4.1. Hibrit prosesin şematik gösterimi	19
Şekil 4.2. HPLC Kalibrasyon eğrileri a) fenol, b) parabenzokinon, c) hidrokinon, d) pirokatekol, e) maleik asit ve f) oksalik asit	20
Şekil 5.1. Elektrot materyalinin EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH _i 7,56, uygulanan akım 2 A).....	25
Şekil 5.2. Ti/Pt, Fe ve Al çalışma elektrotlarının 50 mg/L fenol çözeltisi içerisindeki siklik voltamogramları (Referans elektrot: Ag/AgCl, karşı elektrot: 1cm ² 'lik Pt plaka, tarama hızı: 0,06 V/s, hassasiyet: 0,01 A/V)	26
Şekil 5.3. Başlangıç pH değerinin (pH _i) EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi a) Ti/Pt ve Fe elektrot sistemi ve b) Ti/Pt ve Al elektrot sistemi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, uygulanan akım 2 A).....	28
Şekil 5.4. Farklı pH _i değerleri için Fe ve Al elektrot kullanımlarında pH değişimleri	30
Şekil 5.5. Uygulanan akımın Ti/Pt ve Fe elektrotları kullanımında EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH _i 7, 56)	32
Şekil 5.6. Sıcaklığın Ti/Pt ve Fe elektrotları kullanımında EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, uygulanan akım 2 A, pH _i 7,56)	33
Şekil 5.7. Ti/Pt-Fe hibrit sistemin elektrooksidasyon kinetikleri a) farklı pH _i değerlerinde (uygulanan akım 2 A ve başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L) b) farklı uygulanan akım değerlerinde (pH _i 7,56 ve başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L).....	35
Şekil 5.8. EO-EK hibrit prosesi ile Ti/Pt-Fe elektrot sisteminde fenol parçalanması sırasında yan ürünlerin oluşumu (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH _i 7,56, uygulanan akım 2 A)	40
Şekil 5.9. EO-EK hibrit prosesi ile Ti/Pt-Fe elektrot sisteminde fenol parçalanması sırasında toplam demir katyonlarının oluşumu (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH _i 7,56, uygulanan akım 2 A).	42

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Karbon zincirine dayalı fenolik bileşiklerin sınıflandırılması	5
Tablo 2.2. Fenol üretim miktarları	7
Tablo 5.1. Farklı elektrot malzemesi, uygulanan akım, sıcaklık ve pH _i değerlerinde fenol giderimi için farklı kinetik modellerin deneysel ve hesaplanmış parametreleri (çözelti hacmi: 340 ml, başlangıç fenol konsantrasyonu:50 mg/L)	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	: Kesişim noktası
k_{diff}	: Gözenek difüzyonu hız sabiti, (g)
k_{ip}	: İntrapartikül difüzyon hız sabiti, (mg/g dak ^{-1/2})
k_{obs}	: Gözlemlenen yalancı birinci derece hız sabiti, (dak ⁻¹)
k_1	: Yalancı birinci derece hız sabiti, (dak ⁻¹)
k_2	: Yalancı ikinci derece hız sabiti, (g/mg dak ⁻¹)
OH•	: Hidroksil radikali
pH _i	: Başlangıç pH değeri
R ²	: Regresyon katsayısının karesi
q _e	: Denge halinde adsorplanan madde miktarı, (mg/g)
q _t	: t zamanında adsorplanan madde miktarı, (mg/g)
α	: Kemisorpsiyon hız sabiti
β	: Yüzey kapsama alanı sabiti

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BKE	: Bor Katkılı Elmas
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DOM	: Doğal Organik Madde
DSA	: Boyutsal Olarak Kararlı Anot
EK	: Elektrokoagülasyon
EO	: Elektrooksidasyon
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
GAK	: Granüler Aktif Karbon
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IHO	: Islak Hava Oksidasyonu
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
K	: Kelvin (Sıcaklık)
KIHO	: Katalizörlü Islak Hava Oksidasyonu
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MO	: Yüksek Oksit Yüzeyi
MPa	: Mega Pascal (Basınç birimi)
NPRI	: Kanada Ulusal Kirlenici Salınım Envanteri
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SET	: Spesifik Enerji Tüketimi
SV	: Siklik Voltametri
UV/VIS	: Ultraviyole ve Görünür Işık

ELEKTROOKSİDASYON–ELEKTROKOAGÜLASYON HİBRİT PROSESİYLE FENOL GİDERİMİ: REAKSİYON KİNETİĞİ VE METABOLİTLERİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Fenolün elektrokatalitik bozunumu, iki prosesin, elektrokoagülasyon (EK) ve elektrooksidasyon (EO), birleştirilmesi ile araştırılmıştır. Çalışmada Ti/Pt-Fe ve Ti/Pt-Al elektrot çiftleri kullanılmıştır. Elektrot malzemesi, başlangıç pH değeri (pH_i), uygulanan akım ve sıcaklık gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkileri fenol giderim oranına göre değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, Ti/Pt-Fe elektrot sisteminin, pH_i 7,56'da ve 2 A akım altında 3 saatlik proses süresi sonunda %98'den fazla fenol giderimi sağladığını göstermiştir. Hibrit proses ile fenol giderim mekanizmasını anlamak için kinetik çalışmalar da yapılmıştır. Hibrit prosesin reaksiyon kinetiklerinin, yalancı birinci derece reaksiyon yasasına uygun olduğu ve pH 7,56'da uygulanan akımın artmasıyla k_{obs} değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yine hibrit proseste eş zamanlı gerçekleşen adsorpsiyon için difüzyon prosesinin büyük çoğunlukla reaksiyon hızını kontrol ettiği ve fenolün oluşan hidroksit flokları ile giderildiği belirlenmiştir. Hibrit proses ile fenol bozunumu ve giderimi sırasında oluşan yan ürünler tez çalışmasında tanımlanmıştır ve hidrokinon, parabenzokinon ve pirokatekolün başlangıç aşamalarında oluştuğu ve daha sonra parabenzokinon ve hidrokinonun daha sonra pirokatekole dönüştüğü görülmüştür. Fenol degradasyonu ve koagülasyonu aynı anda gerçekleştiğinden, prosesin son aşamalarına doğru ise kinonların, maleik asit ve oksalik asit gibi karboksilik asitlere dönüştüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon, Elektrokoagülasyon, Fenol, Hibrit Proses, Reaksiyon Kinetiği.

REMOVAL OF PHENOL BY THE ELECTROOXIDATION-ELECTROCOAGULATION HYBRID PROCESS: REACTION KINETICS AND IDENTIFICATION OF METABOLITES

ABSTRACT

The electrocatalytic degradation of phenol has been investigated by combining two processes, namely electrocoagulation (EC) and electrooxidation (EO), as hybrid process. Ti/Pt-Fe and Ti/Pt-Al pairs of electrodes have been used in the study. The effects of various operating parameters such as electrode material, initial pH (pH_i), applied current and temperature have been evaluated based on phenol removal rate. Experimental results showed that Ti/Pt-Fe electrode system provided more than 98% phenol removal for 3 h of process time at pH_i 7.56 and applied current of 2 A. Kinetic studies have been also conducted to understand the mechanism of the phenol removal by the hybrid process. The reaction kinetics were fitted to pseudo-first order rate law, and the increase in k_{obs} values was observed with the increase of applied current at pH_i 7.56. Also, for adsorption part which occurred simultaneously, diffusion was mostly the rate controlling step for the phenol uptake onto hydroxide flocs. The transformation by-products have been identified for the hybrid process, and it was seen that hydroquinone, parabenzoquinone and pyrocatechol occurred at initial stages, and then parabenzoquinone and hydroquinone were subsequently converted to pyrocatechol. Through final stages, the quinones converted to the carboxylic acids, such as maleic acid and oxalic acid, as the phenol degradation and coagulation took place concurrently.

Keywords: Electrooxidation, Electrocoagulation, Phenol, Hybrid Process, Reaction Kinetics.

GİRİŞ

Fenolik bileşikler, petrol rafineri, petrokimyasallar, kok işleme, ilaç, reçine üretimi, boya, plastik, kâğıt hamuru ve kâğıt fabrikası ve ağaç ürünleri gibi çeşitli endüstrilerin atık sularında mevcuttur [1-3]. Bu bileşiklerin herhangi bir arıtım olmaksızın salınması, insanlara, hayvanlara ve suda yaşayan organizmalara karşı olumsuz sağlık etkilerine yol açabilir. Fenol Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Kanada Ulusal Kirletici Salınım Envanteri (NPRI) tarafından ortaya çıkan önemli bir kirletici olarak belirlenmiştir. Uluslararası düzenleyiciler, sürdürülebilir bir çevre için fenolik bileşiklerin deşarjı için sıkı sınırlar belirlemişlerdir. Örneğin EPA, yüzeysel sularda, fenol için maksimum limit değerini <1 mg/L olarak belirlemiştir [1]. Tipik olarak, fenol toksisite seviyeleri hem insanlar hem de sucul organizmalar için 9 ve 25 mg/L arasında değişmektedir [4]. Fenol akut ve kronik zararlı sağlık etkilerine neden olabilmektedir. Uzun süreli maruz kalma; dengesiz solunum, kas güçsüzlüğü, koma ve insanlarda ölümcül dozlarda solunum problemlerine neden olabilir. Ayrıca, fenole maruz kalmak, insanlar için akut toksik etki olarak deri ve göz tahrişine neden olabilir. Fenol maruziyetinin kronik etkileri anoreksi, kilo kaybı, ishal ve vertigodur [5].

Geleneksel olarak, aktif çamur prosesi, nispeten düşük maliyetiyle atık sudan fenol giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Bununla birlikte, bu işlem, düşük biyo-bozunurluğundan dolayı yüksek konsantrasyonda fenol içeren atık suyun arıtımı için etkili değildir. Yukarıda belirtilen fenolün toksik etkileri ve etkisiz geleneksel teknolojiler nedeniyle, fenolün atık sudan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlar; elektrooksidasyon (EO) [7, 8], elektrokoagülasyon (EK) [9, 10], kimyasal koagülasyon [11], adsorpsiyon [11-13], fotokatalitik degradasyon [14, 15], ıslak oksidasyon ve membran proseslerdir [7, 8].

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusundaki artış, endüstriyel gelişme ve sanayileşme sonucu günümüzün büyük bir sorunu olan çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir. Böyle bir problem hem insan sağlığını hem de diğer canlıları ve çevreyi tehdit etmektedir. Sanayileşme, hayvancılık ve konutların kullanımı sonucu oluşan sular, içerdikleri sağlığa zarar verici biyolojik ve kimyasal maddelerden dolayı atık su olarak nitelendirilir. Petrokimya ve rafineri tesisleri, plastik endüstrisi, boya ve tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu endüstrilerin atık sularında organik maddeler, fenol ve türevleri bulunmaktadır.

Önemli bir endüstriyel atık olan fenolün dünyadaki ve ülkemizdeki kullanım alanlarından en önemlisi fenolik reçine üretimidir. Fenolik reçineler, genellikle otomotiv sektöründe yapı malzemesi olarak, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı maddelerin üretiminde kâğıt endüstrisinde vb. kullanılmaktadır. Fenol, sulara fabrikaların atık sularından, petrol rafinerileri ve çeşitli kimyasallar üreten fabrikalardan karışır. Su içinde çok düşük miktardaki fenol varlığı bile su kalitesini önemli derecede etkilemektedir. Sularda ppm (milyonda bir) mertebesinde bile olsa klorlanması esnasında belirgin bir tat ve koku değişikliğine neden olur. Bunların dışında fenoller, yağ rafinerilerinde, kimya ve petrokimya tesislerinde, ilaç, boya ve plastiklerin yapımında sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca, klorofenoller ve kresoller gibi fenol türevleri, bakteri, böcek ve zararlı otların yok edilmesinde kullanılmaktadır. Fenol en zehirli 126 kimyasalın içinde 11. sırada yer alan bir maddedir. Ayrıca insan sağlığı için son derece zararlı bir maddedir. Bu çalışmada son derece zararlı olan fenolün elektrooksidasyon-elektrokoagülasyon (EO-EK) hibrit prosesi ile arıtılması hedeflenmiştir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında; fenol giderimi, EO ve EK proseslerinin entegrasyonu ile hibrit bir prosesle gerçekleştirildi. Bildiğimiz kadarıyla, EO ve EK'ya dayanan hibrit proses uygulaması fenol giderimi için henüz literatürde yer almamaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışmasının temel amacı, hibrit EO-EK prosesinin, fenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılması üzerindeki sinerjetik etkisini araştırmaktır. Ayrıca, hibrit proses için elektrot malzemesi, uygulanan akım, çözeltinin başlangıçtaki pH'ı (pH_i) ve sıcaklık gibi optimum çalışma koşullarını belirlemektir. Tezin bir başka amacı ise, hibrit prosesin reaksiyon mekanizmasını anlamak için olası oksidasyon ve adsorpsiyon kinetiklerini belirlemektir. Ayrıca, tezde hibrit proses ile fenol degradasyonu sırasında oluşan metabolitler de belirlendi.

2. FENOL ATIK SULARI

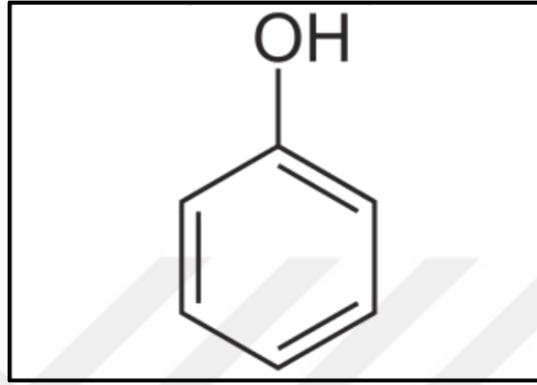
Atık suların tekrar kullanımı ve geri dönüşümü sürdürülebilir su yönetimi ve su kıtlığının azaltılması için oldukça hayati bir öneme sahiptir [9, 10]. Fenolik bileşiklerin atık sularda yaygın olarak bulunması ve ilgili çevresel tehditler farkındalığı arttırmakta ve yüksek toksisiteleri ve biyolojik olarak bozunamadıklarından dolayı halk sağlığı açısından önemli bir problem olarak görülmektedir. Bu fenolik kirleticiler birçok antropojenik ve endüstriyel aktivite sonucunda su kütlelerine devamlı olarak salınmaktadır. Yağmur suyu ve atık sularda belirlenen fenolik bileşikler, su geri dönüşümü uygulamalarına ilişkin büyük bir zorluktur [11]. Ayrıca, toksisiteleri ve dayanıklı olmaları sebebiyle, ekosistemi olumsuz etkileyebilir, yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesi yoluyla insanlar için tehlike oluşturabilmektedirler [12]. Fenolik bileşiklerin su ortamlarında ortaya çıkışı; doğal, endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetlerin bir sonucudur. Sudaki var olan doğal organik maddenin (DOM) bozunması, endüstriyel ve evsel atık suyun yeterli miktarda arıtılmadan sucul çevreye salınması ve tarım alanlarından gelen yüzeysel akış fenolik bileşiklerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir [13]. Bu kimyasallar genellikle, orijinal bileşiklerden daha zararlı olabilecek diğer maddelere dönüşme eğilimindedir. Bu dönüşüm eğilimi tipik olarak, fenolik bileşiklerin suda bulunan fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerle karşılıklı etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [4].

Su kütlelerinde fenolik bileşiklerin ortaya çıkması sadece istenmeyen değil, aynı zamanda insan sağlığı ve vahşi yaşam için de tehlikeye neden olmaktadır. Sonuç olarak, bu kimyasalların insan ve hayvanlar üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için, endüstriyel, evsel ve belediye atık sularından su ortamlarına atılmadan önce, fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli atık su arıtma yöntemleri geliştirilmiş ve kullanılmıştır.

2.1. Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması

Fenolik bileşikler, bir veya daha fazla aromatik halkaya doğrudan bağlanmış bir hidroksil grubuyla birlikte bir organik bileşikler sınıfıdır. Bu kategoriye ait

kimyasalların ilk üyesi, C_6H_5OH kimyasal formülü ile fenol veya benzo fenol veya hidroksibenzen olarak bilinir (bkz. Şekil 2.1). Grubun diğer tüm üyeleri fenolün yan ürünleridir [14]. Fenolik bileşikler, farklı faktörlere dayalı olarak farklı gruplar ile sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma faktörleri arasında karbon zinciri, fenolik iskelet veya molekülde bulunan fenol birimleri sayılabilir.



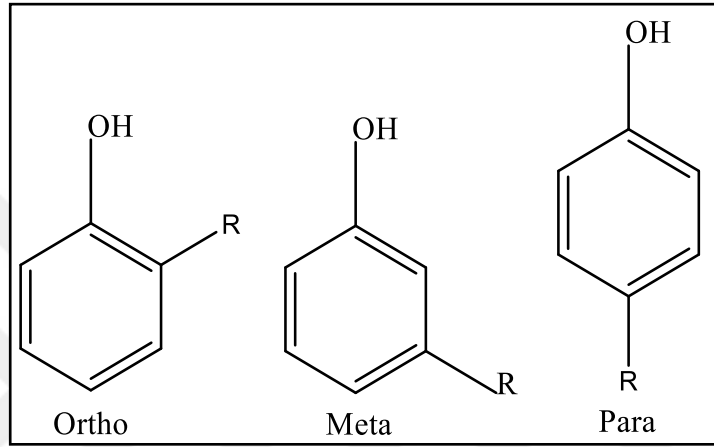
Şekil 2.1. Fenolün yapısı

Karbon zincirine dayanan kategorideki fenolik bileşiklerin sınıfları Tablo 2.1' de gösterilmiştir. Aromatik halkaya (C_6) bağlı karbon atomlarına bağlanan rakamlar, aromatik halkaya doğrudan veya dolaylı olarak bağlanan karbon atomlarının sayısını göstermektedir.

Tablo 2.1. Karbon zincirine dayalı fenolik bileşiklerin sınıflandırılması

Karbon zinciri	Fenolik birimlerin sayısı	Sınıf	Örnekler
C_6	1	Basit fenoller	Katekol
C_6	1	Benzokinonlar	Hidrokinon
C_6-C_1	1	Fenolik asitler	Galik
C_6-C_2	1	Asetofenonlar	3-Astil-6-metoksi benzaldehit
C_6-C_2	1	Fenil asetik asitler	p-Hidroksifenil asetik asit
C_6-C_3	1	Hydroksisınamik asitler	Kafeik asit
C_6-C_3	1	Fenilpropenler	Ögenol
C_6-C_3	1	Kumarinler	Umbelliferon
C_6-C_3	1	Kromonlar	Kromolin
C_6-C_4	1	Naftokinonlar	Plumgagin
$C_6-C_2-C_6$	2	Stilbenler	Resveratrol
$C_6-C_3-C_6$	2	Flavonoidler	Amentoflavon
$(C_6-C_3)_2$	2	Lignanlar	Pinoresinol
$(C_6-C_3)_n$	$n \geq 12$	Ligninler	Tanik acid

Fenolik bileşikler, basit bi ve polifenoller olmak üzere spesifik molekülde bulunan fenol gruplarının sayısı baz alınarak da sınıflandırılabilirler. Basit fenoller, fenolik asit hidrokinon, resorsinol ve timol gibi sadece bir ikame edilmiş fenolik halka içermektedirler [15]. Bifenoller iki fenolik gruptan oluşurken, polifenoller birçok fenolik gruptan oluşmaktadırlar. Moleküldeki fenol halka sayısına göre, polifenoller flavonoidler, fenolik asitler, taninler ve lignanlar olmak üzere alt kategorilere ayrılabilirler [16]. Basit fenollerin yapısı Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Basit fenollerin yapısı

2.2. Fenol Üretimi

Ana fenol üretim yöntemi, genellikle kümen denilen, benzenden yapılmış, 1-metiletilbenzen oksidasyonudur. Böylece benzen üretimi, fenol üretiminin ilk adımıdır. Bu yöntem 1960'lardan beri kullanılmaktadır.

