

**FTALİK ASİDİN KROMLU VE ASİDİK ORTAMDA
KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONU**

DOKTORA TEZİ

YUSUF AKTAŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
OCAK - 2020**

**FTALİK ASİDİN KROMLU VE ASİDİK ORTAMDA
KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONU**

DOKTORA TEZİ

YUSUF AKTAŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

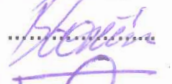



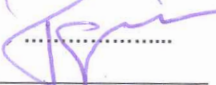
**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**Danışman
PROF. DR. BELGİN GÖZMEN SÖNMEZ**

**MERSİN
OCAK - 2020**

ONAY

Yusuf Aktaş tarafından Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez danışmanlığında hazırlanan "Ftalik Asidin Kromlu ve Asidik Ortamda Kimyasal ve Elektrokimyasal Oksidasyonu" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 17/01/2020 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ	
Üye	Prof. Dr. Meral TURABİK	
Üye	Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ	
Üye	Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN	
Üye	Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/02/2020 tarih ve 2020-07/282 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

17/01/2020

İmza / Signature



Yusuf AKTAŞ

ÖZET

FTALİK ASİDİN KROMLU VE ASİDİK ORTAMDA KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONU

Bu çalışmada, organik kalıntıyı temsil eden ftalik asidin kuvvetli asidik kromlu ortamda persülfat ile yaş oksidasyon ve elektrokimyasal anodik oksidasyon metotları ile mineralizasyonu incelenmiştir. Cr(III), sülfat, sülfürik asit, ftalik asit (başlangıçta potasyum hidrojen ftalat (KHP) formundadır) ve Cr(VI) ihtiva eden sentetik çözelti; kuvvetli asidik ve yüksek miktarda krom ihtiva eden atık akımı teşkil etmektedir.

Ftalik asidin sodyum persülfat ile yaş oksidasyonunda; persülfat miktarının, deney süresinin ve son olarak Cr(VI) varlığının etkisi değerlendirilmiştir. Sadece Cr(III) ihtiva eden ortamda, 80 °C'de, 200-800 mM aralığındaki miktarlarda sodyum persülfat 8 saat boyunca uygulanmıştır. En fazla toplam organik karbon (TOK) giderimi 800 mM uygulamasının sonunda %62,1 olarak gerçekleşmiştir. Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi ise sadece 800 mM persülfat uygulanması esnasında ppm seviyesinde gerçekleşmiştir. 600 mM persülfat ortamında Cr(VI) ilavesi TOK giderimine etkide bulunmaktadır, ancak uygulanan seviyede (toplam kromun kütlece %12,5'i) Cr(VI)'nın tamamı indirgenmiştir. Düşük oksidasyon verimi, aşırı miktarda sodyum persülfata ihtiyaç duyulması ve deney esnasındaki fiziksel zorluklar (homojen olmayan köpük oluşması) nedeniyle asidik kromlu ortamda ftalik asidin giderilmesi için sodyum persülfat ile yaş oksidasyon ümit verici bir teknik olarak görülmemiştir.

Asidik kromlu ortamda BDD anot ile ftalik asidin anodik oksidasyonu konusunda, katot tipinin etkisi, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve Cr(VI) varlığı parametreleri incelenmiştir. Elektroliz deneyleri sonunda 316L paslanmaz çelik katot; yüksek persülfat üretme özelliği, fiyat ve kullanım kolaylığı açısından tercih edilmiştir. Elektrot seçiminden sonra akım yoğunluğu, Cr(VI) miktarı ve elektroliz süresi parametrelerinin KHP mineralizasyonuna etkisi cevap yüzey metodu ve merkezi kompozit tasarımı ile modellenmiştir. Optimum parametreler akım yoğunluğu 70 mA/cm², Cr(VI) oranı kütlece %12,5 ve zaman 377 dak olarak tespit edilmiş ve bu noktada 1,00 istenilebilirlik değeri ile %89,79 mineralizasyon verimi sağlanabilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon, Persülfat, BDD Elektrot, Krom, Mineralizasyon.

Danışman: Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

MINERALIZATION OF PHTHALIC ACID BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL OXIDATION IN THE CHROMIUM AND ACIDIC MEDIUM

In this study, mineralization of phthalic acid, which represents organic residue, in highly acidic chromium medium by persulfate wet oxidation and electrochemical anodic oxidation method was investigated. Synthetic solutions containing Cr(III), sulfate, sulfuric acid, phthalic acid (initial form potassium hydrogen phthalate, KHP) and Cr(VI) constitutes a highly acidic and high chromium loaded waste stream.