Benzen ve propen ile başlayarak, tüm süreç üç adımı içerir:

- Kümen üretimi
- Kümenin kümen hidroperoksite dönüştürülmesi
- Kümen hidroperoksinin bozunması

İlk adımda, asit katalizör kullanılarak, benzen ve propenin reaksiyonu ile kümen üretilmektedir. Daha sonra, benzen ve propen (3:1) basınç altında asit katalizörden (genellikle zeolit) geçirilmektedir. İkinci adımda ise, kümen hava ile oksitlenerek hidroperoksit oluşturulmaktadır. Reaksiyon, sistemi likit fazda tutabilmek için, genellikle 360-390°K arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

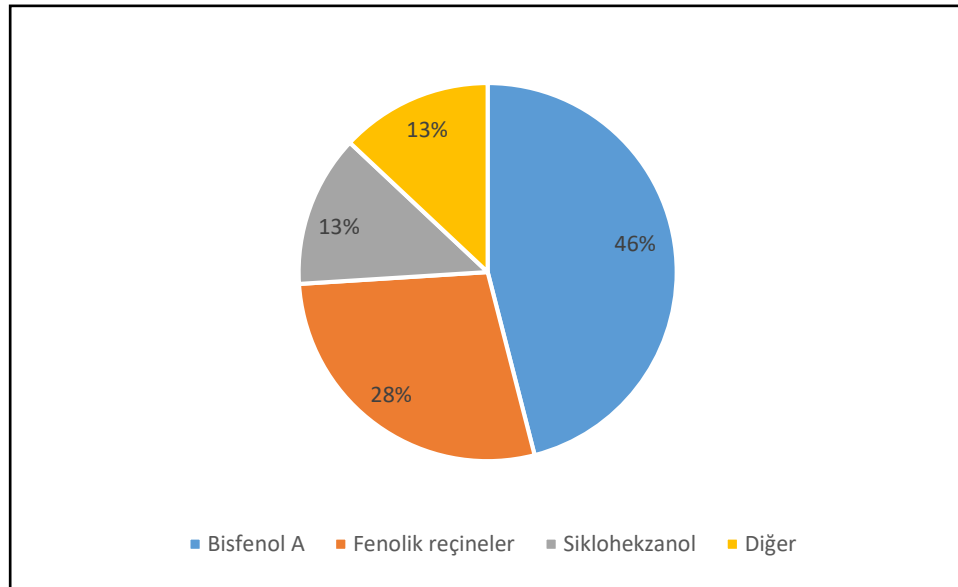
Fenol üretiminin son adımında ise, 313-373°K sıcaklık seviyelerinde, hidroperoksit sülfirik asit ile karıştırılarak fenol elde edilir. Bu reaksiyon homojen kırılma için az miktarda sülfirik asit varlığında gerçekleştirilir. Daha sonra ürünler distilasyon yöntemi ile ayrılır. Yıllık fenol üretim miktarları Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Fenol üretim miktarları

Dünya	8.9 milyon ton
Asya	3.7 milyon ton
Avrupa	2.7 milyon ton
ABD	2.3 milyon ton

2.3. Fenol Kullanım Alanları

Fenolden yapılan en yaygın kimyasal, polikarbonatların üretilmesinde kullanılan bisfenol A'dır. Fenol, poliamid üretimi için kullanılır. Bu katalitik işlemde, fenol sikloheksanole indirgenir. Ayrıca, bazı ısıyla sertleşen polimerleri veya reçineleri üretmek için fenol kullanılır. Bu işlemde, fenol, fenol-metan reçineleri oluşturmak için bir katalizör kullanılarak metanal ile reaksiyona girer. Fenolün diğer kullanım alanları arasında, bazı boyaların üretimi için kullanılan fenilamin (anilin) üretimi de vardır. 2,4 ve 2,6-diklorofenoller gibi bazı antiseptikler de fenolden yapılır. Şekil 2.3, fenolün kullanım alanlarını göstermektedir.



Şekil 2.3. Fenol kullanım alanları

2.4. Fenolün Çevreye Etkileri

Yüksek reaktiviteleri nedeniyle, fenolik bileşikler sudaki inorganik bileşenler ve mikroorganizmalar gibi diğer bileşenlerle reaksiyona girme eğilimindedir. Su ortamında; bazı bakteriler, iyonik olmayan yüzey aktifleri alkil fenolikler gibi diğer fenolik bileşiklere indirgeyebilir ve bunların birçoğu orjinal bileşiğe göre daha fazla toksik etki gösterir. Ayrıca, güneşten gelen ultraviyole radyasyonu, suda bulunan fenol ve nitrit iyonları arasında bir reaksiyona neden olabilir, bu da suda yaşayan organizmalar için toksik olduğu tespit edilen 2-nitrofenol ve 4-nitrofenol oluşumu ile sonuçlanır [17]. Ayrıca, sudaki fenol ve hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$) arasındaki reaksiyon da 2-nitrofenol oluşumuna neden olur [18].

Çoğu fenolik bileşik, cilde emilim yoluyla kolayca nüfuz edebilir ve insanların gastrointestinal kanalından emilebilir. Sisteme girdikten sonra metabolize edilir ve kovalent bağlara sahip proteinlere bağlanan kinon grupları başta olmak üzere birçok reaktif metabolite dönüşür ve bu kinonlar hayvanlar ve insanlar için toksik etkilerin kaynağıdır [19]. Klorofenoller, aminofenoller, klorokatekoller ve nitrofenoller gibi diğer fenolik bileşikler de, hayvanlar ve insanlar üzerinde olumsuz etkileri olduğu için önemli kirleticiler olarak düşünülmektedir [20]. Örneğin, bisfenol A ve bazı alkilfenollerin, maruz kalan hayvanları tüketen insanlarda endokrin bozucu etkilere neden olduğu belirlenmiştir [21]. İçme suyu yüksek miktarda fenol içerdiğinde, bu durum gastrointestinal problemlere ve tüketimle birlikte yürümede zorluğa neden olan kas tremoruna neden olabilir. Buna ek olarak, fenolik bileşikler kinon radikallerine kolayca oksitlenme eğilimi gösterdiklerinden, katekoller vücuttaki bazı proteinleri tahrip eden DNA hasarına neden olurlar [19]. Hidrokinon ayrıca kromozomları da yok eder. Para-kresol ve 2,4-dimetil fenol, potansiyel kansere neden olan kontaminantlar olarak kategorize edilmiştir [22].

2.5. Fenolün Arıtım Yöntemleri

Atık sudan fenol giderimi için arıtım yöntemleri geleneksel ve ileri yöntemler olarak gruplanabilir. Geleneksel yöntemler; buhar damıtma, adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve ıslak hava oksidasyonu (IHO)'dur. Fenol giderimi için ileri arıtım yöntemleri ise, elektrooksidasyon (EO), ozonlama, UV/ H_2O_2 ve UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ gibi fotokatalitik oksidasyon, Fenton reaksiyonu ve membran proseslerinden oluşur.

Atık sudan fenol giderimi için damıtma yöntemleri, buhar damıtma varyasyonlarıdır. Buhar damıtma, fenolün uçuculuğuna dayanır. Bu teknolojiler ya tahribatlı ya da tahribatsız olabilir. Tahribatsız yöntemler fenoliklerin geri kazanılmasını sağlar [23].

Bununla birlikte, damıtma yöntemleri için enerji gereksinimi çok yüksektir. Fenol giderimi için adsorpsiyon, eser konsantrasyonlarda bile etkilidir. Aktif karbon, kirletici maddelerin adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan ve çok etkili bir malzemedir [8].

Son zamanlarda, kimyasal olarak modifiye edilmiş aktif karbon, nanopartiküller ile kombinasyon, farklı karbon kaynakları ve aynı zamanda fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için ümit vaat eden alternatif adsorbanlar olan kitosan ve lignoselüloz gibi düşük maliyetli biyosorbantlarla birlikte yeni adsorbanlar geliştirilmiştir [24-26]. Ancak, adsorpsiyon prosesi, adsorban malzeme, adsorban rejenerasyonu ve gerekli ikincil malzeme açısından nispeten pahalıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu geleneksel solvent ekstraksiyonu olarak bilinir ve fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için tahribatsız bir işlemdir. Bu süreç çok çeşitli fenol konsantrasyonları için uygundur [27] ve bazı durumlarda düşük maliyetli bir proses olabilir.

IHO, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçla birlikte veya katalizörlerin bir kombinasyonu (KIHO), biyolojik arıtma prosesleri ile arıtılamayan ve bu proseslerin etkisini azaltan zehirli organik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Bu proseste, fenol ve fenolik bileşikler, 2-40 MPa'lık basınçlarla 150 ila 400 °C arasındaki sıcaklıklarda gaz oksijen veya hava ile karıştırılır [28]. IHO, fenolik bileşiklerin, karboksilik asitler ve karbon dioksit gibi daha az zararlı son ürünlere oksidasyonunu sağlar [29]. IHO, sıcaklığa bağlı süreç olduğu için uygun maliyetli bir proses olmayabilir.

Ozonlama prosesi, güçlü oksidan özellikleri nedeniyle su ve atık su arıtımında on yıllardır kullanılmaktadır. Ozonasyon, ya moleküler ozon (O_3) kullanarak kirleticilerin doğrudan parçalanmasını içerir ya da hedef kontaminantların daha da bozunmasını sağlayan hidroksil ve hidroperoksil radikalleri üretebilir [30].

Fotokatalitik oksidasyon prosesi çevre dostu bir prosestir ve mevcut teknolojilerle karşılaştırıldığında önemli avantajlara sahiptir. Bu proseste, kirleticiler, adsorpsiyon ve gaz serpmeye proseslerinde olduğu gibi, bir başka faza dönüştürülmekten ziyade son ürünlere parçalanabilir. Bu proses muhtemel zararlı oksidanları (örneğin ozon ve klor) kullanmaz [31]. Bu proses atmosferik oksijen ve güneş ışığı altında gerçekleştirilebilir ve genellikle organik kirleticilerin CO₂ ve suya tam olarak mineralizasyonunu sağlar [32]. Fotokatalitik oksidasyonun avantajlarına rağmen, yüksek enerji gereksinimleri, zararlı metabolitlerin oluşumu, UV reaktörünün temizlenmesi ve bakımını azaltmak için atık suyun ön arıtımının gerekliliği ve güvenilir olmayan koşullara neden olabilen O₃'ün ve H₂O₂'nin depolama gereksinimi gibi, kullanımlarında birçok sınırlama vardır [33].

Fenton reaktifi, H₂O₂ ve düşük pH'ta demirli iyon organik kirletici maddelerin parçalanması için yeterlidir. Demir (II), demir (III) ve hidroksil radikalleri üretmek için H₂O₂ ile reaksiyona girer. Demir (III) asidik bir ortamda H₂O₂ ile Fe (II) 'ye geri rejenere edilir. Fenton prosesi, foto-Fenton, Fenton benzeri ve elektroFenton prosesleri gibi diğer proseslerin kombinasyonu ile proses verimliliğini arttırmak için kullanılabilir [34, 35]. Klasik Fenton prosesi, zehirlilik seviyelerini azaltmak için kirletici maddelerin ön arıtmında da kullanılabilir.

Membran prosesleri fenol gideriminde güvenilirdir ve düşük enerji gereksinimi, yüksek kaliteli atık ve kolay ölçeklendirme gibi birçok avantajı vardır. Bununla birlikte, atık suyun membrana beslenmesi sırasında, atık suda bulunabilecek katı partiküllerden dolayı, membran kirlenmesi meydana gelebilecek ana ve en önemli problemidir [36]. Fenol giderimi için başlıca kullanılan membran teknolojileri membran biyoreaktörleri (MBR), fotokatalitik membran reaktörleri, fiber membranlar ve nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi yüksek basınçlı membran proseslerinden oluşmaktadır [2, 36, 37].

2.6. Önceki Çalışmalar

Bir çalışmada, alüminyum elektrotlu EK prosesi kullanılarak fenol giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada, başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu, başlangıç fenol konsantrasyonu ve NaCl eklenmesi operasyonel parametreler olarak araştırılmıştır. Giderim mekanizması, adsorpsiyon ve süpürme koagülasyonunun bir kombinasyonu

olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, 2 saatlik proses süresinden sonra, 19,3 mA/cm²'lik nispeten yüksek akım yoğunluğunda ve 7 başlangıç pH değerinde, % 62 fenol giderimi elde edilmiştir [38].

Bir başka çalışmada, alüminyum elektrotların varlığında EK işlemiyle fenol giderimi araştırılmıştır. Optimum pH 4–6 aralığında belirlenmiştir. Ayrıca optimum akım yoğunluğu 75 mA/cm² olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullarda giderim verimleri, 25 dakika proses süresi sonunda, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), polifenoller ve renk için sırasıyla; % 76, % 91 ve % 95 olarak belirlenmiştir [39].

Un ve ark. akım yoğunluğu, sodyum klorür konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin EO işlemi ile fenol degradasyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar, uygulanan akım yoğunluğu, sodyum klorür konsantrasyonu ve sıcaklık artışlarının fenol giderim oranını arttırdığını göstermiştir. Sonuçlar ayrıca spesifik enerji tüketiminin (SET) 5,35 ile 27,02 kWh/kg KOİ arasında olduğunu göstermiştir. Fenolün neredeyse tamamen bozunması, 7 saat elektroliz süresinden sonra 135 mA/cm², 2 M NaCl ve 40 °C koşullarında elde edilmiştir [40].

Bir başka çalışmada, aktif Ti/RuO₂-TiO₂ ve inaktif bor katkılı elmas (BKE) anotları kullanılarak fenolik atık suyun anodik oksidasyonu araştırılmıştır. Optimum koşullar altında, BKE anodu için daha yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. BKE anodu ile 6 saat proses süresinden sonra ve 100 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda KOİ'nin tamamen giderildiği görülmüştür [41].

Daghrir ve ark. EK-EO prosesini, bipolar bağlantı modunda demir veya alüminyum elektrotları veya monopolar bağlantı modunda grafit elektrotları kullanarak organik ve inorganik madde, yağ, gres ve askıda katı madde içeren restoran atık suyunun arıtılması için aynı reaktörde incelemiştir. En iyi performans, alüminyum ve grafit elektrotlar kullanılarak ve 90 dakika boyunca 0,4 A uygulanan akım ile elde edilmiştir. % 90 KOİ giderimi sağlanmıştır [42].

3. ATIK SU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

3.1. Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon veya elektrooksidasyon (EO), atık sulardan kirleticilerin giderilmesi ve parçalanması için alternatif bir arıtma yöntemidir. EO birçok toksik organik kirleticiyi etkin bir şekilde parçalayabilir [43-46]. Bu işlemin etkisi esas olarak elektrot özelliklerine bağlıdır [47, 48]. Elektrot malzemelerinin farklı performansları ve verimleri arasındaki farklılıklar, EO işleminde yer alan reaksiyon mekanizmalarının karmaşıklığını gösterir. Geleneksel elektrotlar, yani grafit ve nikel, organik kirletici maddelerin bozunması sırasında nispeten düşük akım verimi gösterirler [49]. Genellikle titanyum gibi bir baz metal üzerine ince bir metal oksit tabakasının çökeltilmesiyle yapılan boyutsal olarak kararlı anotların (DSA'lar) kirletici bozunmasında başarılı olduğu bulunmuştur. Yaygın olarak kullanılan RuO_2 ve IrO_2 kaplı elektrotlar, organik bozunma için yüksek bir reaktiviteye sahip değildir [50, 51]. PbO_2 ve SnO_2 bazlı kaplamalar gibi diğer DSA elektrotları, organik kirleticilerin tamamen bozulmasını sağlayabilir. Böylece, PbO_2 ve benzeri anotlar organik kirleticiler için verimli bozunma kapasitesi göstermektedir. Bununla birlikte, anottan Pb sızıntısı olasılığı, Pb'nin toksisitesine bağlı olarak PbO_2 anotlarının uygulanmasında temel kaygıdır. BKE elektrotların da birçok kirletici bozunmasında etkili olduğu bulunmuştur [52-54]. Bununla birlikte, diğer elektrotlara kıyasla yüksek maliyeti nedeniyle kullanımı gerçek ölçekli uygulamalarda sınırlıdır.

3.1.1. Proses mekanizması

EO prosesinde, kirleticiler elektron transferi yoluyla doğrudan veya anot yüzeyinde doğrudan ya da dolaylı olarak bulk solüsyonda üretilen hidroksil radikalleri tarafından bozunabilir ya da mineralize edilebilir [55]. Burada anodun oksijen oluşumu aşırı potansiyeli son derecede önemlidir, çünkü anotların yüzeyindeki kirletici maddelerin emilimini ve radikal üretimini etkiler. EO prosesinde, ilk reaksiyon, anot yüzeyinde (M) adsorbe edilen hidroksil radikalının oluşumuna neden olan suyun oksidasyonudur:

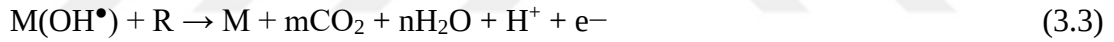


Anot yüzeyinde adsorbe edilen hidroksil radikallerinin elektrokimyasal reaktivitesi, anot materyalinin özelliklerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Elektrot yüzeyi (M) ve hidroksil radikali arasında güçlü bir etkileşim olduğunda, bu elektrotlar aktif elektrotlar olarak adlandırılır. Aktif elektrotlar için, $OH^\bullet$ adsorbe edilir ve anot yüzeyi ile etkileşime girerek daha yüksek oksit yüzeyi (MO) üretir Denklem (3.2).



Bu durum, oksijen oluşumu için termo-dinamik potansiyelin üzerinde olan anot materyalinin daha yüksek oksidasyon durumları mevcut olduğunda ortaya çıkabilir (1,23 V'ye karşılık SCE).

Adsorplanmış $OH^\bullet$ ve elektrot yüzeyi arasında hiç etkileşim yoksa veya zayıf bir etkileşim varsa, bu elektrotlar aktif olmayan elektrotlar olarak adlandırılır. Aktif olmayan elektrotlar için, kirletici maddelerin bozunmasına, organik kirleticilerin CO_2 'ye tam oksidasyonunu sağlayabilen $OH^\bullet$ Denklem (3.3) aracılık eder.