In wet oxidation of phthalic acid with sodium persulfate the effect of persulfate amount, time of experiment and finally the effect of Cr(VI) existence were evaluated. In only Cr(III) containing media, at 80 °C temperature, 200 mM to 800 mM sodium persulfate was applied for 8 hours. Maximum total organic carbon (TOC) removal of 62.1% was achieved at the end of 800 mM level. The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) at ppm level was observed only at 800 mM persulfate application. The addition of Cr(VI) in 600 mM persulfate media has influence on TOC removal, yet the Cr(VI) is totally reduced for the level applied (12.5% of total chromium). Due to low oxidation capability, the requirement of extreme amount of persulfate and physical difficulties (non-homogenous foam formation) wet oxidation with sodium persulfate is not a promising technique for removal of phthalic acid in acidic chromium media.

In anodic oxidation of phthalic acid with BDD anode in acidic chromium media, the effects of cathode type, current density, electrolysis time and presence of Cr(VI) were investigated. As a result of electrolysis experiments, 316L stainless steel cathode was preferred in terms of higher persulfate production capability, cost and ease of use. After electrode selection, the effect of current density, amount of Cr(VI) in solution and electrolysis time on KHP mineralization was realized by using response surface method and central composite design. The optimum parameters were determined as current density 70 mA/cm², Cr(VI) ratio 12.5%, and time 377 min, where 89.79% mineralization efficiency could be achieved with a desirability value of 1.00.

Keywords: Electro-oxidation, Persulfate, BDD electrode, Chromium, Mineralization.

Advisor: Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez, Department of Chemistry University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Her şeyden önce tüm hayatım boyunca benimle dertlenen benimle sevinen annem Saniye AKTAŞ'a ne kadar teşekkür etsem azdır. Hakkı ödenmez.

Tez çalışmam boyunca en büyük desteği sağlayan danışmanım Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımın bilimsel gereklilikleri sağlaması noktasında deneylerimin yapılmasına imkân sağlayan ve desteklerini esirgemeyen Soda Sanayi A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü Laboratuvarının tüm yönetici ve çalışanlarına ayrı ayrı teşekkürü borç bilirim.

Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine finansal destek için (BAP 2018-2-TP3-2941) teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Krom ve Özellikleri	3
2.1.1. Sulu Ortamda Krom Değerlikleri	5
2.1.2. Krom Oksitler	6
2.1.3. Krom Kimyasalları Üretimi	6
2.1.4. Cr(III)'ün Cr(VI)'ya Yükseltgenmesi	8
2.1.5. Cr(VI)'nın Cr(III)'e İndirgenmesi	11
2.2. Organik Bileşiklerin Oksidasyonu Yöntemleri	13
2.2.1. Persülfat ile Kromun Yükseltgenmesi	14
2.2.2. Persülfat ile Organik Bileşiklerin Parçalanması	16
2.2.3. Islak Hava Oksidasyonu	17
2.2.4. Elektrokimyasal Teknikler	19
2.2.4.1. Elektrokimyasal Persülfat Üretimi İçin Kullanılan Anotlar	19
2.2.4.2. İleri Oksidasyon Teknikleri ve Boron Doplanmış Elmas Anot ile Elektrooksidasyon	21
2.3. Cevap Yüzey Yöntemi	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. Kimyasallar	30
3.2. Cihazlar	31
3.2.1. Toplam Organik Karbon Cihazı	31
3.2.2. UV-VIS Spektrofotometre	31
3.2.3. Doğru Akım Kaynağı (Redresör)	32
3.2.4. Multimetre	32
3.2.5. pH ve İletkenlik Ölçer	32
3.2.6. Elektrotlar	32
3.3. Deney Düzenekleri	35
3.3.1. Kimyasal Oksidasyon Deney Düzeneği	35
3.3.2. Elektrooksidasyon Deney Düzeneği	36
3.4. Analiz Yöntemleri	38
3.4.1. Spektrofotometrik Persülfat Tayini	38
3.4.2. Toplam Krom ve Cr(VI) Tayini Yöntemleri	39
3.4.3. Toplam Organik Karbon (TOK) Miktarı Tayini	40
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	41
4.1. Sodyum Persülfat ile Yapılan Ftalik Asit Mineralizasyonu Çalışmaları	41
4.1.1. Sabit Sıcaklıkta (80 °C) Persülfat Miktarının Etkisi	41
4.1.2. Sabit Sıcaklık (80 °C) ve Sodyum Persülfat Miktarında (600 mM) Cr(VI)'nın Katalitik Etkisinin İncelenmesi	45
4.2. Ftalik Asidin Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Mineralizasyonu Çalışmaları	48