Denklem (3.3)'te, R heteroatom içermeyen, bir oksijen atomunun tamamen CO_2 'ye dönüşmesinin yeterli olacağı organik bir bileşiğin parçasını temsil eder. Bu reaksiyon, $OH^\bullet$ ve O_2 'nin Denklem (3.4) yan reaksiyonuyla rekabet eder. Anot yüzeyi bu reaksiyona katılmamaktadır.



Aktif olmayan elektrotlar anodik reaksiyona katılmaz ve reaktantların adsorpsiyonu için daha yüksek oksit yüzeyi üretmez. Anot, sadece elektron havuzu sağlayan inert substrat olarak davranır. Ayrıca, su oksidasyonu ile üretilen ara maddeler de organik kirleticilerin suda okside olmasına katkıda bulunurlar.

3.1.2. Avantaj ve dezavantajları

EO prosesi, basitlik ve kolay kullanım gibi benzersiz özellikler sağlar [47]. EO prosesi, özellikle düşük hacimli uygulamalar için kirleticilerin gideriminde uygun maliyetli bir

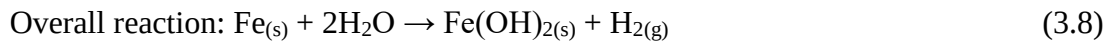
teknoloji olarak geliştirilebilir. EO işlemi, tipik ileri oksidasyon prosesleri (İOP) için alternatif bir yaklaşımdır ve atık suya batırılmış elektrotlar arasında bir voltaj vererek oksidasyonu sağlayabilir. Bu teknolojinin ana dezavantajı elektrot malzemesinin maliyeti olabilir; bu yüzden, ilk yatırım maliyeti EO süreçlerinde nispeten yüksektir.

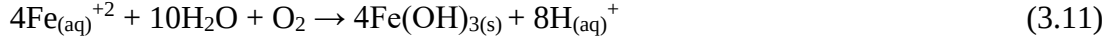
3.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon (EK), geleneksel koagülasyona kıyasla birçok avantajı olan elektrokimyasal teknolojilerden biridir. Kimyasal koagülasyon atık suların arıtılmasında etkili olmasına rağmen, işlemin maliyeti nispeten yüksektir. Öte yandan, atık suya kimyasal pıhtılaştırıcıların eklenmesi, ikincil kirleticiler olarak kabul edilen yan ürünler de üretebilir [56]. Alternatif olarak, EK, atık sulardan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için etkili bir işlemdir.

3.2.1. Proses mekanizması

Çoğunlukla demir ve alüminyum elektrotlar EK prosesinde anot olarak kullanılır [57]. Verilen elektrik akımı ile anot çözünmeye başlar ve Fe^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} gibi türler üretilir. Bu iyonlar hidroksit floklarının üretimini sağlar. Giderim mekanizması, hidroksit flokları vasıtasıyla yük nötrleştirme ve/veya çökeltme olabilir. EK prosesinde anot ve katot arasındaki elektrik potansiyel farkı nedeniyle, su anot tarafında H^+ ve O_2 gazı üretmek için oksitlenir ve metal oksidasyonu katyonları üretir. Eşzamanlı olarak, katot tarafında OH^- ve H_2 oluşturmak için su indirgenmesi meydana gelir. Demir elektrotların kullanımı ile genel reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir [58];





Üretilen demir hidroksit flokları, çok sayıda kirleticinin çökmesini sağlayabilen bir pıhtılaştırıcı madde olarak hizmet eder. Fe (III) hidroksit floklarının Fe (III) hidroksit stabilitesine bağlı olarak Fe (II) hidroksit floklarından daha verimli olduğu belirtilmiştir [59]. Birçok fizyokimyasal reaksiyon EK prosesine dâhil olmaktadır [60]: (1) anodik oksidasyon ve katodik redüksiyon, (2) sulu çözeltide flokların oluşumu ve migrasyonu, (3) floklar yoluyla kirleticilerin koagülasyonu ve adsorpsiyonu ve (4) yığınların elektroflotasyonu veya çökmesi.

3.2.2. Avantaj ve dezavantajları

EK'nin en önemli avantajları, yerinde koagülant ve hiçbir kimyasal katkı gerektirmediği için az miktarda çamur üretimidir. Geleneksel koagülasyon ile karşılaştırıldığında, EK prosesinin bir başka avantajı da maliyet etkinliğidir. Sonuç olarak, kullanım kolaylığı, düşük enerji tüketimi, yüksek kaliteli atık, daha düşük çamur üretimi ve düşük çözünmüş katı maddeler EK'yi alternatif bir arıtım teknolojisi haline getirmiştir. Bununla birlikte, katot tarafında hidrojen gazı üretimi nedeniyle atık su yüzeyinde köpük oluşumu, gerçek ölçekli uygulamalarda ana problemidir.

3.3. Elektrokoksiasyon—Elektrokoagülasyon (EO-EK) Hibrit Prosesi

İki prosesin (EO ve EK) hibrit bir proses olarak aynı reaktörde birleştirilmesi, hem çözünebilir hem de çözünmeyen kirleticilerin aynı anda giderimini sağlayabilir [42]. Bu prosesin, renk gideriminde ve atık su arıtımında oldukça etkili olması beklenebilir. Eş zamanlı olarak, inorganik kirleticilerin (fosfat gibi) çökme ile giderilmesini ve toksik organik kirleticilerin parçalanmasını sağlaması, flok oluşumunun ve anodik oksidasyonun aynı anda gerçekleşmesinden dolayı beklenebilir.

3.3.1. Proses mekanizması

EO-EK prosesinde, anodik oksidasyon ve flok oluşumu aynı anda gerçekleşir. Demir veya alüminyum elektrotlar anot olarak kullanılabilirken, bir inert elektrot da anot olarak kullanılır. Böylece, yukarıdaki bölümlerde belirtilen (3.3) ve (3.5) - (3.12)

denklemleri eşzamanlı olarak hibrit EO-EK prosesinde yer alır. Giderim mekanizması, demir veya alüminyum anotları ile oluşturulan hidroksit flokları yoluyla adsorpsiyon/çökelme ve kirletici maddelerin metal oksit anodunun yüzeyinde ve bulk çözeltide üretilen hidroksil radikalleri ile oksidasyonu olabilir. Ek olarak, yük nötralizasyonu da meydana gelebilir ve kirleticilerin uzaklaştırılmasına katkıda bulunabilir.

3.3.2. Avantaj ve dezavantajları

Bu proses, maliyet etkinliği, basitlik, daha yüksek akım verimliliği ve giderim verimleri gibi birçok avantaj sağlamaktadır. Bu proses, demir veya alüminyum anotları kullanılarak hidroksit floklarının oluşmasını ve yine anot olarak görev yapan inert metal oksit elektrodu kullanarak hidroksil radikalleri üretiminin eşzamanlı gerçekleşmesini sağlar.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Sigma Aldrich' den satın alındı. Bu kimyasallar; Fenol (C_6H_5OH), p-benzokinon ($C_6H_4O_2$), Hidrokinon ($C_6H_6O_2$), p-katekol ($C_6H_6O_2$), Maleik Asit ($C_4H_4O_4$), Oksalik Asit ($C_2H_2O_4$), Sodyum Sülfat (Na_2SO_4), Asetonitril (C_2H_3N), Fosforik Asit (H_3PO_4), Sülfürik Asit (H_2SO_4), Sodyum Hidroksit ($NaOH$), Teraftalik Asit ($C_8H_6O_4$), Mono Potasyum Fosfat (KH_2PO_4), Tetrahidrofuran (C_4H_8O), Metanol (CH_3OH).

Bu çalışmada, başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde ultra saf su ile hazırlandı. Deneyler sırasında iletkenliği sağlamak amacıyla, fenol çözeltisi içerisindeki son konsantrasyon 0,1 M olacak şekilde Na_2SO_4 kullanıldı. Mobil faz için ayrıca tampon çözeltisi hazırlandı, bunun için mono potasyum fosfat çözeltisine %10'luk fosforik asit ilavesi yapılarak pH 3'e ayarlandı. Başlangıç pH etkisi çalışmalarında ise pH ayarı için iz miktarda, %5 H_2SO_4 ve %5 $NaOH$ çözeltileri kullanıldı.

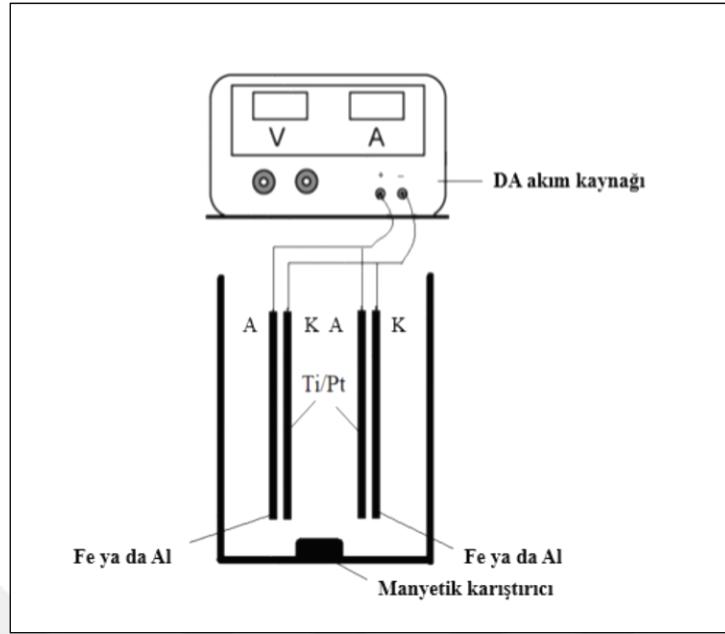
4.1.2. Cihaz, araç ve gereçler

Çalışmada kullanılan başlıca ekipmanlar; Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-HPLC (Shimadzu), DR5000 UV/VIS Spektrofotometre (Hach Lange), Floresans Spektrofotometresi (Varian Cary Eclipse), Potansiyostat (Entec Elektronik C4 Cell Stand), Hassas terazi (OHAUS), Güç kaynağı (TT Technic RXN-305D), pH ve iletkenlik ölçer (HANNA), Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard), Etüv (Medcenter Ecocell) ve Desikatör.

4.2. Metot

4.2.1. Deneysel düzenek

Deneyler, 350 ml'lik bir hacme sahip dikdörtgen kesitli pleksiglas reaktör kullanılarak bir kesikli proses olarak gerçekleştirildi. Reaktöre 0,5 cm aralıklı iki anot ve iki katot yerleştirildi. Her elektrotun aktif yüzey alanı 25 cm² idi. Hibrit sistemde Ti/Pt, Fe ve Al elektrotları kullanıldı. Ti/Pt elektrotların bir deneyde anot ve katot olarak kullanıldığı yerlerde, Fe veya Al elektrotları da anot ve katot olarak yerleştirildi. Ti/Pt ve Fe veya Al elektrotlarının anot olarak kullanılması ile eşzamanlı olarak elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon proseslerinin gerçekleşmesi sağlandı. Başka bir deyişle, hibrit proses için ilk senaryo Ti/Pt-Fe elektrot sisteminin kullanılması idi. Bu sistemde, elektrot dizisi Fe-Ti/Pt-Ti/Pt-Fe'dir (anot-katot-anot-katot olarak). Hibrit prosesin ikinci senaryosu, elektrot dizisinin Al-Ti/Pt-Ti/Pt-Al (anot-katot-anot-katot olarak) olduğu Ti/Pt-Al elektrot sistemidir. Hibrit sistemin şematik diyagramı Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Her çalışma sırasında iletkenlik sağlamak için fenol çözeltisine 0,1 M nihai konsantrasyona sahip sodyum sülfat ilave edildi. Çözelti, işlem sırasında 150 rpm'de manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılırken, doğru akımı sağlamak için bir dijital güç kaynağı (0–20 A; 0–40 V) kullanıldı. Deneyler, parametrelerin etkilerini ortaya koymak amacıyla farklı akımlar altında, farklı başlangıç pH değerlerinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Her çalışma sırasında, numuneler farklı zaman periyotlarında 2 ml olmak üzere süpernatanttan alındı ve daha sonra HPLC analizleri için 0,45 µm selüloz asetat membranlı şırınga filtreleri (MN Chromafil CA-45/25) ile hızla süzüldü. Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve tekrarlandı.

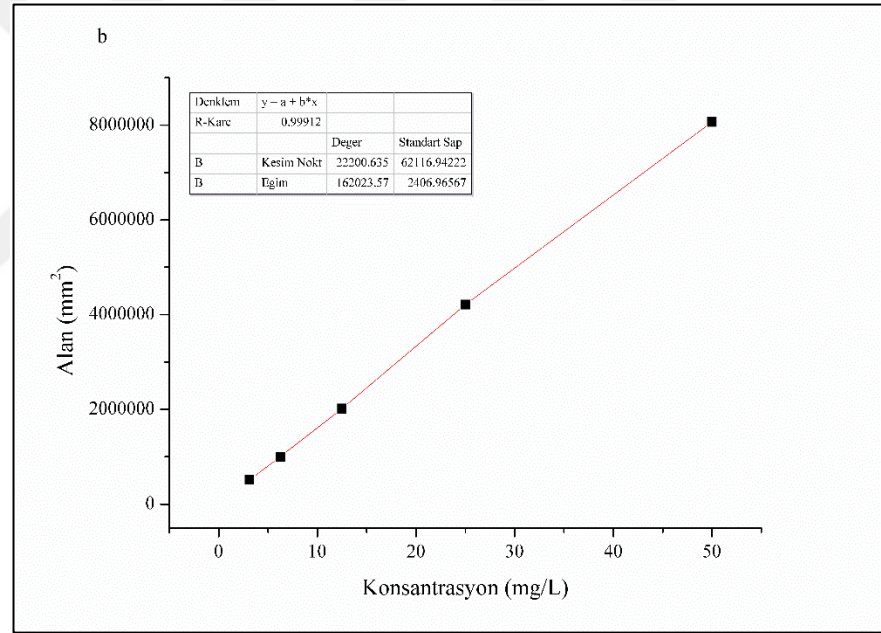
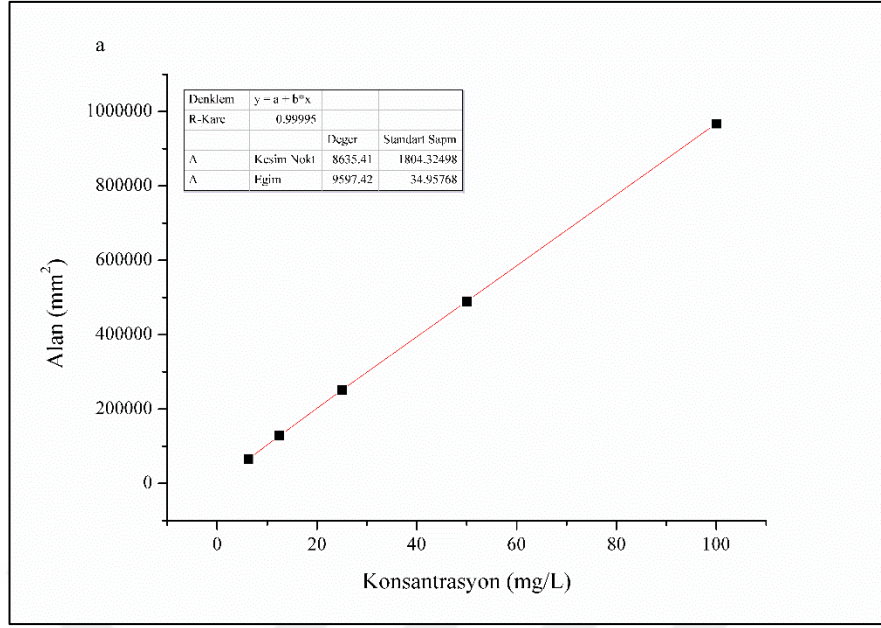


Şekil 4.1. Hibrit prosesin şematik gösterimi

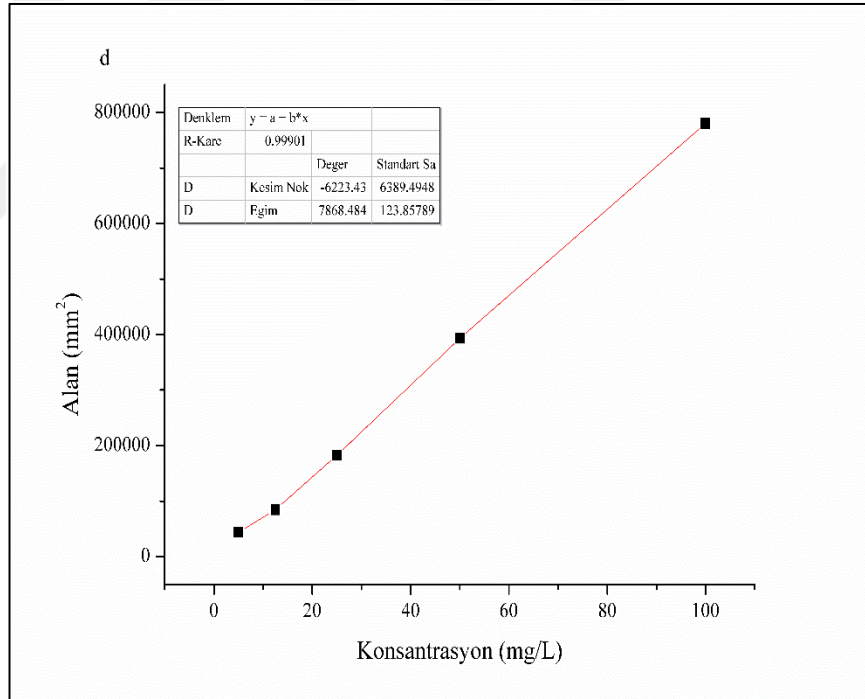
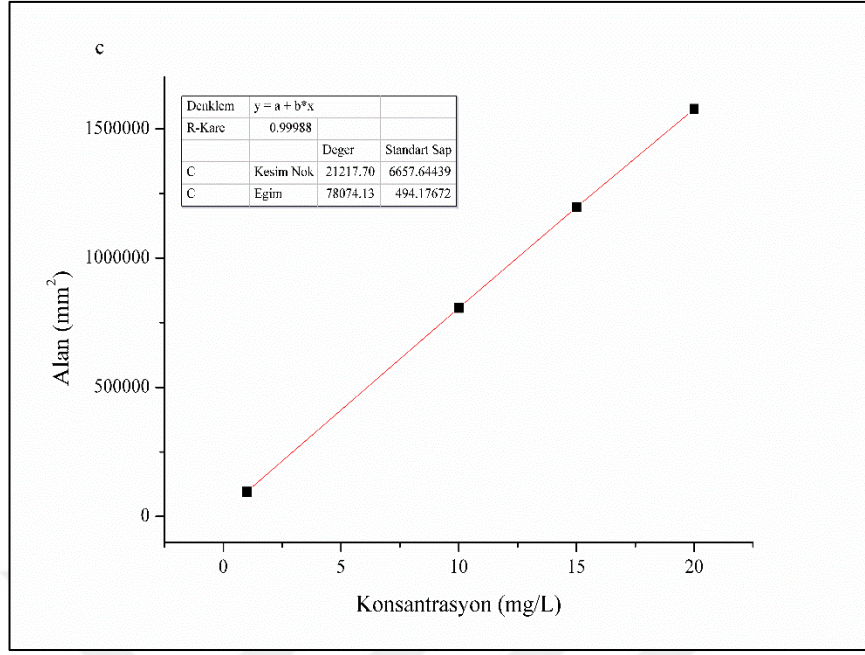
4.2.2. Analitik metotlar

4.2.2.1. Fenol ölçümü ve metabolitlerin tespiti

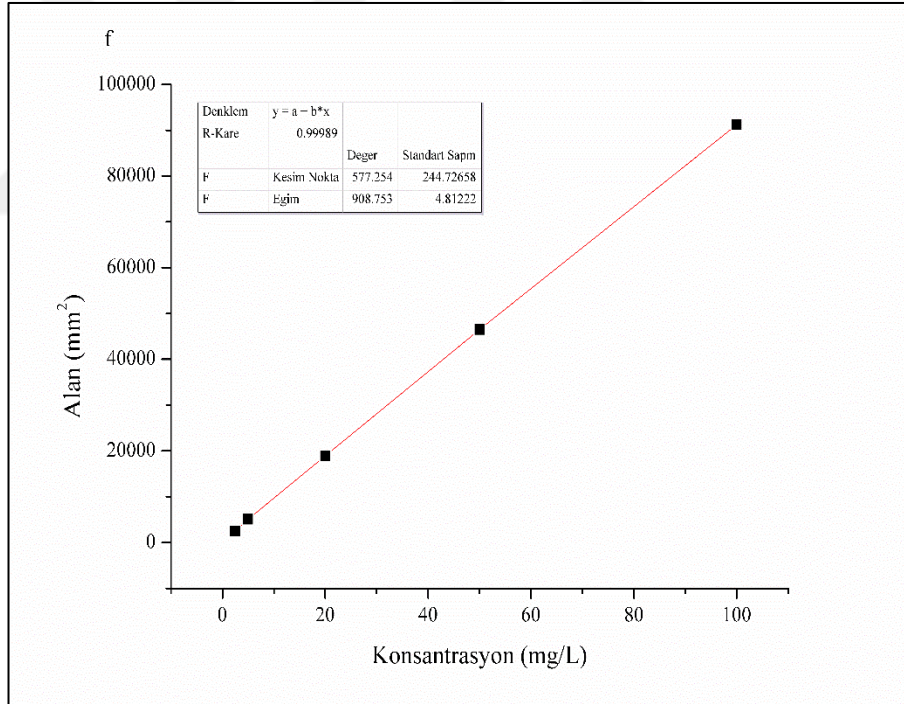
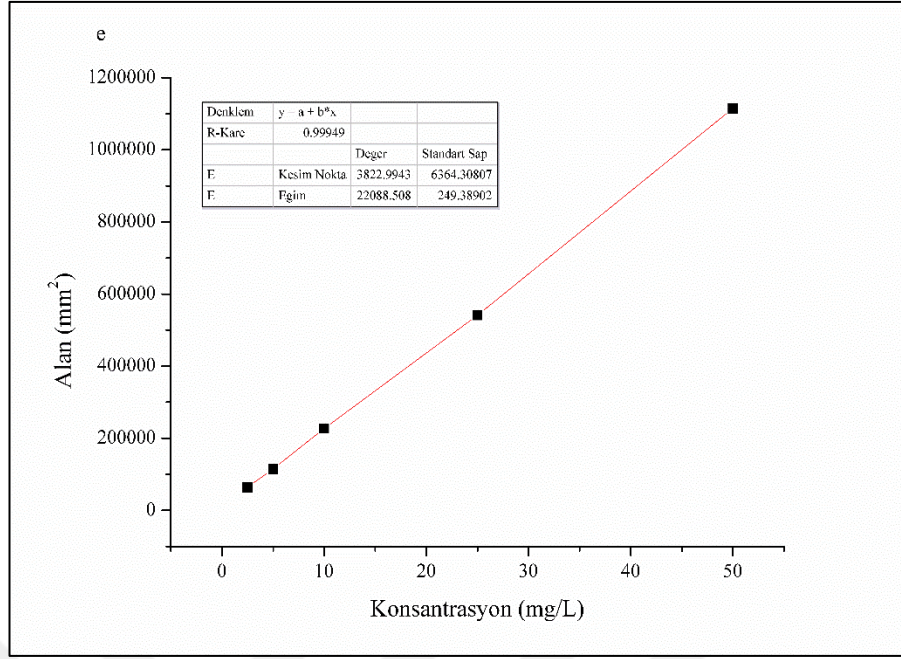
Fenol konsantrasyonları ve metabolitler, maddeye bağlı olarak, 0,7 veya 1,5 ml/dak akış hızında bir Inertsil ODS-3 C18 kolonu (4,6 mm x 250 mm) ile donatılmış yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Shimadzu) ile ölçüldü. UV detektörü 254 nm dalga boyuna ayarlandı. Mobil faz, fenol ve metabolitlerinin (hidrokinon, pirokatekol, maleik asit ve oksalik asit) ölçümleri için 2 ml/L konsantre H_3PO_4 eklenerek 580/420 oranında (hacim/hacim) asetonitril/sudan oluştu. Parabenzokinon için mobil faz, H_3PO_4 (%10) ilavesiyle 900/50/50 (hacim/hacim/hacim) oranında KH_2PO_4 tampon çözeltisi/tetrahidrofuran/metanol idi. Bir otomatik numune enjektörü ile, sırasıyla hidrokinon, parabenzokinon/pirokatekol ve fenol/organik asitlerin analizi için sırasıyla, her seferinde 20, 25 ve 50 μL numune hacimleri kullanıldı. Her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri Şekil 4.2'de bulunabilir.



Şekil 4.2. HPLC Kalibrasyon eğrileri a) fenol, b) parabenzokinin, c) hidrokinon, d) pirokatekol, e) maleik asit ve f) oksalik asit



Şekil 4.2. (Devam) HPLC Kalibrasyon eğrileri a) fenol, b) parabenzokinon, c) hidrokinon, d) pirokatekol, e) maleik asit ve f) oksalik asit



Şekil 4.2. (Devam) HPLC Kalibrasyon eğrileri a) fenol, b) parabenzokinin, c) hidrokinon, d) pirokatekol, e) maleik asit ve f) oksalik asit

4.2.2.2. Toplam demir ölçümü

Toplam demir ölçümü için, optimum şartlar belirlendikten sonra gerçekleştirildi. Deneyler sırasında farklı zaman aralıklarında 2 ml numune alındı ve küvete konuldu. Numuneler daha sonra 15 dakika çalkalandı. Bu işlemden sonra, bir spektrofotometre (Hach DR-5000) ile kombinasyon halinde Dr. Lange küvet testleri (Hach Lange-LCK 321) kullanılarak standart yöntemlere göre ölçüldü.

4.2.2.3. Siklik voltametri çalışmaları

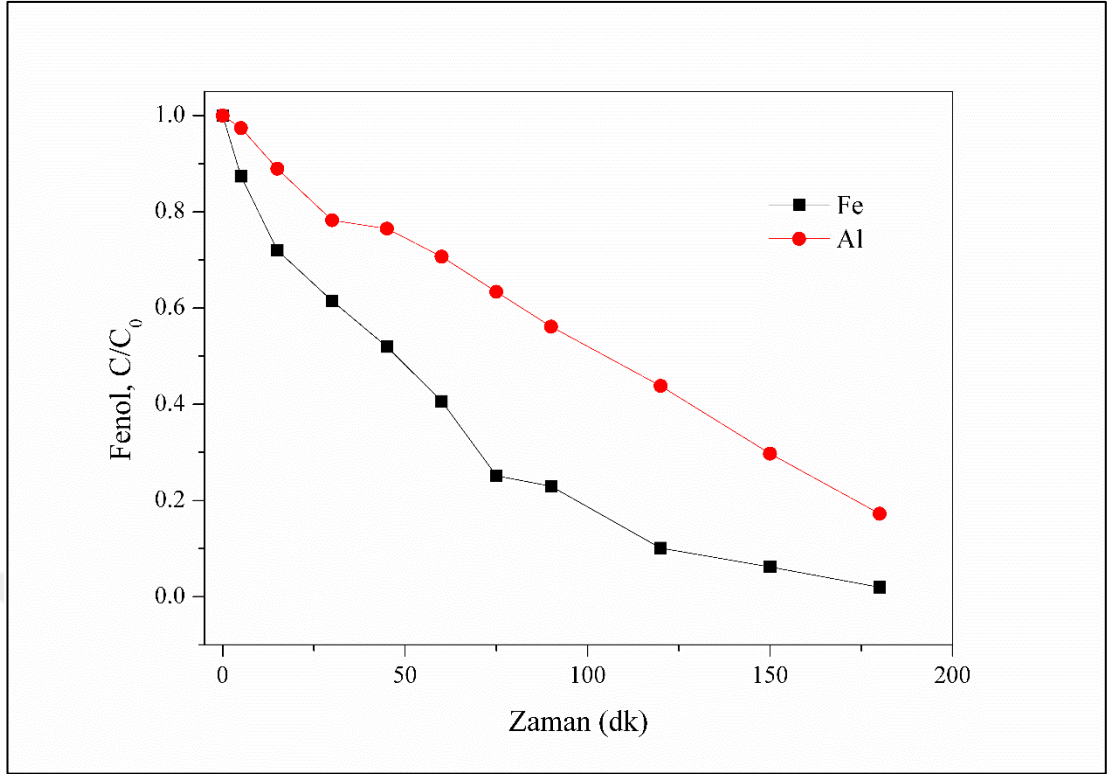
Siklik voltametri (SV) ölçümleri, bir bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat (CH Instruments elektrokimyasal analiz cihazı) cihazı olan gelişmiş bir elektrokimyasal sistem kullanılarak yapıldı. Çalışma elektrotları olarak 5 cm x 5 cm x 0,5 cm boyutlarında Fe ve Al elektrotları kullanıldı. Karşı elektrot platin teldi ve bir referans elektrot olarak Ag|AgCl kullanıldı. Elektrot potansiyelleri, fenol çözeltisi ile doldurulmuş üç elektrotlu silindirik bir cam hücrede ölçüldü. Siklik voltamogramlar, 0,01 A/V hassasiyetle, sırasıyla Ti/Pt, Fe ve Al elektrotlar için 0,06, 0,1 ve 0,1 V/s'lik tarama hızlarında kaydedildi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Elektrot Materyalinin Etkisi

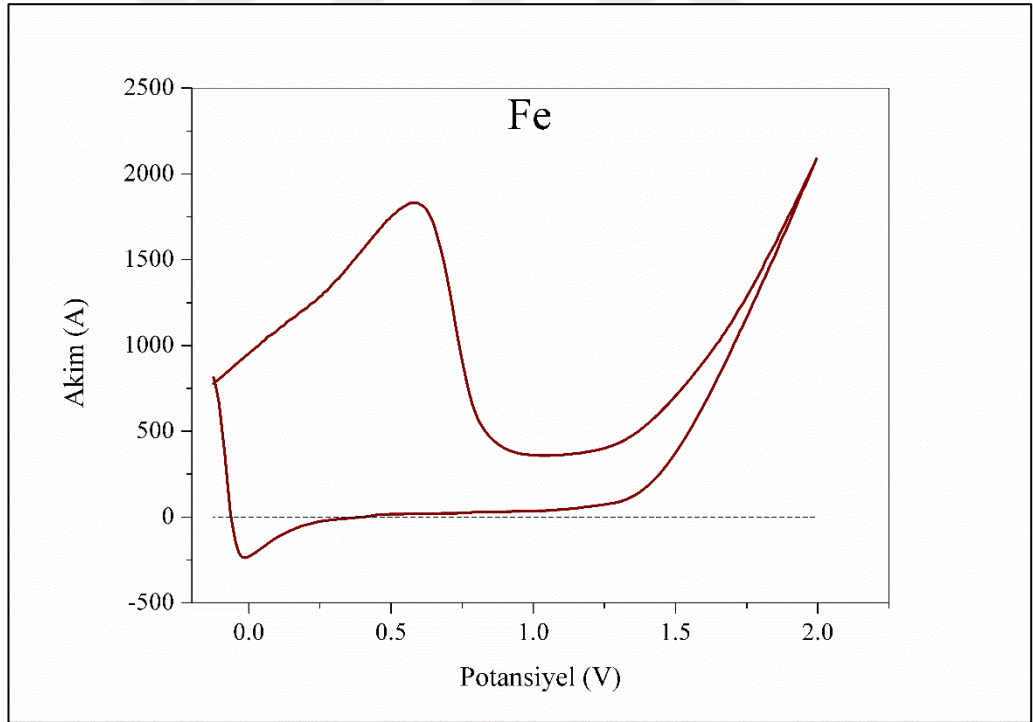
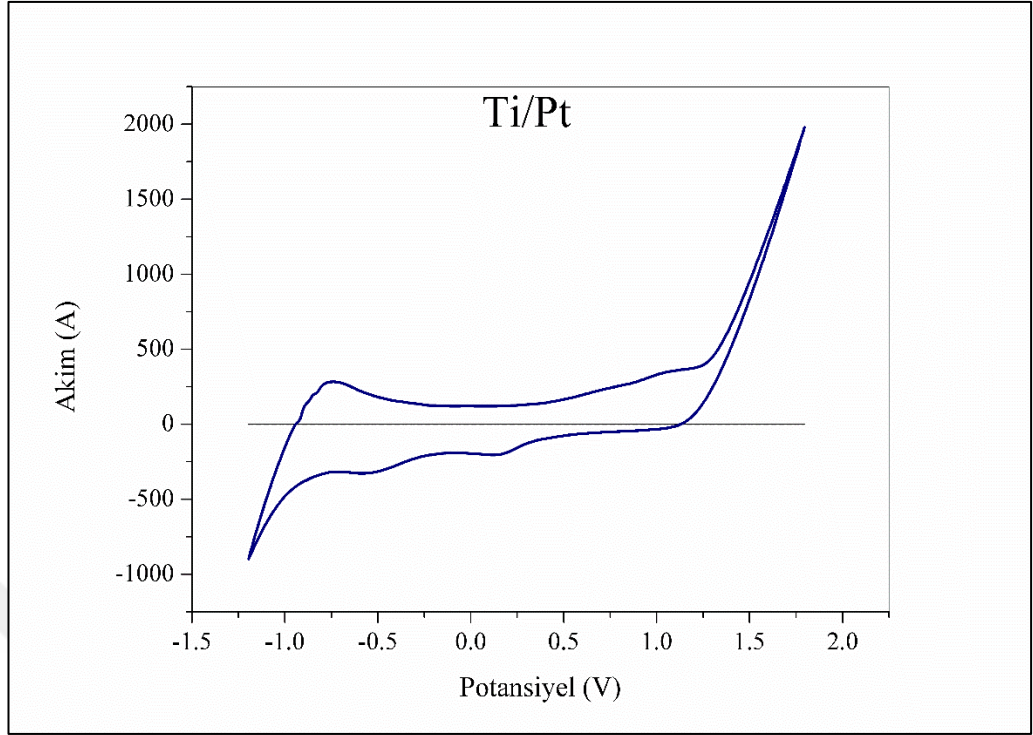
Elektrot malzemesinin (Fe ve Al) EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimi üzerindeki etkisi değerlendirildi. Deneyler sırasında, her iki elektrot için pH değeri 7,56 ve uygulanan akım 2 A idi. Şekil 5.1' den görüldüğü gibi, Fe elektrotları % 98'lik giderim verimliliği ile daha etkili bulundu. Fe elektrot kullanımı ile fenol konsantrasyonu 0,99 mg/L'ye düşürülürken, Al elektrot kullanımı ile nihai konsantrasyon 8,32 mg/L olarak ölçüldü.

Literatürde, fenol giderimi için yalnız EO ve yalnız EK prosesleri araştırılmıştır. Örneğin, Pt elektrotlarının kullanıldığı EO prosesinde, fenolün tamamen giderilmesi için, 20 mA/cm² akım yoğunluğunda, 18 saat proses süresi gerektiği belirtilmiştir [61]. Ayrıca, Ye ve Li, EO prosesi ile % 80 fenol giderim verimine 7 A akımda ve 310 dakikada ulaşıldığını bildirmiştir. Aynı çalışmada, demir elektrotların kullanıldığı EK prosesi ile çok düşük fenol gideriminin sağlandığı belirtilmiştir [62]. Bir başka çalışmada, Al elektrotların kullanıldığı EK prosesi ile 5 A' lik akım uygulaması sonucunda % 82 fenol giderim verimine ulaşıldığı raporlanmıştır [63]. Buna göre, bu tez çalışmasında kullanılan hibrit EO-EK prosesi, fenol giderim verimi açısından oldukça etkilidir. Hibrit EO-EK prosesinin, yalnız EK ya da yalnız EO prosesleri ile karşılaştırıldığında, uygulanan akım değerini ve proses süresini düşürdüğü, aynı zamanda yüksek fenol giderim verimi ile oldukça etkili bir proses olduğu görüldü.

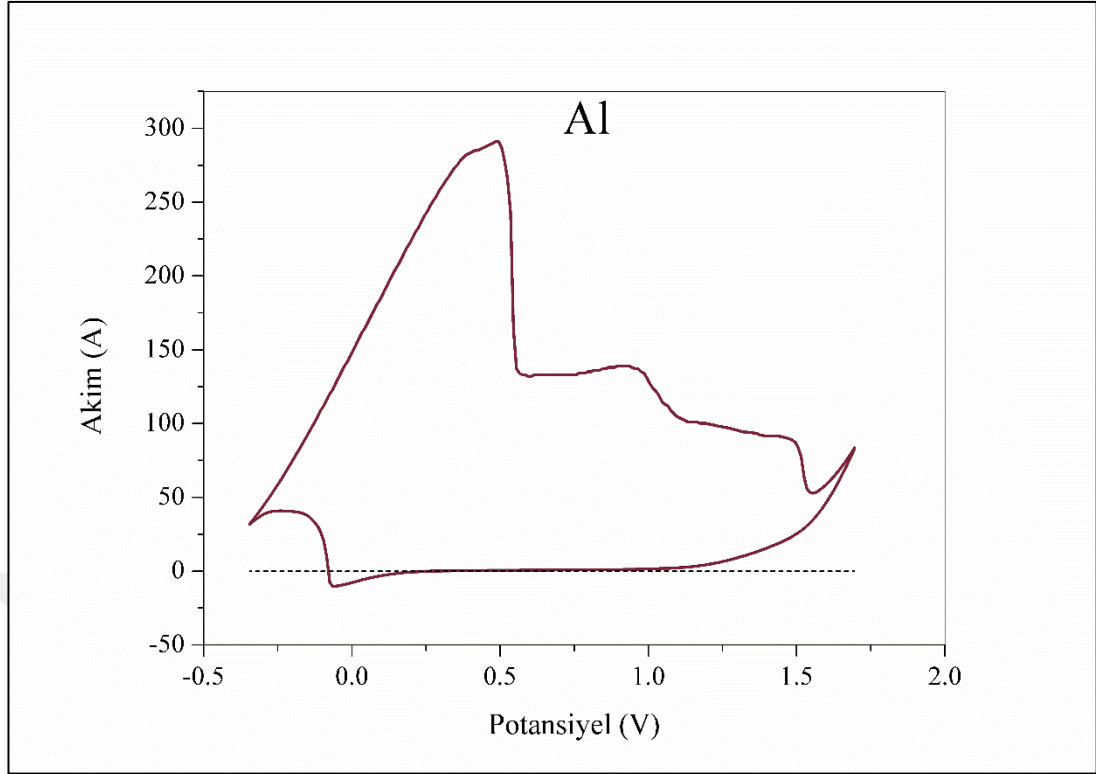


Şekil 5.1. Elektrot materyalinin EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH_i 7,56, uygulanan akım 2 A)

Şekil 5.2, fenol çözeltisindeki Ti/Pt, Fe ve Al elektrotlarının SV grafiklerini göstermektedir. Şekil 5.2' den görüldüğü gibi, Ti/Pt elektrodu nispeten yüksek oksijen oluşumu aşırı potansiyeli göstermiştir (SCE'ye karşı 1,168 V). Bu, moleküler oksijen yerine, fenol degradasyonu için elverişli olan, anot yüzeyinde hidroksil radikallerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu durum, Ti/Pt kullanımı nedeniyle artan iletkenliğin bir sonucudur. Ayrıca, fenolün oksidasyonuna karşılık gelen bir anodik pik akımı yaklaşık SCE' ye karşılık -0,75 V'de gözlemlendi.