	Sayfa
4.2.1. BDD Anoda Karşı Kullanılan Katotların Persülfat Üretim Potansiyeli Yönünden Karşılaştırılması	48
4.2.1.1. Katot Türlerinin Elektrokimyasal Persülfat Üretimlerinin Kıyaslanması	49
4.2.1.2. 316L Çelik Katodun Farklı Akım Yoğunluğunda Persülfat Üretimi	51
4.2.2. Sadece Cr(III) İhtiva Eden Ortamda, BDD ve Çelik Katotların Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi	52
4.2.2.1. BDD Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi	53
4.2.2.2. 316L Çelik Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi	53
4.2.3. %10Cr(VI) ve %90 Cr(III) İhtiva Eden Ortamda, BDD ve Çelik Katotların Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi	55
4.2.3.1. BDD Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi	55
4.2.3.2. Çelik Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi	56
4.2.4. Çelik Katot/BDD Anot Elektrot Grubunun %5 Cr(VI) ve %20 Cr(VI) İhtiva Eden Ortamda Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi	57
4.2.4.1. %5 Cr(VI) ve %95 Cr(III) Ortamında (%4,5 Toplam Cr ₂ O ₃), Çelik Katot/BDD Anot Elektrot Grubunun Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi	57
4.2.4.2. %20 Cr(VI) İhtiva Eden Ortamda(%4,5 Toplam Cr ₂ O ₃), Çelik Katot/BDD Anot Elektrot Grubunun Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi	58
4.2.5. Sıcaklığın ve Cr(VI) ile Bekletilmenin Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi	60
4.3. Elektrooksidasyon ile Ftalik Asit Giderimi için Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) Yapılması	61
4.4. Elektrooksidasyon Enerji Maliyeti	66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	76

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Cr(III)'ün peroksit ile yükseltgenmesi için Gibbs oluşum enerjileri	9
Tablo 2.2. Anot materyalinin asidik ortamda oksidasyon kuvveti	22
Tablo 3.1. BDD elektrot grubunun teknik özellikleri	33
Tablo 4.1. Farklı sodyum persülfat derişiminde pH ölçüm sonuçları	42
Tablo 4.2. Farklı sodyum persülfat derişiminde iletkenlik ölçüm sonuçları (mS/cm)	42
Tablo 4.3. Düzeltilmemiş TOK ölçüm sonuçları (Referans çözelti %0,68) Farklı sodyum persülfat miktarı denemeleri	43
Tablo 4.4. Toplam krom (%CrO ₃) ölçüm sonuçları (Referans çözelti %5,49 CrO ₃)	43
Tablo 4.5. Düzeltilmiş TOK ölçüm sonuçları (Referans çözelti %0,68), Farklı sodyum persülfat miktarı denemeleri	43
Tablo 4.6. Persülfat derişiminin %TOK giderimine etkisi	44
Tablo 4.7. Cr(VI) ölçüm sonuçları (mg/kg Cr(VI)), farklı sodyum persülfat miktarı Denemeleri	45
Tablo 4.8. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin pH ölçüm sonuçları	45
Tablo 4.9. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin iletkenlik ölçüm sonuçları	45
Tablo 4.10. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin düzeltilmemiş TOK ölçüm sonuçları	46
Tablo 4.11. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin toplam krom ölçüm sonuçları (%CrO ₃)	47
Tablo 4.12. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin toplam krom miktarına göre düzeltilmiş TOK ölçüm sonuçları ve %TOK giderimi	47
Tablo 4.13. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin Cr(VI) ölçüm sonuçları (%CrO ₃)	47
Tablo 4.14. 3 adet BDD anoda karşı 2 adet BDD katot, 50 mA/cm ²	49
Tablo 4.15. 3 adet BDD anoda karşı 2 adet Ti Gr-2 katot, 50 mA/cm ²	49
Tablo 4.16. 3 adet BDD anoda karşı 2 adet 316L çelik katot, 50 mA/cm ²	50
Tablo 4.17. 2 adet 316 çelik katoda karşı 3 adet BDD anot grubu, 16 mA/cm ²	51
Tablo 4.18. 2 adet 316 çelik katoda karşı 3 adet BDD anot grubu, 50 mA/cm ²	51
Tablo 4.19. 2 adet 316 çelik katoda karşı 3 adet BDD anot grubu, 84 mA/cm ²	52
Tablo 4.20. BDD anot katot çifti ile Cr(III) ve ftalik asit içeren çözeltide 50 mA/cm ² de yapılan çalışma	53
Tablo 4.21. BDD anot katot çifti ile 50 mA/cm ² de Cr(III) içeren çözeltide kromun yükseltgenmesi ve TOK değişimi	53
Tablo 4.22. 2 adet çelik katot 3 adet BDD katot/anot çifti ile Cr(III) ve Ftalik Asit içeren çözeltide 50 mA/cm ² de yapılan çalışma	54
Tablo 4.23. 2 adet çelik katot 3 adet BDD katot/anot çifti ile 50 mA/cm ² de Cr(III) içeren çözeltide krom yükseltgenmesi ve TOK değişimi	54
Tablo 4.24. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları	55
Tablo 4.25. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları	56
Tablo 4.26. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ihtiva eden ortamda 2 adet çelik katot 3 adet BDD anot elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları	56
Tablo 4.27. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ihtiva eden ortamda 2 adet çelik katot 3 adet BDD anot elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları	57
Tablo 4.28. %5 Cr(VI) ve %95 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr ₂ O ₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları	58
Tablo 4.29. %5 Cr(VI) ve %95 Cr(III) ortamında (yaklaşık %4,5 toplam Cr ₂ O ₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları	58

	Sayfa
Tablo 4.30. %20 Cr(VI) ve %80 Cr(III) ortamında (%4,5 Toplam Cr ₂ O ₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları	59
Tablo 4.31. %20 Cr(VI) ve %80 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr ₂ O ₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot çifti ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları	59
Tablo 4.32. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr ₂ O ₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm ² de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları	60
Tablo 4.33. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr ₂ O ₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot çifti ile 50 mA/cm ² de 65 °C'de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları	60
Tablo 4.34. Merkezi kompozit tasarım seviyeleri ve KHP elektrooksidasyonu sonuçları	62
Tablo 4.35. Tasarlanan kuadratik modelin validasyonu için ANOVA sonuçları	63



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Altı değerlikli krom iyonlarının bağıl baskın olduğu bölgeler, 25 °C	3
Şekil 2.2. Krom-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı, 25 °C	5
Şekil 2.3. Dünyada kromit madeni kullanım alanlarının payı	7
Şekil 2.4. Soda ile kavurma sonrası temel krom bileşikleri üretim prosesi	7
Şekil 2.5. Ozonlama ile Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi	11
Şekil 2.6. Alkolün Cr(VI) ile yükseltgenmesi	13
Şekil 2.7. Claisen oksidasyonu	13
Şekil 2.8. Organik yüküne göre uygulanabilir arıtma teknolojileri	14
Şekil 2.9. Tepkime sıcaklığının Cr(III) ve Cr(VI) oranına etkisi	15
Şekil 2.10. Sülfat radikalının zincir tepkime mekanizması	16
Şekil 2.11. Temel IHO ünitesi akış diyagramı	18
Şekil 2.12. İki faktör için hipotetik cevap yüzey	28
Şekil 2.13. Cevap yüzey tasarımı; (a) iki değişken ($\alpha=1,41$) ve (b) üç değişken ($\alpha=1,68$) optimizasyonu için	29
Şekil 3.1. 3 adet BDD anot ve 2 adet BDD katottan oluşan elektrot grubu (CONDIACELL® Stack Modell EAOP® Testkit)	33
Şekil 3.2. Yüzeyi krom ve sülfat ile kaplanmış BDD katot ve temiz yüzeyli BDD anot	34
Şekil 3.3. Kimyasal oksidasyon deney düzeneği	35
Şekil 3.4. Sodyum persülfat ile kimyasal oksidasyon denemelerinde oluşan koyu kıvamlı köpük	36
Şekil 3.5. Elektrooksidasyon deney düzeneği	36
Şekil 3.6. Elektrooksidasyon işlemi esnasında karşılaşılan köpürme	37
Şekil 3.7. Spektrofotometrik persülfat tayini kalibrasyon grafiği	38
Şekil 4.1. Farklı persülfat miktarı uygulanan denemelerde %TOK giderimi	44
Şekil 4.2. Sodyum persülfat ile oksidasyon esnasında oluşan yoğun kıvamlı köpük (solda) ve deney sonundaki kalıntılar	46
Şekil 4.3. Farklı katotların 50 mA/cm ² akım yoğunluğunda persülfat üretim Potansiyelleri	50
Şekil 4.4. Yanıt cevaplara karşı deneysel sonuçların çizimi	64
Şekil 4.5. Zaman ve %Cr(VI) parametrelerinin (J: 75 mA/cm ²) önemli etkileşimlerinin etkisini gösteren üç boyutlu yanıt cevap çizimi	65
Şekil 4.6. Zaman ve akım yoğunluğu parametrelerinin (%Cr(VI): 12,5) önemli etkileşimlerinin etkisini gösteren üç boyutlu yanıt cevap çizimi	66