Şekil 5.2. Ti/Pt, Fe ve Al çalışma elektrotlarının 50 mg/L fenol çözeltisi içerisindeki siklik voltamogramları (Referans elektrot: Ag/AgCl, karşı elektrot: 1cm²'lik Pt plaka, tarama hızı: 0,06 V/s, hassasiyet: 0,01 A/V)



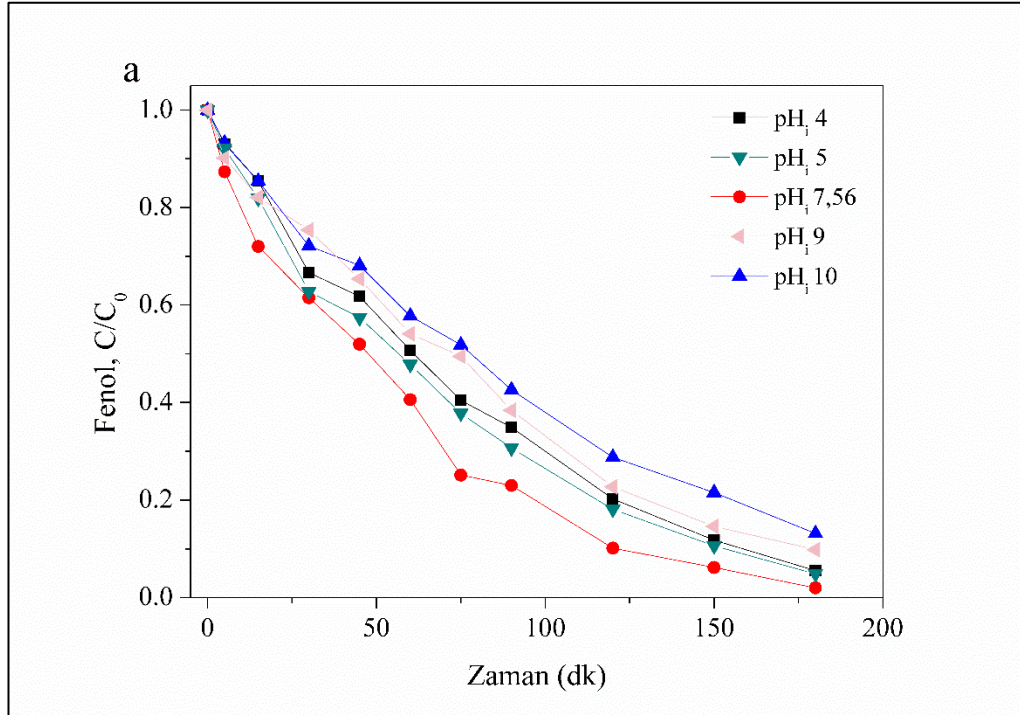
Şekil 5.2. (Devam) Ti/Pt, Fe ve Al çalışma elektrotlarının 50 mg/L fenol çözeltisi içerisindeki siklik voltamogramları (Referans elektrot: Ag/AgCl, karşı elektrot: 1cm²'lik Pt plaka, tarama hızı: 0,06 V/s, hassasiyet: 0,01 A/V)

Şekil 5.2 ayrıca demir ve alüminyum elektrotların SV davranışını göstermektedir. Voltamogramda her iki elektrot için anodik ve katodik pikler görülebilir. Fe elektrodu için, -0,05 ve -0,1 V potansiyel aralığındaki katodik pik oluşan iyonlara karşılık gelirken, 0,585 V'deki anodik pik, fenol çözeltisinde hidroksit floklarının oluşumuyla bağlantılıdır. Şekil 5.2' de, Al elektrot için, fenol çözeltisinde Al⁺³ ve Al(OH)₃ türlerinin oluşumuna karşılık gelen iki anodik pik görülebilir. Bu türler, bulk çözeltide etkin koagülasyon için faydalıdır. Fe elektrodu ile karşılaştırıldığında, Al elektrot için oksijen oluşumu aşırı potansiyeli daha düşüktü. Böylece, elektrot yüzeyinde Fe elektroduna kıyasla daha fazla oksit türü oluşmakta ve bu, anot çözünme oranını önleyebilir. Bu durum, fenol giderim oranının azalmasına neden olabilir. Bu, fenol giderim verimi ile ilgili elde edilen sonuçları desteklemektedir.

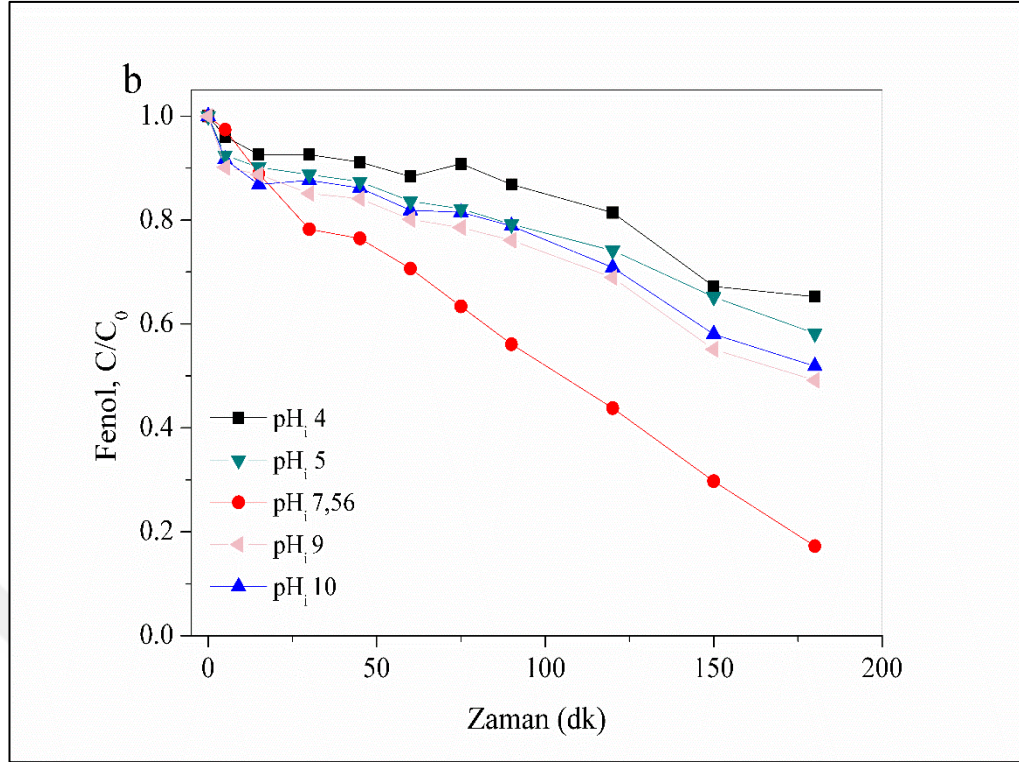
5.2. Başlangıç pH (pH_i) Değerinin Etkisi

Elektrokimyasal süreçlerde pH çok önemli bir parametre olduğundan, etkisini değerlendirmek için, asidik, nötr ve alkali ortamı temsil eden farklı başlangıç pH değerleri (4, 5, 7,56, 9 ve 10) için 50 mg/L fenol kullanılarak bir dizi deney yapıldı. Deneyler Fe ve Al elektrotlar için ayrı ayrı gerçekleştirildi. Şekil 5.3' de gösterildiği gibi, her iki elektrot için de, pH_i 7,56 değeri (doğal fenol çözeltisi pH_i) en yüksek giderim verimliliğini gösterdi.

Fe elektrot sistemi için pH 7,56'da fenol konsantrasyonu 0,99 mg/L'ye indirilirken, pH 4, 5, 9 ve 10'da sırasıyla 2,5, 2,31, 4,67 ve 6,27 mg/L'ye düştüğü görüldü (Şekil 5.3 a). Fenol giderim verimliliğinin, yaklaşık olarak pH değerinin 7'ye çıkartılması ile arttığı ve bu noktadan sonra, pH_i değerinin artması ile fenol giderim veriminin azaldığı gözlemlendi. Fe elektrot sistemi için asidik ve nötr pH değerleri, alkali değerlerden daha iyi verim sağladı.



Şekil 5.3. Başlangıç pH değerinin (pH_i) EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi a) Ti/Pt ve Fe elektrot sistemi ve b) Ti/Pt ve Al elektrot sistemi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, uygulanan akım 2 A)

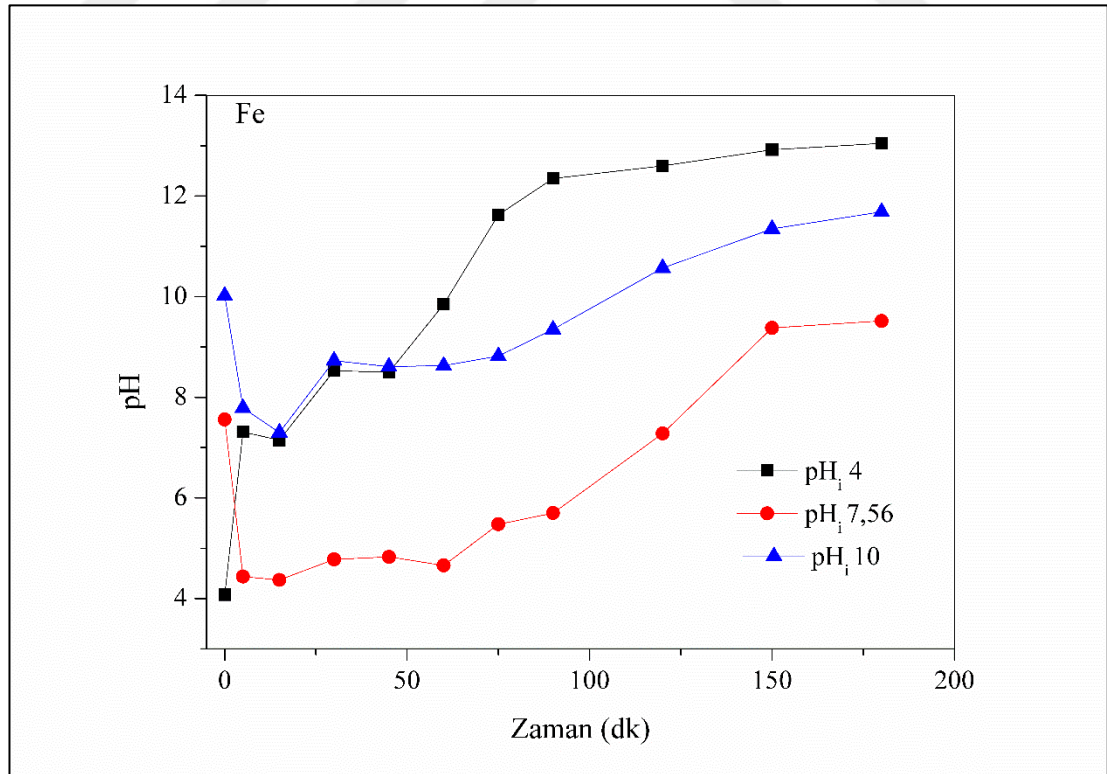


Şekil 5.3. (Devam) Başlangıç pH değerinin (pH_i) EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi a) Ti/Pt ve Fe elektrot sistemi ve b) Ti/Pt ve Al elektrot sistemi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, uygulanan akım 2 A)

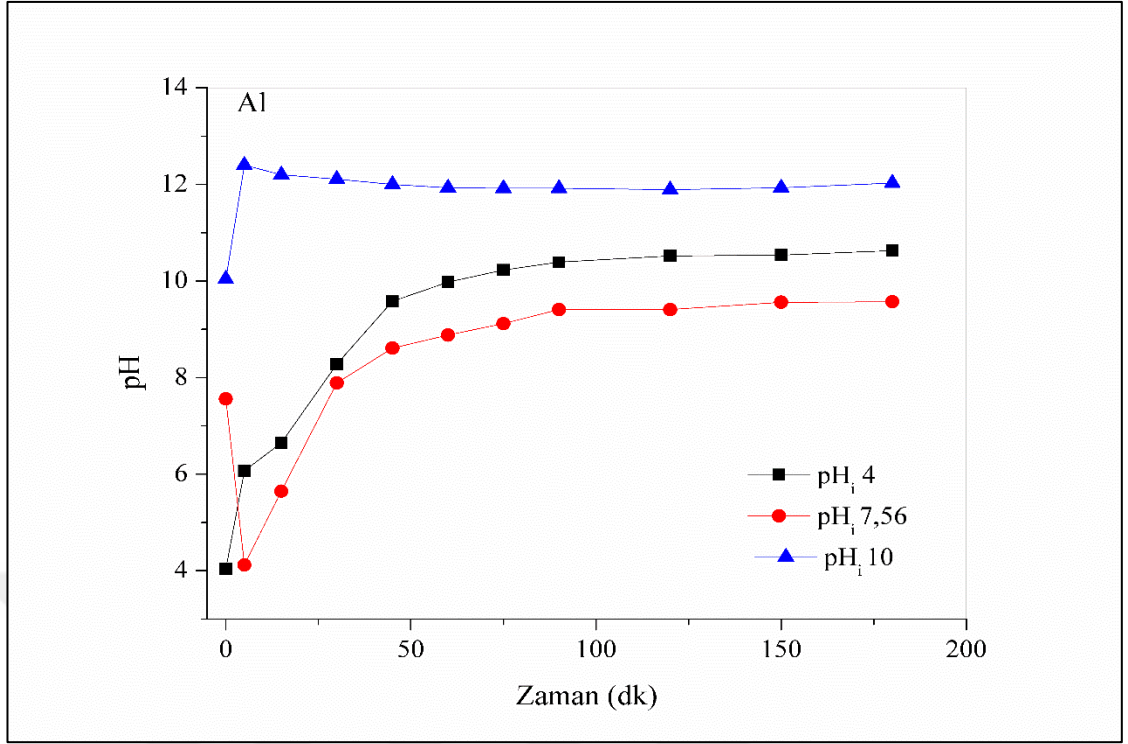
Al elektrot sistemi için nihai fenol konsantrasyonları sırasıyla pH_i 4, 5, 7,56, 9 ve 10'da 29,64, 27,75, 8,32, 23,46 ve 25,62 mg/L olarak bulundu. Sonuçlar, verimliliğin 7,56 pH değerine kadar arttığını ve alkali pH değerlerinde azaldığını gösterdi. Bu durumda, pH_i 7,56 dışında, alkali pH değerlerinde Fe elektrot sistemine kıyasla verim biraz daha yüksek bulundu. Başlangıç pH değerindeki değişimin, her iki elektrot kullanılarak EO-EK hibrit sistemi tarafından fenol giderimini etkilediği görüldü. Bununla birlikte, her iki elektrot sistemi için doğal pH 7,56'da en uygun sonuçlara ulaşıldığından pH ayarlaması gerekli değildi. Bu sonuçlar, önceki çalışmalarla da uyumludur [64].

pH fenomenini açıklamak için, hedef kirletici türler ve üretilen Fe veya Al türleri dikkate alınmalıdır. Fe ve Al elektrotlar için pH_i 10'da sadece küçük bir farkla benzer pH eğilimleri gözlemlendi (Şekil 5.4'e bakınız). Nötr pH değerinde, en bol olan türler, fenolün etkin koagülasyonunu sağlayan $Fe(OH)_3$ veya $Al(OH)_3$ 'tür. Ayrıca, her iki proseste pH değeri 7,56 iken pH değeri 4-5 pH seviyesine düştüğü ve pH değerinin 7-9 arasında değiştiği gözlemlendi (Şekil 5.4). EO'nun, hibrit prosenin erken safhalarında, fenolün difüzyon hızı için faydalı olan daha az oksijen oluşumu ile baskın

olduğu ve daha sonraki aşamalarda etkili koagülasyon sağlayan hidroksit floklarının üretildiği söylenebilir. Diğer taraftan, pH_i 10 durumunda, bol miktarda oluşan tür $Al(OH)_4^-/Fe(OH)_4^-$ tür ve fenol de alkali pH değerlerinde $C_6H_5O^-$ anyon formunda bulunur. Bu, tüm türler negatif yüklü olduğu için prosesin daha az etkin olmasının nedeni olabilir. Ek olarak, Fe elektrodu kullanıldığında ve başlangıç pH değeri 10 iken, pH değerinin 75 dakika proses süresine kadar 7-9 seviyelerine düştüğü, ve daha sonra geri kalan proses süresi boyunca tekrar yükseldiği gözlemlendi (pH seviyesi, proses sonunda 10-11 seviyelerinde idi). Giderim mekanizması çoğunlukla, erken aşamalarda hidroksit flokları vasıtasıyla çökeltme ve üretilen hidroksil radikalleri ile oksidasyon yoluyla olabilir. Al elektrot için aynı pH değerinde pH neredeyse 10-11 seviyesinde kaldı. Negatif yüklü bol türler nedeniyle, Al elektrot ile giderim verimliliği daha düşüktü. Daha düşük difüzyon oranı daha fazla $OH^\bullet$ üretimi sağlamaktadır. Bahsedildiği gibi, alkali pH değerlerinde, Al elektrodu için pH_i 10 durumunda giderim oranı daha düşük olmuştur. pH_i 4 durumunda, her iki elektrot için, pH değeri keskin bir şekilde artmış ve alkali değerlerde değişmiştir. Benzer durumlar pH_i 10 durumunda da gerçekleşebilir.



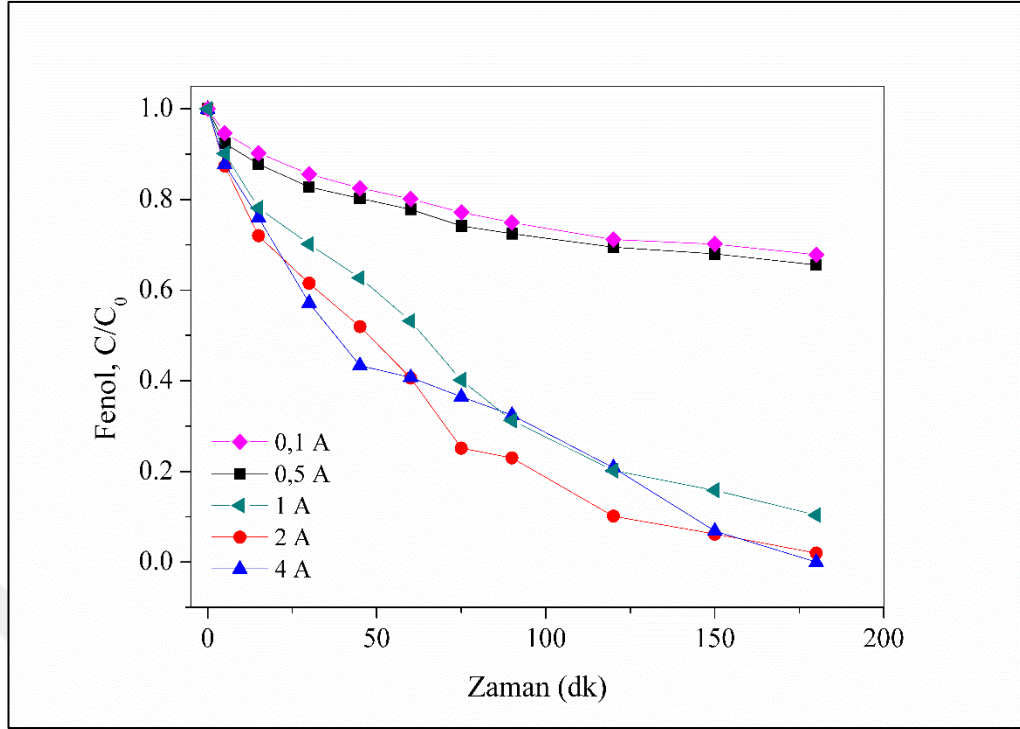
Şekil 5.4. Farklı pH_i değerleri için Fe ve Al elektrot kullanımlarında pH değişimleri



Şekil 5.4. (Devam) Farklı pH_i değerleri için Fe ve Al elektrot kullanımlarında pH değişimleri

5.3. Akımın Etkisi

Uygulanan akımın Fe elektrot ile fenol giderimi üzerindeki etkisi, (pH_i 7,56 ve fenol konsantrasyonu 50 mg/L) Şekil 5.5'te görülebilir. Uygulanan akımın 0,1 ila 2 A arasında arttırılmasıyla fenol gideriminin arttığı görüldü. Uygulanan akımın 0,1 A'dan 0,5 A'ya arttırılması ile fenol gideriminde hafif bir artışın olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte, uygulanan akımın 0,5 A'dan 1 A'ya çıkartılması, % 90'lık fenol giderim verimi sağladı. 3 saat sonunda, uygulanan 4 A akım ile fenolün tamamen giderildiği, uygulanan 2 A'lık akım ile ise fenol konsantrasyonunun 0,99 mg/L'ye düştüğü görüldü. Uygulanan akımın 4 A'ya çıkartılması, fenol giderim verimliliği üzerinde makul bir artış sağlamadığı veya proses süresini kısaltmadığı görüldü. Bu durumda uygulanan akımın kritik değerinin 2 A olduğu söylenebilir.

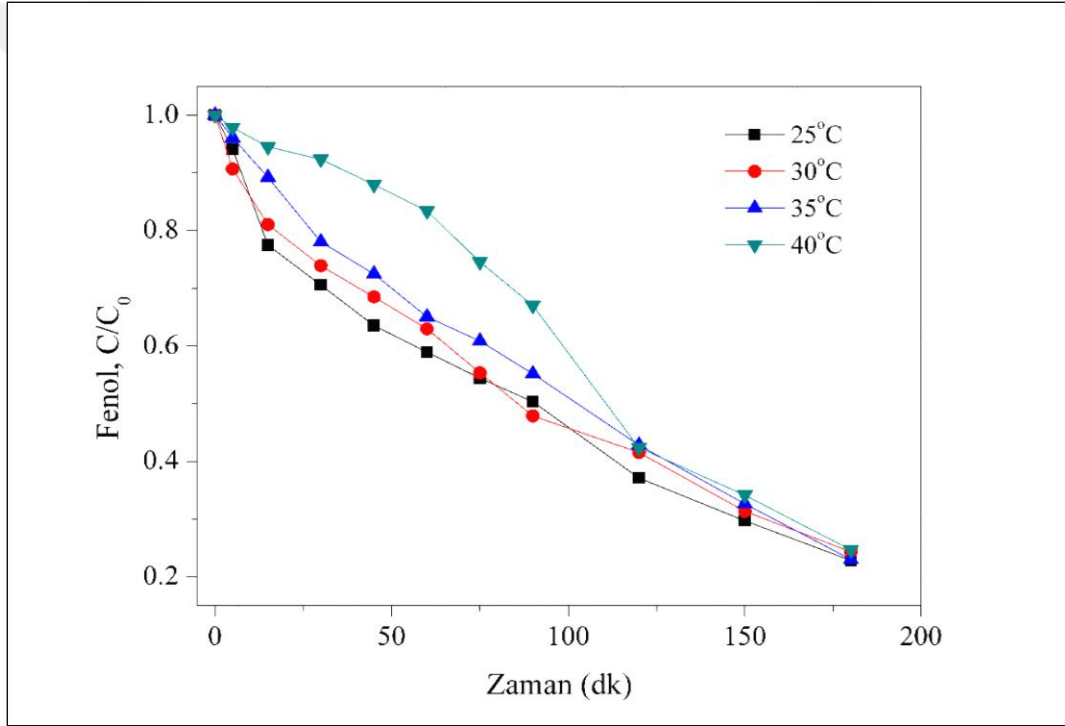


Şekil 5.5. Uygulanan akımın Ti/Pt ve Fe elektrotları kullanımında EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH_i 7,56)

Faraday yasasına göre, uygulanan akım arttığında anodun çözünmesinin arttığı ve bunun sonucunda daha fazla miktarda hidroksit çökeltisi oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle, uygulanan akımın 2 A'ya artışı, koagülant agregatının ve H₂ kabarcıklarının üretim hızının artmasını sağladı. Bu, ayrıca H₂ flotasyon ile kirletici maddelerin uzaklaştırılması için elverişli kabarcıkların üretilmesini sağlayabilir. Öte yandan, yüksek kabarcık oluşumu kirletici maddeler ve koagülant arasındaki temas süresini azaltabilir, bu nedenle uygulanan akımın 4 A olduğu durumda görüldüğü gibi giderim veriminde bir azalmaya neden olabilir. Ayrıca, istenmeyen oksijen oluşumu ve ısı üretimi gibi diğer olumsuz etkileri önlemek için uygulanan akımın sınırlandırılması da arzu edilir. Ek olarak, uygulanan akımın bir fonksiyonu olarak, 2 A akımda, Fe elektrotun adsorpsiyon kapasitesi deneysel olarak 6,2016 mg fenol/g Fe olarak bulundu, fakat uygulanan akımın 4 A'ya çıkartılması ile adsorpsiyon kapasitesi 3,1293 mg fenol/g Fe'ye düştüğü gözlemlendi. Sonuç olarak, elde edilen biraz daha yüksek giderim verimine rağmen, yüksek uygulanan akım değerleri bazen üretilen flokların maksimum kullanımı için yararlı değildir [65]. Böylece, optimal uygulanan akım değeri bu durumda 2 A olarak belirlendi ve sonraki deneylere 2 A ile devam edildi.

5.4. Sıcaklığın Etkisi

Hibrit EO-EK prosesi ile sıcaklığın fenol giderimi üzerindeki etkisi Şekil 5.6' da görülebilir. Deneyler, su banyosu kullanılarak, her bir deney için sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi, sıcaklık fenol giderim oranları üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir. 3 saatlik proses süresi sonunda, % 77,3, % 75,7, % 77,1 ve % 75,4 giderim verimleri sırasıyla 25, 30, 35 ve 40 °C için elde edildi. Sıcaklıktaki artış, giderim verimini biraz azalttı. En yüksek sıcaklıkta, giderim prosesin 90 dakikasına kadar diğer sıcaklıklardan daha yavaş gerçekleşti. Ancak, zaman geçtikten sonra, incelenen tüm sıcaklıklar için neredeyse benzer giderim verimleri elde edildi.



Şekil 5.6. Sıcaklığın Ti/Pt ve Fe elektrotları kullanımında EO-EK hibrit prosesi ile fenol giderimine olan etkisi (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, uygulanan akım 2 A, pH_i 7,56)

Çözeltinin sıcaklığındaki artış, demir türlerinin çözünürlüğünde bir artışa neden olabilir. Bu nedenle, demir hidroksitlerin çökmesi daha yüksek sıcaklık değerlerinde düşer. Bu, fenolün giderim verimliliğinin azalmasına neden olabilir. Bu, elektrokoagülasyon prosesi ile ilgili önceki çalışmalarla uyumludur [66, 67].

5.5. Reaksiyon Kinetiği

Bu tez çalışmasında, oksidasyon ve adsorpsiyon kinetikleri aynı koşullar altında değerlendirildi. Hibrit prosesin oksidasyon ve adsorpsiyonu aynı anda sağlaması, fenolün elektrooksidasyon ve adsorpsiyon mekanizmalarını değerlendirmeyi mümkün kıldı.

İlk olarak, fenol ile Ti/Pt anotta oluşan $\text{OH}^\bullet$ arasındaki reaksiyonun kinetiği, farklı pH değerleri için karşılaştırıldı. Bu deneyler, Fe elektrot kullanımında, 2 A uygulanan akımın altında ve 50 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu kullanılarak yürütüldü. Regresyon katsayısının karesi (R^2) değerine göre, bozunma, farklı pH değerleri için yalancı birinci derece yasasına uygun bulundu (bakınız Şekil 5.7 a).

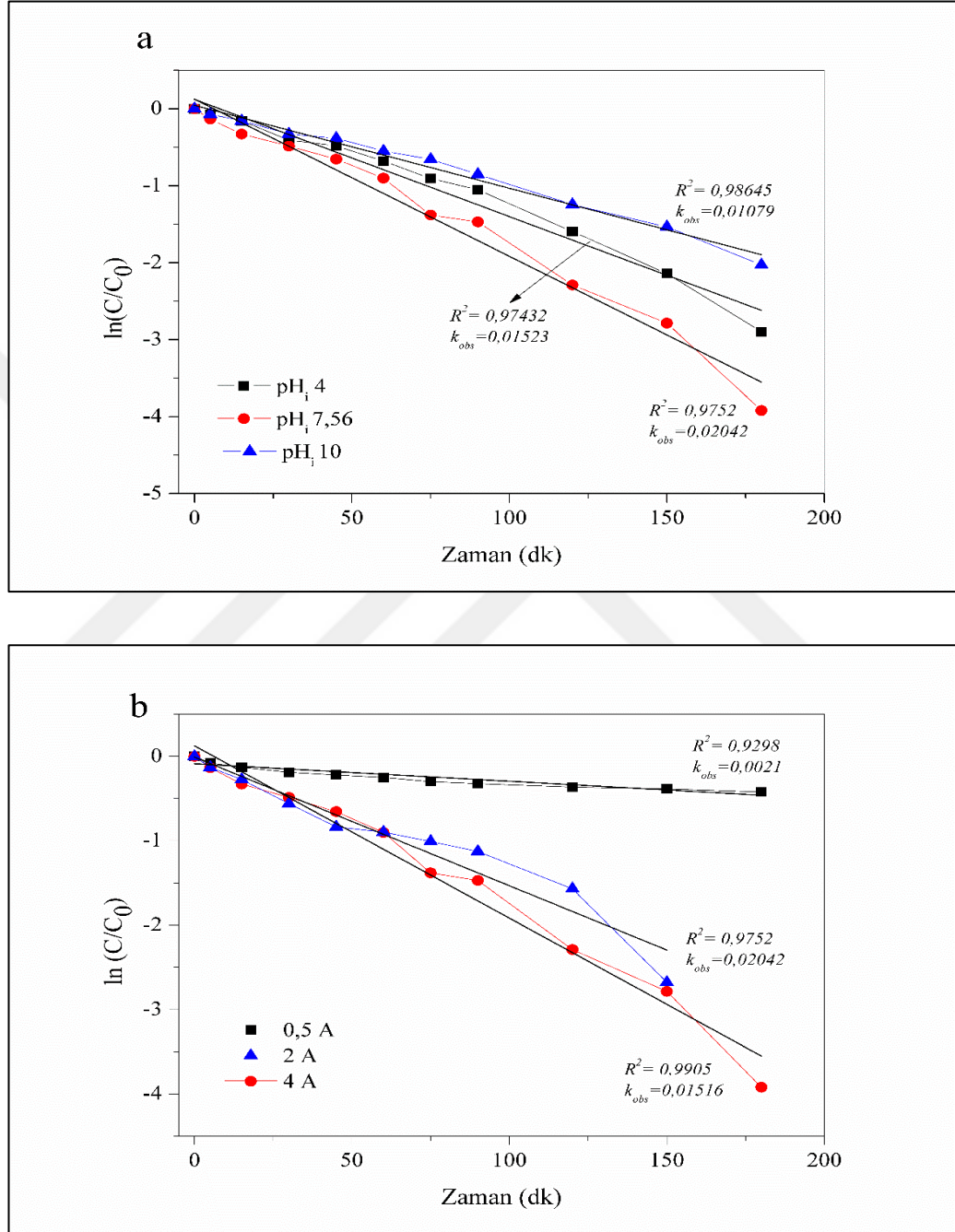
Yalancı birinci derece yasasına [61] göre, denklem şu şekilde verilir;

$$\ln (C/C_0) = -k \times t \quad (5.1)$$

Analiz sonucunda, başlangıç pH değerinin 4'ten 7,56'ya arttırılmasının, yalancı birinci derece hız sabitinin (k_{obs}) $1,52 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ 'den $2,04 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ 'e yükselmesine neden olduğu görüldü. k_{obs} değeri daha sonra pH_i 10'da $1,08 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ 'e düştü. Buna göre, daha hızlı giderim verimi pH_i 7,56 değerinde sağlandı.

Elektrooksidasyon kinetiğinin ikinci bölümünde, uygulanan akımın fenolün kısmi bozunması üzerindeki etkisi verilmiştir (bkz. Şekil 5.7 b). pH_i 7,56'da, 0,5, 2 ve 4 A olarak artan uygulanan akım değerlerine karşılık, sırasıyla, artan k_{obs} değerleri $0,21 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$, $2,04 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ ve $1,52 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlendi. k_{obs} değerlerinin, uygulanan akım değerine göre doğru orantılı bir şekilde değişmemesi, üretilen $\text{OH}^\bullet$ 'nin elektrot yüzeyi ve elektrot üzerinde oluşan daha yüksek bir oksit yüzeyi ile etkileşime girdiğinin bir kanıtıdır. Daha yüksek oksit yüzeyi oksidasyon reaksiyonuna katkıda bulunabilir, ancak oksidasyon kapasitesinin $\text{OH}^\bullet$ 'den daha zayıf olduğu bilinmektedir [50, 68]. Bu davranış, Ti/Pt-Fe hibrit sisteminde, fenolün

çoğunlukla elektrot yüzeyindeki daha yüksek oksit tabakası ile bozulduğunu ve fenolün bulk çözeltide oluşan $\text{OH}^\bullet$ ile az miktarda reaksiyona girdiğine işaret etmektedir.



Şekil 5.7. Ti/Pt-Fe hibrit sistemin elektrooksidasyon kinetikleri a) farklı pH_i değerlerinde (uygulanan akım 2 A ve başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L) b) farklı uygulanan akım değerlerinde (pH_i 7,56 ve başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L)

Ayrıca beş temel kinetik model EO-EK hibrit prosesi için adsorpsiyon mekanizmasını anlamak üzere çalışıldı. Bunlar; yalancı birinci derece (Lagergren), yalancı ikinci derece, Elovich denklemi, Weber ve Morris intrapartikül difüzyon modeli ve Bangham'ın gözenek difüzyon modeli, EO-EK hibrit prosesi ile fenolün sorpsiyonu için kinetik, hız ve mekanizmayı belirlemek üzere test edildi.

Yalancı birinci mertebeden modele (Lagergren) [69] göre, denklem şu şekilde verilir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (5.2)$$

burada, q_e ve q_t , sırasıyla denge halinde ve t zamanında adsorbe edilen kirletici miktarıdır (mg/g). k_1 , yalancı birinci dereceden sabit değerdir (dak^{-1}). Zamana karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin çizimi ile eğim ve kesişim noktasından sırasıyla k_1 ve $q_{e(\text{cal})}$ değerleri elde edilir.

Denklem (5.3), yalancı ikinci dereceden kinetik modeli göstermektedir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + t / q_e \quad (5.3)$$

burada, k_2 yalancı ikinci derece hız sabiti (g/mg.dak^{-1}), q_e maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_t t zamanındaki sorpsiyon miktarını (mg/g) göstermektedir. k_2 ve q_e , t/q_t 'ye karşılık t grafiğinin çizilmesi ile sırasıyla eğim ve kesişim noktasından elde edilir [70].

Elovich kinetik modeli Denklem (5.4) ile ifade edilmektedir;

$$q_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + 1/\beta \ln t \quad (5.4)$$

burada, q_e ve q_t , sırasıyla denge halinde ve t zamanında adsorbe edilen kirletici miktarıdır (mg/g). α ve β değerleri sırasıyla kemisorpsiyon hızı ve yüzey kapsama alanı ile ilgili sabitlerdir. Bu α ve β değerleri, q_t 'ye karşılık $\ln t$ grafiğinin çizilmesi ile sırasıyla kesişim noktası ve eğimden elde edilir [71].

İntrapartikül difüzyon modeli aşağıdaki Weber ve Morris eşitliği ile ifade edilmektedir [72]:

$$q_t = k_{ip} t^{1/2} + C \quad (5.5)$$

burada, q_t absorplanan kirletici miktarını (mg/g), k_{ip} hız sabitini ve C kesişim noktasını ifade etmektedir. Modelde belirtildiği gibi, eğer kirleticinin adsorpsiyonu intrapartikül difüzyon prosesi ile kontrol ediliyorsa, q_t 'ye karşılık $t^{1/2}$ grafiği düz bir çizgi verir ve grafiğin eğiminden k_{ip} değeri belirlenir.

Bangham modeli Denklem (5.6)' da adsorpsiyon prosesinde gözenek difüzyonun belirlenmesinde kullanılmaktadır:

$$\log \left[\log \left(\frac{C_o}{C_o - q_t \cdot m} \right) \right] = \log \left(\frac{k_{diff} \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \log t \quad (5.6)$$

burada, C_o kirleticinin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), V artırılan solüsyonun hacmini (ml), m çözünen elektrot miktarını (g), q_t t zamanında adsorplanan kirletici miktarını (mg/g) göstermektedir. α (< 1) ve k_{diff} sabitlerdir ve $\log[\log (C_o/(C_o - q_t \cdot m))]$ 'ye karşılık $\log t$ grafiğinden elde edilen sırasıyla eğim ve kesişim noktası ile belirlenir.