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
BCS	Bazik Krom Sülfat
BDD	Boron Doplanmış Elmas
CCD	Cevap Yüzey Yöntemi
DFK	Difenil Karbazit
DSA	Boyutsal Olarak Kararlı Anot
EAP	Elektrokimyasal olarak aktive edilmiş persülfat
EİOT	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Teknikleri
ICE	Anlık Akım Verimliliği
IHO	Islak Hava Oksidasyonu
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri
KHP	Potasyum Hidrojen Ftalat
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NHE	Normal Hidrojen Elektrodu
OFR	Oksijen Akış Hızı
PAE	Ftalik Asit Esterleri
PS	Persülfat
RSM	Merkezi Kompozit Tasarım
TOK	Toplam Organik Karbon
VOC	Uçucu Organik Bileşikler

1. GİRİŞ

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 g/mol olan krom farklı değerliklerde çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Krom ağır metali -4'ten +6'ya kadar farklı değerlikte bulunabilmektedir. Cr(0) metalik, Cr(III) doğal ve kromik bileşiklerinde, Cr(VI) ise kromat ve dikromat bileşiklerinde bulunan yaygın değerliklerdir. Doğada sadece 3 oksidasyon değeri yaygın olarak bulunur [1-3]. -2, -1, 0, +1 değerlikleri sadece sentetik organometalik bileşiklerde (krom karbonil, krom bipiridin vb) bulunmaktadır [4].

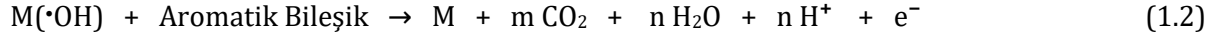
Krom bileşikleri başta metal, deri ve ağaç emprenye olmak üzere sanayide önemli bir konuma sahiptir [5]. Doğada kromit madeni olarak bulunan krom [6], soda ile kavurma ve özütleme sonunda Cr(VI) bileşiği olarak elde edilmektedir [7]. Elde edilen Cr(III) ve Cr(VI) hammaddeleri, yeni ürüne geçilmesi veya hammadde olarak kullanım sonrasında farklı yollarla indirgeme işlemlerinden geçmektedir. Bu işlemler sonucunda aynı anda Cr(III) ve Cr(VI) yanı sıra organik kalıntılar da gündeme gelebilmektedir [8]. Bu kalıntıların kaynatma, reçine, aktif karbon ve faz ayrımı gibi pratik yöntemlerle uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır.

Yaygın atık su arıtım tesislerinin, dayanıklı (refrakter) organik kirleticilerin arıtımında etkili olmadığı birçok yer üstü ve yeraltı sularında yapılan incelemelerde görülmektedir. Hatta arıtım sonrası yapılan analizlerde çok sayıda mikro kirleticinin varlığı kanıtlanmıştır. Ftalatlar yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle çevrede bulunma ihtimali yüksek bir kirletici grubu oluşturmaktadır.

Ftalik asit esterler (PAE), ftalatlar olarak da isimlendirilirler, yaygın olarak böcek ilacı taşıyıcısı, kozmetik ve itici (propellant) üretiminde plastikleştirici olarak kullanılırlar [9-11]. Günümüzde çeşitli endüstrilerce 80 tür PAE üretilmektedir [12]. PAE'lerin göreceli olarak doğada kararlı oldukları bilinmektedir [13]. Bu bileşikler yüksek oktanol-su dağılım katsayısına sahipler ve bu nedenle hayvan yağ dokusunda birikerek konsantre hale gelmekte ve insana geçerek lökositlerde kromozom yaralanmalarını iletmekte ve üreme sistemi ile girişim yapmaktadır. 1999 Uzun Menzilli Sınır Ötesi Hava Kirliliği Protokolü (UNEP Protocol on Long-Range Transboundary Air Pollution) sayesinde, PAE'lerin biyoakümülyasyonu, toksisitesi, çevresel bozunumu ve insan sağlığına yan etkileri konusunda kayda değer bir bilgi birikimi oluşturulmuştur [14].

PAE'ler için hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) oluşumuna dayalı çok çeşitli ileri oksidasyon teknikleri (İOT) uygulanmıştır. Bunlar içinde hidrotermal oksidasyon [15], UV veya UV/H₂O₂ fotokimyasal oksidasyon [16,17], katalizör olarak Fe (III) [18] veya TiO₂ ile fotokataliz [19], sonikasyon metodu [20], ve elektrokimyasal oksidasyon [21,22] sayılabilir. Bu metodlar arasında, elektrokimyasal oksidasyon, çok yönlü, enerji açısından verimli ve otomatikleştirilebilen, çevreci ve temiz bir yöntem olarak umut vericidir. Elektrokimyasal prosesin bir parçası olarak, organik

bileşikler, yüksek bir O₂ aşırı gerilimi sağlayan anodun yüzeyinde, suyun oksidasyonu ile oluşan hidroksil radikali vasıtasıyla parçalanırlar [23]. Tepkime denklemleri aşağıdaki gibidir.



Bu çalışmada kromlu ve asidik ortamda organik bileşik giderimi için uygulanan kimyasal oksidasyon ve elektrooksidasyon yöntemlerinde optimum koşulların tespit edilerek maliyet açısından karşılaştırılması yapıldı. Asidik ortamda hazırlanan kromlu sentetik çözeltilerde bulunan ftalik asidin mineralizasyonu için ileri oksidasyon tekniklerinden persülfat/ısı kimyasal oksidasyonu ile anodik oksidasyon yöntemleri kullanıldı. Organik kirletici ftalatın gideriminin yanı sıra, Cr(III)/Cr(VI) türlerinin zamana bağlı dönüşümleri izlendi. Kimyasal oksidasyon çalışmasında, persülfatın termal ve Cr(VI) ile aktivasyonu sonucunda oluşan sülfat radikali ile ftalik asidin mineralizasyonu için deneysel çalışmalar yürütüldü. Elektrooksidasyon tekniği için BDD anoda karşı (deneysel çalışmalarla seçilen) 316L çelik katot çifti ile asidik ve yüksek miktarda krom ve sülfat ihtiva eden ortamda sülfat radikali oluşturarak çalışmalar yapıldı.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

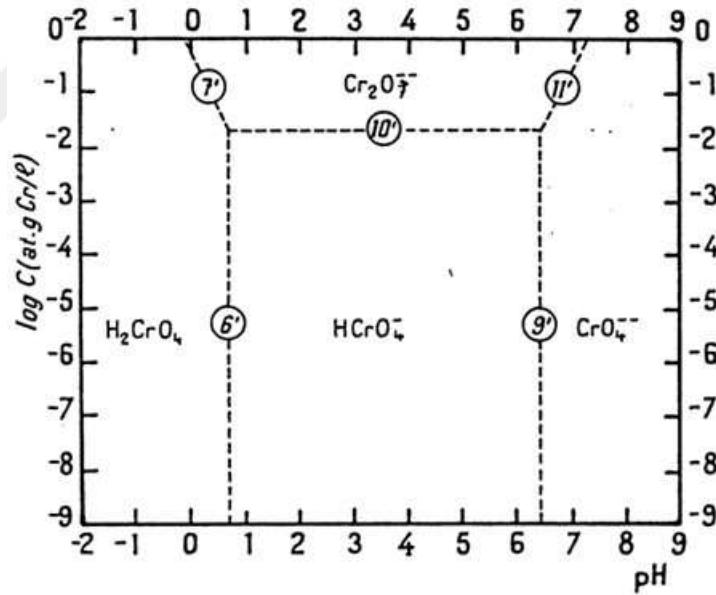
2.1. Krom ve Özellikleri

Doğada krom, pH ve redoks koşullarına bağlı olarak Cr(III) ve Cr(VI) oksidasyon basamaklarında bulunur. Mangan oksitin doğal koşullarda kromu yükseltgeyebildiği bilinmektedir. Alkali koşullarda hidrojen peroksit, peroksit, persülfat, permanganat ve ozon gibi diğer oksidanlar da Cr(III)'ü yükseltgemekte etkilidir [24].

Cr(VI):

- Bazık ve nötral ortamda kromat (CrO_4^{2-})
- pH-6,0-6,2 aralığında hidrokromat (HCrO_4^-)
- Düşük pH'a sahip çözeltilerde ise dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) olarak bulunur [25].

Cr(VI)'nın konsantrasyon ve pH'a bağlı dağılımı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Altı değerlikli krom iyonlarının bağıl baskın olduğu bölgeler, 25 °C [26].

+2 değerlikli krom oksit, hipofosfitin krom(III)'ü indirgemesi ile elde edilebilir.



Açık atmosferde rahatlıkla oksitlenebildiği için kararsız olup kolayca parçalanabilmektedir.

+2 değerlikli krom(II) klorür ise potasyum dikromatın sodyum klorür ile derişik sülfürik asit ortamında tepkimesi ile elde edilebilir [27].

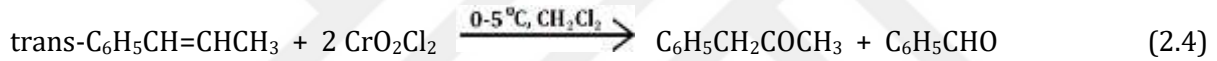


Nötral bir bileşik olduğu için sadece zayıf Van der Waals bağları ile moleküller arası çekime sahiptir. Bu nedenle düşük erime ve kaynama noktasına sahiptir. Distile edilebilir bir sıvıdır. Yeniden su ortamına alındığında kromik asit ve hidroklorik aside hidroliz olmaktadır.