Yukarıda bahsedilen kinetik modeller için hesaplanan q_e ve R^2 değerleri ile birlikte deneysel q_e değerleri Tablo 5.1' de verildi. Burada gösterilen değerler farklı elektrot materyali, pH_i , uygulanan akım ve sıcaklığa göre belirlendi. Adsorpsiyon kinetiklerini anlamak için, sadece korelasyon katsayıları değil, deneysel ve hesaplanan q_e değerleri arasındaki benzerlik de göz önüne alındı ve değerlendirildi. Tablo 5.1' de görüldüğü gibi, çalışılan bütün parametreler için, büyük çoğunlukla intrapartikül difüzyon ve gözenek difüzyon modelleri hibrit proses ile fenol giderimine uygunluk gösterdi, çünkü deneysel ve hesaplanan q_e değerleri bu iki model için de oldukça yakındı. Bununla beraber, bu iki kinetik model için korelasyon katsayıları oldukça yüksekti ve bu kinetik tanımlama için bu iki modelin kullanımının uygun olduğunu gösterdi.

Tablo 5.1. Farklı elektrot malzemesi, uygulanan akım, sıcaklık ve pH_i değerlerinde fenol giderimi için farklı kinetik modellerin deneysel ve esaplanmış parametreleri (çözelti hacmi: 340 ml, başlangıç fenol konsantrasyonu: 50 mg/L)

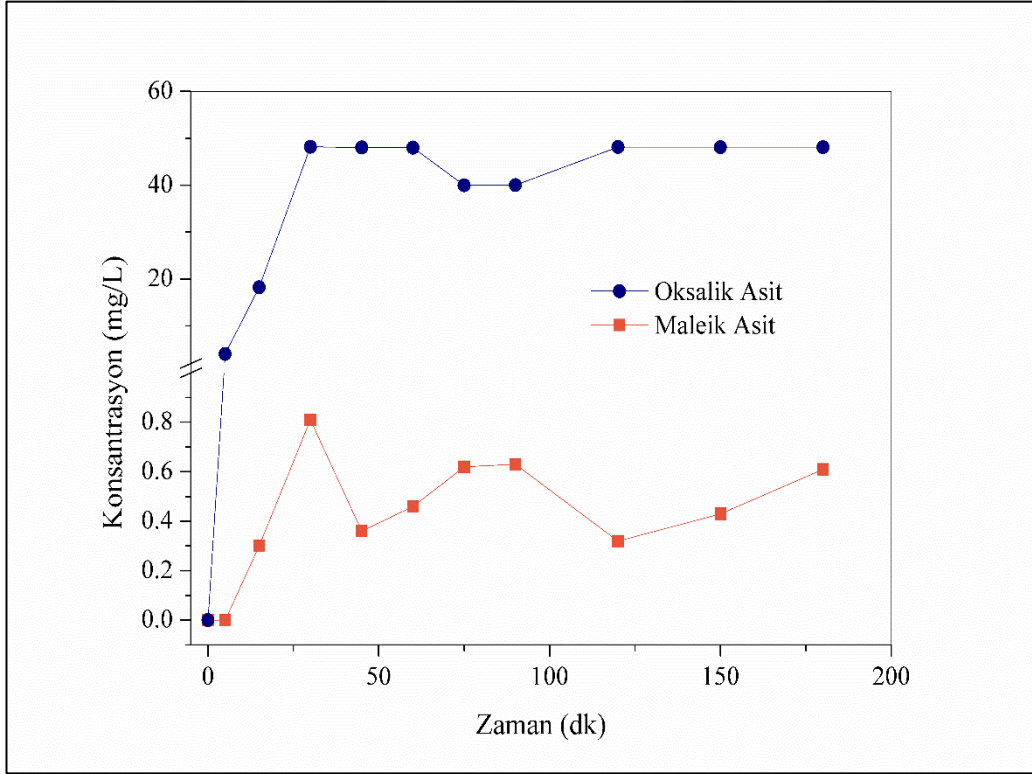
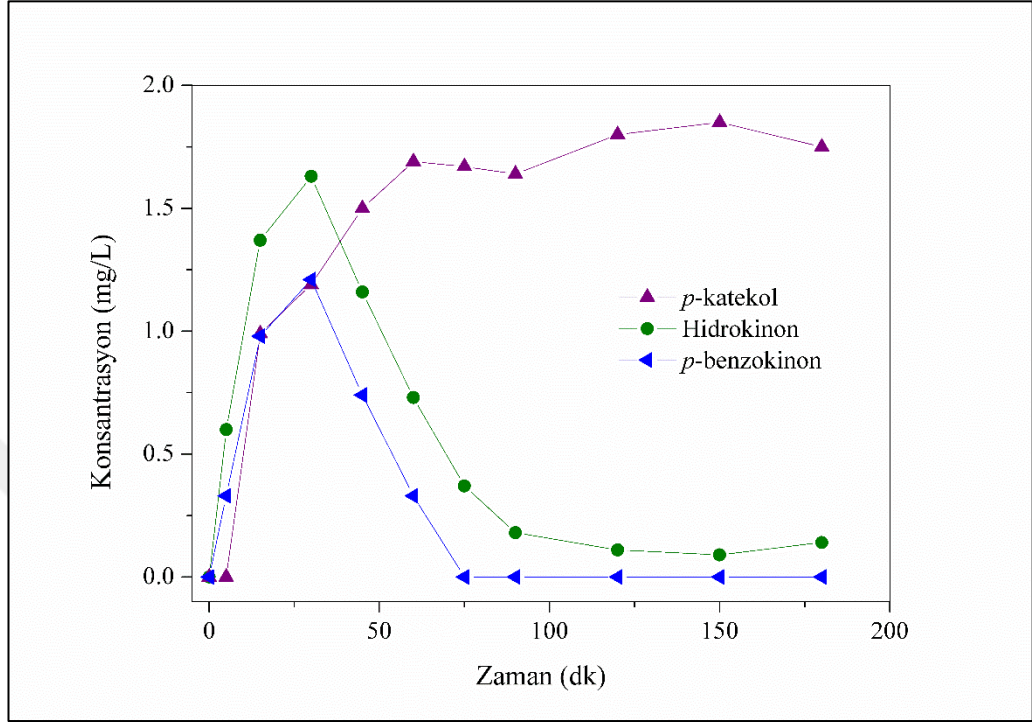
	Elektrot		pH _i (Fe Elektrot)			pH _i (Al Elektrot)			Uygulanan akım (A) (Fe elektrot)			Sıcaklık (°C) (Fe elektrot)			
	Fe	Al	4	7,56	10	4	7,56	10	0,5	2	4	25	30	35	40
Deneysel q _e (mg/g)	6,20	15,73	5,43	6,20	5,25	6,22	15,73	9,37	8,59	6,20	3,13	5,16	4,61	5,11	4,71
Yalancı birinci derece model															
Hesaplanan q _e (mg/g)	1,92	2,85	1,82	1,92	1,76	2,03	2,85	2,28	2,04	1,92	1,32	1,67	1,56	1,72	1,80
R ²	0,980	0,932	0,964	0,980	0,968	0,649	0,932	0,792	0,994	0,980	0,940	0,954	0,968	0,959	0,861
k ₁ (min ⁻¹)	0,021	0,011	0,017	0,021	0,015	0,013	0,011	0,010	0,017	0,021	0,015	0,015	0,013	0,013	0,013
Yalancı ikinci derece model															
Hesaplanan q _e (mg/g)	7,54	8,18	14,20	7,54	15,36	18,25	8,18	9,42	3,76	7,54	15,78	11,81	13,21	19,77	52,85
R ²	0,973	0,650	0,955	0,973	0,923	0,347	0,650	0,525	0,982	0,973	0,964	0,941	0,911	0,943	0,241
k ₂ (g/mg dak ⁻¹)	0,112	0,027	0,105	0,112	0,111	0,103	0,027	0,081	0,100	0,112	0,251	0,139	0,160	0,095	0,089
Elovich kinetik modeli															
Hesaplanan q _e (mg/g)	10,94	29,18	9,84	10,94	9,84	9,64	29,18	12,64	11,93	10,94	5,11	8,71	7,64	9,56	9,67
R ²	0,943	0,824	0,893	0,943	0,893	0,623	0,824	0,645	0,965	0,943	0,948	0,923	0,894	0,880	0,702
β	0,615	0,251	0,675	0,615	0,722	0,741	0,251	0,537	0,518	0,615	1,310	0,783	0,894	0,755	0,791
α	7,518	33,745	9,82	7,518	9,362	9,451	33,745	9,177	5,150	7,518	3,390	6,530	5,770	9,970	15,240
İntrapartikül difüzyon modeli															
Hesaplanan q _e (mg/g)	7,07	21,39	6,88	7,07	6,88	7,55	21,39	9,75	8,94	7,07	3,30	5,80	5,25	6,79	7,69
R ²	0,977	0,963	0,993	0,977	0,991	0,814	0,963	0,841	0,987	0,977	0,985	0,990	0,992	0,990	0,894
k _{ip} (mg/g dak ^{-1/2})	0,512	1,329	0,476	0,512	0,451	0,476	1,329	0,657	0,604	0,512	0,241	0,407	0,364	0,434	0,441
C	0,211	3,557	0,804	0,211	0,830	1,156	3,557	0,935	0,843	0,211	0,071	0,339	0,366	0,959	1,679
Gözenek difüzyon modeli															
Hesaplanan q _e (mg/g)	6,79	36,20	12,27	6,79	11,78	6,87	36,20	7,63	3,15	6,79	5,37	9,31	6,32	16,46	18,36
R ²	0,990	0,983	0,991	0,990	0,997	0,858	0,983	0,878	0,996	0,990	0,986	0,961	0,995	0,996	0,959
k _{diff} (g)	2,139	2,989	2,541	2,139	2,540	2,720	2,989	2,646	2,246	2,139	2,142	2,417	2,288	2,795	3,379
α (<1)	0,634	0,948	0,803	0,634	0,769	0,579	0,948	0,589	0,441	0,634	0,627	0,693	0,613	0,854	0,723

Tabloda gösterilen sonuçlar kinetiğin Weber ve Morris denklemine uygun olduğunu ve dolayısıyla hibrit EO-EK prosesinde üretilen demir ve alüminyum hidroksitler aracılığıyla fenol giderimi için adsorpsiyon kısmının araştırılan parametreler için difüzyon kontrollü olduğunu gösterdi. Bununla birlikte, Fe elektrodunda, kinetik, Bangham'ın denklemine de birbirine yakın deneysel ve hesaplanmış q_e değerleri ile uygundu. Fe elektrodunda, pH_i 7,56 ve 2 A'lık akım uygulandığında, hidroksit flokları üzerinde fenol adsorpsiyonunun başlangıç kısmının, fenolün intrapartikül taşınması yoluyla yüzey difüzyon prosesi ile kontrol edildiği ve sonraki kısmın gözenek difüzyonu ile kontrol edildiği söylenebilir. Al elektrot kullanımında, pH_i 4 ve 10 için benzer durumlar da gözlemlendi. Sonuç olarak, $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğinin, tüm parametreler için çoğunlukla lineer bulunması ve herhangi bir multilineer adımın gerçekleşmemesi adsorpsiyon prosesinde intrapartikül difüzyonunun rol oynadığını göstermektedir. Grafiğin birçok durumda orijine çok yakın geçmesinden dolayı, intrapartikül difüzyonunun tek hız sınırlayıcı adım olduğu söylenebilir (veriler gösterilmemiştir). Bununla birlikte, Bangham grafiğinin doğrusallığı ve birbirine yakın deneysel ve hesaplanmış q_e değerleri, adsorbatın gözenek difüzyonunun bazı durumlarda hız kontrol etme adımı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu davranış, Fe-granüler aktif karbon (GAK) sisteminde fenol giderimi için de gözlemlenmiştir [73].

5.6. Parçalanma Mekanizması ve Oluşan Yan Ürünlerin Tespit Edilmesi

Ti/Pt-Fe hibrit elektrot sisteminde, HPLC cihazı ile, üç aromatik ürün tanımlandı ve bunlar; parabenzokinon, hidrokinon ve pirokatekol olarak tespit edildi. Şekil 5.8'de gösterildiği gibi hem hidrokinon hem de parabenzokinonun konsantrasyonları, proses süresi 30 dakikaya eşit olana kadar arttı. Daha sonra, konsantrasyonları zamanla azaldı ve işlem süresinin 60 dakikasından sonra parabenzokinon tespit edilmedi. Proses sonunda hidrokinon konsantrasyonu 0,14 mg/L olarak ölçüldü. Pirokatekol, hibrit prosesin ilk 5 dakikasında oluşmadı, ancak proses süresinin 60 dakikasına ulaşıldığında, konsantrasyonu arttı. Proses bitimine kadar pirokatekol konsantrasyonunda küçük artışlar ve azalmalar gözlemlendi ve nihai konsantrasyonu 1,75 mg/L olarak ölçüldü. Hibrit proses sırasında ayrıca maleik asit ve oksalik asit gibi karboksilik asitler de tespit edildi. Maleik asit prosesin ilk 5 dk.'sında oluşmazken, oksalik asit oluşumu gözlemlendi ve konsantrasyonunun keskin bir şekilde arttığı tespit

edildi. Maleik ve oksalik asitlerin son konsantrasyonları sırasıyla 0,61 ve 48,13 mg/L olarak ölçüldü.

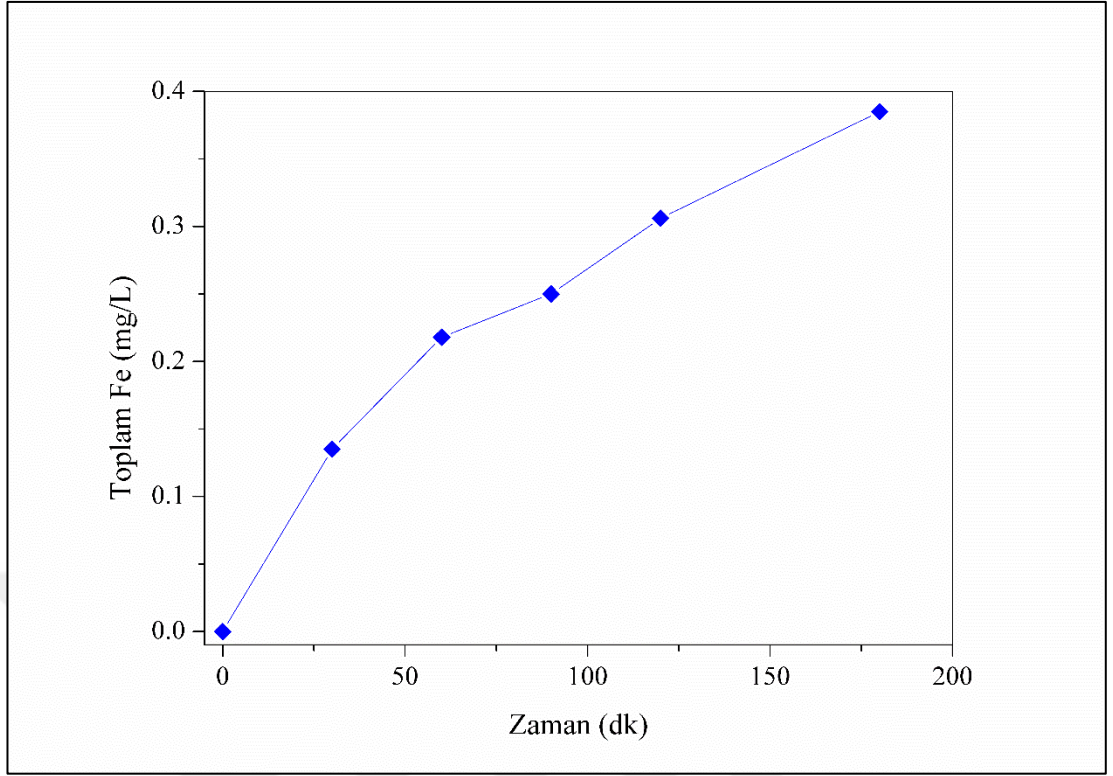


Şekil 5.8. EO-EK hibrit prosesi ile Ti/Pt-Fe elektrot sisteminde fenol parçalanması sırasında yan ürünlerin oluşumu (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH_i 7,56, uygulanan akım 2 A)

Parabenzokinon, hidrokinon ve pirokatekol gibi kinonlar, prosesin erken aşamalarında oluştu ve daha sonra, parabenzokinon ve hidrokinon, pirokatekole dönüştü. Prosesin ilerleyen safhalarında ise, kinonların, maleik asit ve oksalik asit gibi karboksilik asitlere dönüştüğü görüldü. Organik asitler, büyük çoğunlukla oksalik asit, prosesin başlangıcından sonuna kadar sulu çözeltide gözlemlendi. Bu gözlem literatürde de elde edilmiştir [74]. Ayrıca, organik asitlerin konsantrasyonu kinonlarınkinden daha büyüktü. Fenolün, organik asitlere kısmi parçalanmasının kinonlar yoluyla hatta aynı anda gerçekleştiği söylenebilir.

Literatürde, EO işlemi ile fenol degradasyonundan oluşan kinon konsantrasyonları, bu çalışmada bulunan konsantrasyonlardan çok daha yüksekti [44, 74, 75]. Bu, fenolün bir kısmının EO prosesi tarafından bozunurken, bir kısmının ise EK prosesi tarafından üretilen floklar yoluyla giderildiğini göstermektedir. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan hibrit elektrot sistemi nedeniyle fenolün bozunmasının ve koagülasyonunun aynı anda gerçekleştiğine dikkat edilmelidir. Sonuç olarak, fenolün hibrit Ti/Pt-Fe sistemi ile hem oksitlendiği hem de adsorpsiyon yolu ile giderildiği görüldü. Sonuçlar, hibrit proses sırasında fenolün oksidasyonunun daha çok yüksek oksit yüzey mekanizması reaksiyonu ile kontrol edildiğini ve fenolün hidroksit floklarındaki adsorpsiyonunun da uzaklaştırılmasına katkıda bulunduğunu gösterdi. Kimyasal reaksiyonların karmaşık doğası nedeniyle, hibrit proseste meydana gelen etkileşimleri tamamen anlamak zordur.

Toplam demir ölçümleri Şekil 5.9’ da görülebilir. Görüldüğü gibi, 30 dakika proses süresinden sonra, toplam demir (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) 0,135 mg/L konsantrasyonuna ulaştı. Hibrit proses boyunca, demir katyonlarının devamlı olarak üretildiğini belirten, katyonların konsantrasyonu artmaya devam etti. Proses sonunda, toplam demir konsantrasyonu 0,385 mg/L olarak ölçüldü.