Çok agresif tepkime verdiği için tepkime ortamının diklorometan gibi kloro karbonların solvent olarak kullanıldığı görülür.

Organik bileşiklerin oksitlenmesinde kullanılır [28].



+4 değerlikli olan krom dioksit için DuPont prosesi kullanılır. Bu proses 3 değerlikli krom oksitin fazla kromik asit ile hidrotermal oksidasyonunu kapsamaktadır [29].

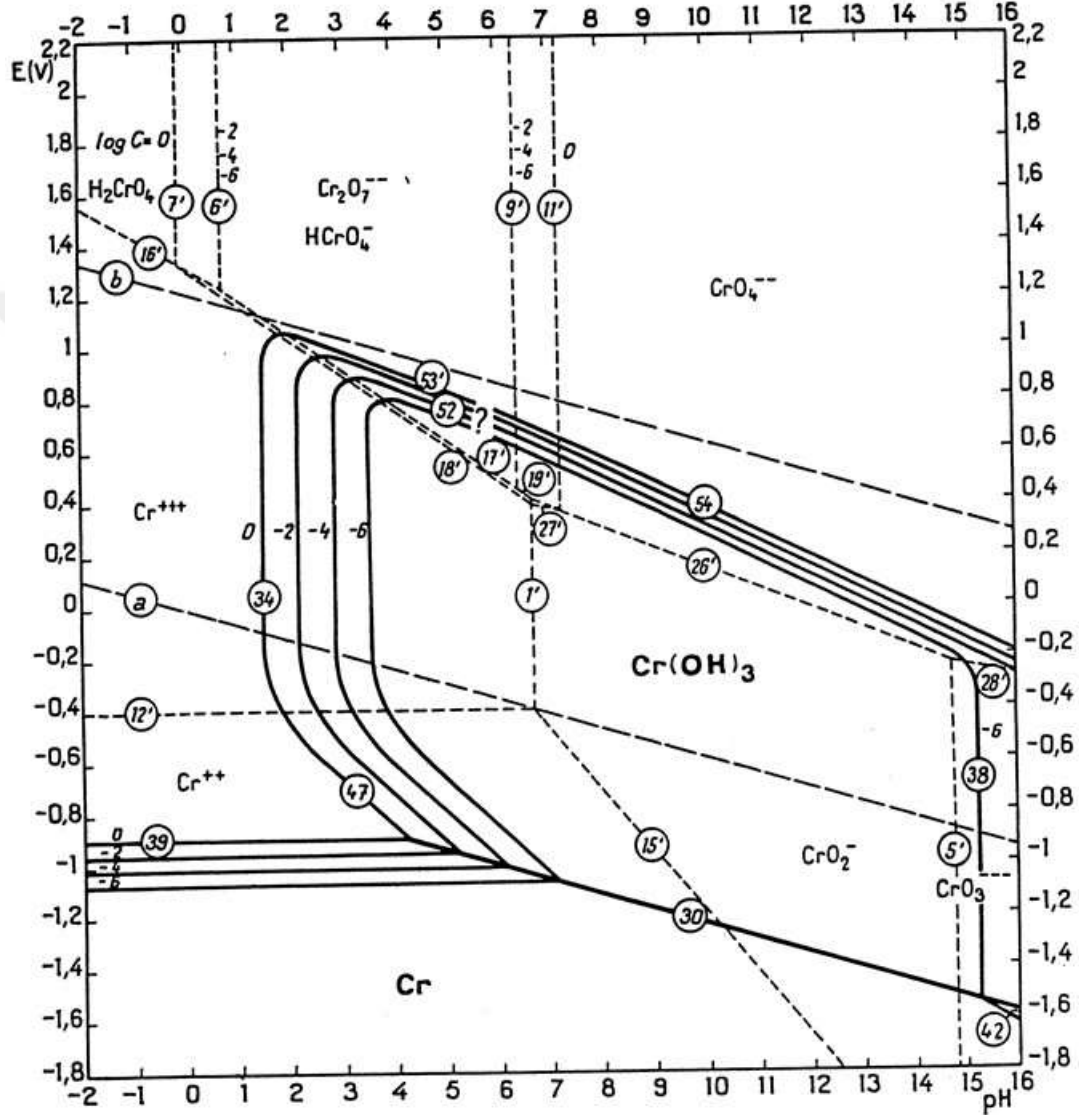


CrO_2 siyah renkli sentetik bir manyetik katıdır. Manyetik özellikleri nedeniyle ses kayıt teyplerinde kullanılmaktadır. Kullanımı zamanla azalmaktadır.