Şekil 5.9. EO-EK hibrit prosesi ile Ti/Pt-Fe elektrot sisteminde fenol parçalanması sırasında toplam demir katyonlarının oluşumu (başlangıç fenol konsantrasyonu 50 mg/L, pH_i 7,56, uygulanan akım 2 A)

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fenolün elektrokatalitik bozunumu, hibrit proses olarak iki prosesin, yani elektrooksidasyon (EO) ve elektrokoagülasyon (EK) kombine edilmesi ile araştırıldı. Tez çalışmasında Ti/Pt-Fe ve Ti/Pt-Al elektrot çiftleri kullanıldı. Elektrot malzemesi, başlangıç pH değeri (pH_i), uygulanan akım ve sıcaklık gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkileri fenol giderim verimlerine göre değerlendirildi. Deneysel sonuçlar, Ti/Pt-Fe elektrot sisteminin, pH_i 7,56'da ve 2 A akım altında, 3 saatlik proses süresi sonunda % 98'den fazla fenol giderimi sağladığını gösterdi. Hibrit proses ile fenol giderim mekanizmasını anlamak için kinetik çalışmalar da yürütüldü. Kinetik çalışmalar, elektrooksidasyon-elektrokoagülasyon hibrit prosesinde, yalancı birinci dereceden reaksiyon yasasına uyarlandı ve pH_i 7,56'da uygulanan akımın artmasıyla k_{obs} değerlerinde artış gözlemlendi. Yine hibrit prosesin kinetik mekanizmasını açıklamak için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, çoğunlukla difüzyon, hidroksit flokları üzerine fenol alımı için hız kontrol adımıydı. Hibrit proses için parçalanma yan ürünleri de tez çalışmasında tanımlandı ve hidrokinon, parabenzokinon ve pirokatekolün başlangıç aşamalarında oluştuğu ve daha sonra parabenzokinon ve hidrokinonun pirokatekole dönüştüğü görüldü. Son aşamalara doğru, fenol degradasyonu ve koagülasyonu hibrit proses ile aynı anda gerçekleştiğinden, kinonlar, maleik asit ve oksalik asit gibi karboksilik asitlere dönüştü. Proses sonunda ölçülen nihai fenol konsantrasyonu ve demir katyonlarının değeri, atık suyun alıcı ortama deşarj standartlarına uyduğunu fakat tekrar kullanım açısından limit değerlerin biraz üstünde kaldığı görülmektedir. Bu bağlamda EO-EK hibrit prosesine ek olarak demirin giderilmesi için filtrasyon veya havalandırma prosesleri eklenerek daha verimli bir hibrit sistem elde edilebilir. Bunun yanında, proses süresi uzatılarak fenolün tamamen giderimi sağlanabilir.

Bu tez çalışması ile, uygulanan hibrit prosesin çeşitli kirleticilerin giderilmesi ve parçalanması için, ki bu çalışmada fenol model kimyasal madde olarak seçildi, uygun ve etkili bir proses olduğu görüldü ve sonraki çalışmalara önemli bir kaynak olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kazemi P., Peydayesh M., Bandegi A., Mohammadi T., Bakhtiari O., Stability and Extraction Study of Phenolic Wastewater Treatment by Supported Liquid Membrane Using Tributyl Phosphate and Sesame Oil As Liquid Membrane, *Chem. Eng. Res.*, 2014, **92**(2), 375-383.
- [2] Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrah E., Phenol Removal from Industrial Wastewaters: A Short Review, *Desalin. Water Treat.*, 2015, **53**(8), 2215-2234.
- [3] Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., Wei J., Treatment of Phenolic Wastewater by Combined UF and NF/RO Processes, *Desalination*, 2015, **355**, 68-74.
- [4] Kulkarni S.J., Kaware J.P., Review On Research for Removal of Phenol from Wastewater, *Int. J. Sci. Res. Pub.*, 2013, **3**(4), 1-5.
- [5] Mukherjee S., Basak B., Bhunia B., Dey A., Mondal B., Potential Use of Polyphenol Oxidases (PPO) In The Bioremediation of Phenolic Contaminants Containing Industrial Wastewater, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2013, **12**(1), 61-73.
- [6] Üçer A., Uyanik A., Aygün Ş., Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) Ions by Tannic Acid Immobilised Activated Carbon, *Sep. Purif. Technol.*, 2006, **47**(3), 113-118.
- [7] Zagklis D.P., Vavouraki A.I., Kornaros M.E., Paraskeva C.A., Purification of Olive Mill Wastewater Phenols Through Membrane Filtration and Resin Adsorption/Desorption, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **285**, 69-76.
- [8] Mukherjee R., De S., Adsorptive Removal of Phenolic Compounds Using Cellulose Acetate Phthalate–Alumina Nanoparticle Mixed Matrix Membrane, *J. Hazard. Mater.*, 2014, **265**, 8-19.
- [9] Mitchell V.G., Mein R., McMahon T.A., Utilising Stormwater and Wastewater Resources In Urban Areas, *Aust. J. Water Resour.*, 2002, **6**(1), 31-43.
- [10] Radcliffe J.C., Future Directions for Water Recycling In Australia, *Desalin. Water Treat.*, 2006, **187**(1-3), 77-87.
- [11] Mahmoodi N.M., Arami M., Limaee N.Y., Gharanjig K., Photocatalytic Degradation of Agricultural N-Heterocyclic Organic Pollutants Using Immobilized Nanoparticles of Titania, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **145**(1-2), 65-71.

- [12] Eriksson E., Baun A., Mikkelsen P.S., Ledin A., Risk Assessment of Xenobiotics In Stormwater Discharged to Harrestrup Å, Denmark, *Desalination*, 2007, **215**(1-3), 187-197.
- [13] Anku W.W., Mamo M.A., Govender P.P., Phenolic Compounds-Natural Sources, Importance and Applications, Editors: Soto-Hernandez M., Palma-Tenango M., Rosario Garcia-Mateos M., *Phenolic Compounds In Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods*, 1st ed., IntechOpen, London, 419-443, 2017.
- [14] Dixon R.A., Paiva N.L., Stress-Induced Phenylpropanoid Metabolism, *The Plant Cell*, 1995, **7**(7), 1085.
- [15] Ignat I., Volf I., Popa V.I., A Critical Review of Methods for Characterisation Of Polyphenolic Compounds In Fruits and Vegetables, *J. Food Chem.*, 2011, **126**(4), 1821-1835.
- [16] D'Archivio M., Filesi C., Di Benedetto R., Gargiulo R., Giovannini C., Masella R., Polyphenols, Dietary Sources and Bioavailability, *Annali-Istituto Superiore Di Sanita*, 2007, **43**(4), 348.
- [17] Patnaik P., Khoury J.N., Reaction of Phenol with Nitrite Ion: Pathways Of Formation Of Nitrophenols In Environmental Waters, *Water Res.*, 2004, **38**(1), 206-210.
- [18] Moussavi M., Effect Of Polar Substituents On Autoxidation of Phenols, *Water Res.*, 1979, **13**(12), 1125-1128.
- [19] Schweigert N., Zehnder A.J., Eggen R.I., Chemical Properties of Catechols and Their Molecular Modes of Toxic Action In Cells, from Microorganisms To Mammals: Minireview, *J. Environ. Microbiol.*, 2001, **3**(2), 81-91.
- [20] Schweigert N., Hunziker R.W., Escher B.I., Eggen R.I., Acute Toxicity of (Chloro-) Catechols and (Chloro-) Catechol-Copper Combinations In Escherichia Coli Corresponds to Their Membrane Toxicity In Vitro, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, **20**(2), 239-247.
- [21] Muñoz-De-Toro M., Markey C.M., Wadia P.R., Luque E.H., Rubin B.S., Sonnenschein C., Soto A.M., Perinatal Exposure To Bisphenol-A Alters Peripubertal Mammary Gland Development In Mice, *J. Endocrinology*, 2005, **146**(9), 4138-4147.
- [22] Zhang L., Wang Y., Shang N., Smith M.T., Benzene Metabolites Induce The Loss And Long Arm Deletion of Chromosomes 5 and 7 In Human Lymphocytes, *Leukemia Res.*, 1998, **22**(2), 105-113.
- [23] El-Ashtoukhy E., El-Taweel Y., Abdelwahab O., Nassef E., Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using A Fixed Bed Electrochemical Reactor, *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013, **8**(1), 1534-1550.

- [24] Park H.-S., Koduru J.R., Choo K.-H., Lee B., Activated Carbons Impregnated with Iron Oxide Nanoparticles for Enhanced Removal of Bisphenol A and Natural Organic Matter, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **286**, 315-324.
- [25] Ngo H.H., Guo W., Zhang J., Liang S., Ton-That C., Zhang X., Typical Low Cost Biosorbents for Adsorptive Removal of Specific Organic Pollutants from Water, *J. Bioresour. Technol.*, 2015, **182**, 353-363.
- [26] Nadavala S.K., Man H.C., Woo H.-S., Biosorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions Using Pine (*Pinus Densiflora* Sieb) Bark Powder, *J. Bioresour.*, 2014, **9**(3), 5155-5174.
- [27] Rahmanian N., Jafari S.M., Galanakis C.M., Recovery and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater, *J. American Oil Chem. Soc.*, 2014, **91**(1), 1-18.
- [28] Chen C., Wet Air Oxidation and Catalytic Wet Air Oxidation for Refinery Spent Caustics Degradation, *J. Chem. Soc. Pak.*, 2013, **35**(2), 244-250.
- [29] Weber B., Chavez A., Morales-Mejia J., Eichenauer S., Stadlbauer E.A., Almanza R., Wet Air Oxidation of Resorcinol As A Model Treatment for Refractory Organics In Wastewaters from The Wood Processing Industry, *J. Environ. Manage.*, 2015, **161**, 137-143.
- [30] Zhang F., Wu K., Zhou H., Hu Y., Wu H., Wei C., Ozonation of Aqueous Phenol Catalyzed by Biochar Produced from Sludge Obtained In The Treatment of Coking Wastewater, *J. Environ. Manage.*, 2018, **224**, 376-386.
- [31] Vaiano V., Sacco O., Stoller M., Chianese A., Ciambelli P., Sannino D., Influence of The Photoreactor Configuration and of Different Light Sources In The Photocatalytic Treatment of Highly Polluted Wastewater, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2014, **12**(1), 63-75.
- [32] Hurwitz G., Pornwongthong P., Mahendra S., Hoek E.M., Degradation of Phenol by Synergistic Chlorine-Enhanced Photo-Assisted Electrochemical Oxidation, *Chem. Eng. J.*, 2014, **240**, 235-243.
- [33] Hennig H., Billing R., Advantages and Disadvantages of Photocatalysis Induced by Light-Sensitive Coordination Compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **125**(1-2), 89-100.
- [34] Amor C., Lucas M.S., García J., Dominguez J.R., De Heredia J.B., Peres J.A., Health P.A., Combined Treatment of Olive Mill Wastewater by Fenton's Reagent and Anaerobic Biological Process, *J. Environ. Sci.*, 2015, **50**(2), 161-168.
- [35] Hadjltaief H.B., Zina M.B., Galvez M.E., Da Costa P., Photo-Fenton Oxidation of Phenol Over A Cu-Doped Fe-Pillared Clay, *Comp. Ren. Chim.*, 2015, **18**(10), 1161-1169.

- [36] Khazaali F., Kargari A., Rokhsaran M., Application of Low-Pressure Reverse Osmosis for Effective Recovery of Bisphenol A from Aqueous Wastes, *Desalin. Water Treat.*, 2014, **52**(40-42), 7543-7551.
- [37] Loh C.H., Zhang Y., Goh S., Wang R., Fane A.G., Composite Hollow Fiber Membranes with Different Poly (Dimethylsiloxane) Intrusions Into Substrate for Phenol Removal Via Extractive Membrane Bioreactor, *J. Memb. Sci.*, 2016, **500**, 236-244.
- [38] Abdelwahab O., Amin NK, Z E.-A.E.S., Electrochemical Removal of Phenol from Oil Refinery Wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **163**(2-3), 711-716.
- [39] Adhoum Nafaâ, Monser Lotfi, Intensification P.P., Decolourization and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation, *Chem. Eng. J.*, 2004, **43**(10), 1281-1287.
- [40] Un U.T., Altay U., Koparal A.S., Ogutveren U.B., Complete Treatment of Olive Mill Wastewaters by Electrooxidation, *Chem. Eng. J.*, 2008, **139**(3), 445-452.
- [41] Oliveira E.M., Silva F.R., Morais C.C., Oliveira T.M.B., Martínez-Huitle C.A., Motheo A.J., Albuquerque C.C., Castro S.S., Performance of (In) Active Anodic Materials for The Electrooxidation of Phenolic Wastewaters from Cashew-Nut Processing Industry, *Chemosphere*, 2018, **201**, 740-748.
- [42] Daghrir R., Drogui P., François Blais J., Mercier G., Hybrid Process Combining Electrocoagulation and Electro-Oxidation Processes for The Treatment of Restaurant Wastewaters, *J. Environ. Eng.*, 2012, **138**(11), 1146-1156.
- [43] El-Kacemi S., Zazou H., Oturan N., Dietze M., Hamdani M., Es-Souni M., Oturan M.A., Nanostructured ZnO-TiO₂ Thin Film Oxide As Anode Material In Electrooxidation of Organic Pollutants. Application to The Removal of Dye Amido Black 10B from Water, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, **24**(2), 1442-1449.
- [44] Barışçı S., Turkay O., Öztürk H., Şeker M.G., Anodic Oxidation of Phenol by Mixed-Metal Oxide Electrodes: Identification of Transformation by-Products and Toxicity Assessment, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, **164**(7), E129-E137.
- [45] Barışçı S., Turkay O., Ulusoy E., Şeker M.G., Yüksel E., Dimoglo A., Electro-Oxidation of Cytostatic Drugs: Experimental and Theoretical Identification of by-Products and Evaluation of Ecotoxicological Effects, *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**, 1820-1827.
- [46] Rao N.N., Rohit M., Nitin G., Parameswaran P., Astik J., Kinetics of Electrooxidation of Landfill Leachate In A Three-Dimensional Carbon Bed Electrochemical Reactor, *Chemosphere*, 2009, **76**(9), 1206-1212.

- [47] Särkkä H., Bhatnagar A., Sillanpää M., Recent Developments of Electro-Oxidation In Water Treatment—A Review, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **754**, 46-56.
- [48] Zhou M., Särkkä H., Sillanpää M., A Comparative Experimental Study On Methyl Orange Degradation by Electrochemical Oxidation On BDD and MMO Electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **78**(3), 290-297.
- [49] Rodgers J.D., Jedral W., Bunce N.J., Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(9), 1453-1457.
- [50] Comninellis C., Electrocatalysis In The Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**(11-12), 1857-1862.
- [51] Simond O., Comninellis C., Anodic Oxidation of Organics On Ti/Iro₂ Anodes Using Nafion® As Electrolyte, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**(13-14), 2013-2018.
- [52] Tian Y., Chen X., Shang C., Chen G., Active and Stable Ti/ Si/ BDD Anodes for Electro-Oxidation, *J. Electrochim. Soc.*, 2006, **153**(7), J80-J85.
- [53] Martinez E., Rosas J., Gonzalez R., Garcia D., Gomez X., Treatment of Vinasse by Electrochemical Oxidation: Evaluating The Performance of Boron-Doped Diamond (BDD)-Based and Dimensionally Stable Anodes (Dsas), *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, **15**(1) 1159-1168.
- [54] Chen X., Chen G., Gao F., Yue P.L., High-Performance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(21), 5021-5026.
- [55] Panizza M., Cerisola G., Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.*, 2009, **109**(12), 6541-6569.
- [56] Zhu B., Clifford D.A., Chellam S., Comparison of Electrocoagulation and Chemical Coagulation Pretreatment for Enhanced Virus Removal Using Microfiltration Membranes, *Water Res.*, 2005, **39**(13), 3098-3108.
- [57] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., Electrocoagulation (EC)—Science and Applications, *J. Hazard. Mater.*, 2001, **84**(1), 29-41.
- [58] Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N., Decolorization of Basic Dye Solutions by Electrocoagulation: An Investigation of The Effect of Operational Parameters, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **129**(1-3), 116-122.
- [59] Martínez-Huitle C.A., Brillas E., Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review, *Appl. Catal. Environ.*, 2009, **87**(3-4), 105-145.
- [60] Chen G., Electrochemical Technologies In Wastewater Treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **38**(1), 11-41.

- [61] Li X.-Y., Cui Y.-H., Feng Y.-J., Xie Z.-M., Gu J.-D., Reaction Pathways and Mechanisms of The Electrochemical Degradation of Phenol On Different Electrodes, *Water Res.*, 2005, **39**(10), 1972-1981.
- [62] Ye S., Li N., Comparison of Electrochemical Treatment of Petroleum Refinery Effluents Using Electrooxidation, Electrocoagulation and Electrophenton Process, *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, **11**(7), 6173-6182.
- [63] Bazrafshan E., Biglari H., Mahvi A.H., Phenol Removal by Electrocoagulation Process from Aqueous Solutions, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2012, **21**(2), 364-371.
- [64] Yavuz Y., Koparal A.S., Electrochemical Oxidation of Phenol In A Parallel Plate Reactor Using Ruthenium Mixed Metal Oxide Electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(2), 296-302.
- [65] Akyol A., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of Hydroquinone by Photochemical Oxidation and Electrocoagulation Combined Process, *Journal Of Water Process Engineering*, 2015, **8**, 45-54.
- [66] Zazouli M.A., Taghavi M., Phenol Removal from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Technology Using Iron Electrodes: Effect of Some Variables, *Journal Of Water Resource and Protection*, 2012, **4**(11), 980.
- [67] Katal R., Pahlavanzadeh H., Influence Of Different Combinations of Aluminum and Iron Electrode On Electrocoagulation Efficiency: Application to The Treatment of Paper Mill Wastewater, *Desalination*, 2011, **265**(1-3), 199-205.
- [68] Jeong J., Kim C., Yoon J., The Effect of Electrode Material On The Generation of Oxidants and Microbial Inactivation In The Electrochemical Disinfection Processes, *Water Research*, 2009, **43**(4), 895-901.
- [69] Lagergren S., *About The Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances*, 1st ed., Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Stockholm, 1898.
- [70] Ho Y.-S., McKay G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5), 451-465.
- [71] Aharoni C., Ungarish M., Kinetics of Activated Chemisorption. Part 1.—The Non-Elovichian Part of The Isotherm, *Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry In Condensed Phases*, 1976, **72**, 400-408.
- [72] Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of Adsorption On Carbon from Solution, *Journal of The Sanitary Engineering Division*, 1963, **89**(2), 31-60.

- [73] Gupta V.K., Sharma M., Singh K., Vyas R.K., Reactive Adsorption of Phenol Onto Fe-GAC: Parallel Pore Batch Modeling and Experimental Studies, *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **63**, 116-124.
- [74] Wu Z., Zhou M., Partial Degradation of Phenol by Advanced Electrochemical Oxidation Process, *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(13), 2698-2703.
- [75] Jin P., Chang R., Liu D., Zhao K., Zhang L., Ouyang Y., Phenol Degradation In An Electrochemical System with TiO_2 /Activated Carbon Fiber As Electrode, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(2), 1040-1047.



KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Öztürk H.**, Barışçı S., Turkey O., Veli S., Electrocatalytic Degradation of Phenol by Electrocoagulation–Electrooxidation Hybrid Process: Kinetics and Identification of Metabolites, *Journal of Environmental Engineering*, DOI:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001514.



ÖZGEÇMİŞ

Hazal Öztürk, 1994 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2012-2016 yılları arasında, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünü tamamladı. 2016-2018 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi'nde proje asistanı olarak çalıştı. 2016-2019 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesini tamamladı.