+5 ve +4 değerlik krom oksitler ve halojenürler bilinmektedir. +5 ve +4 değerlikli krom bileşikleri çözeltide kararlı değildir ve kolaylıkla Cr(III) ve Cr(VI) ya dönüşürler. Na_3CrO_4 ve $\text{Ba}_3(\text{CrO})_2$ katıları bilinmektedir. Buradaki CrO_4^{3-} iyonu izole edilebilmektedir. Oysa KCr_3O_8 +5 değerlikli krom içermemekte, +3 ve +6 değerliklerinin karışımına karşılık gelmektedir.

2.1.1. Sulu Ortamda Krom Değerlikleri

Sulu ortamda Cr(III) ve Cr(VI) türlerinden bahsedilebilmektedir. Şekil 2.2'deki potansiyel-pH diyagramı denge durumundaki Cr(III) ve Cr(VI)'nın bağlı önemini ve baskın türü göstermektedir.



Şekil 2.2. Krom-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı, 25 °C. Klorür ihtiva etmeyen çözeltilerde. (Şekil, Cr(OH)₃ düşünülerek oluşturulmuştur) [26].

Genel bir kural olarak, Cr(VI)'nın baskın olmasının beklendiği durumlar;

- Yüksek miktarda oksijen içeren içme suları
- Serbest klor gibi kuvvetli oksidanların bulunduğu sular
- Kloramin gibi orta kuvvette oksidanların bulunduğu sulardır.

Düşük miktarda oksijen içeren veya oksijensiz sulara ise Cr(III) baskındır. pH'a bağlı olarak katyonik (Cr^{3+} veya $CrOH^{2+}$) veya nötral olarak bulunur. Cr(III)'ün pH-7 ve pH-10 aralığındaki çözünürlüğü çok çok düşüktür ($<20\mu g/L$). En düşük çözünürlüğü pH-8'de gözlenmektedir ve yaklaşık $1\mu g/L$ 'dir.

2.1.2. Krom Oksitler

Krom oksitlerin en temel özellikleri aşağıda listelenmiştir.

- Düşük değerlikli oksitler bazik özellik gösterir.
- En düşük değerlikli krom oksit kuvvetli indirgendir.
- Yüksek değerli oksitler kuvvetli asidik özellik gösterir.
- Asidik oksitler kuvvetli yükseltgendir.

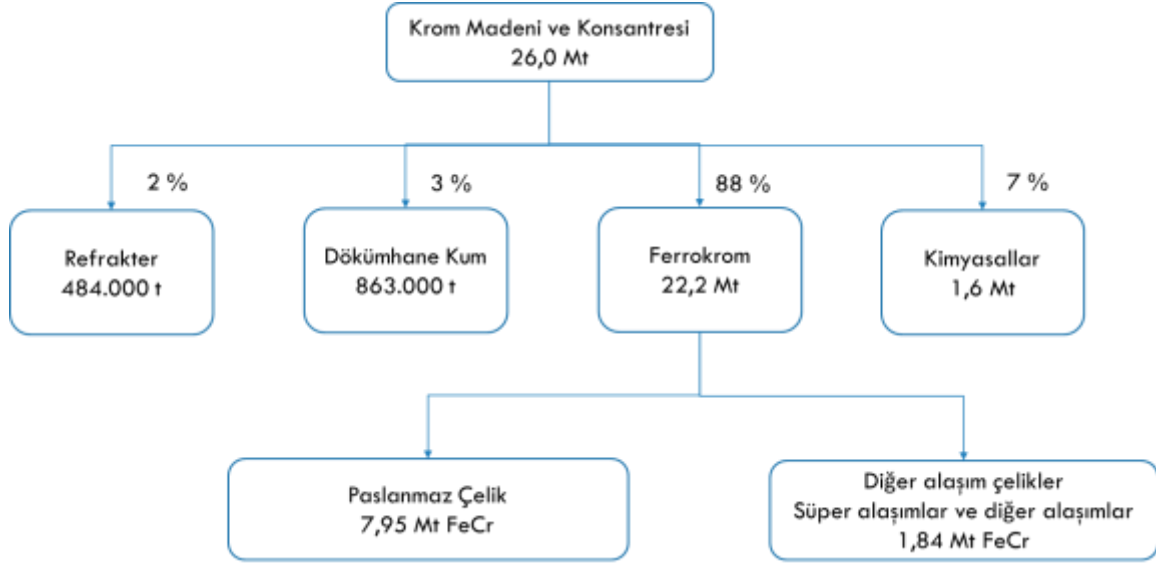
Kromik oksit Cr_2O_3 ve kromik anhidrit CrO_3 arasında oksitler karmaşık kimyasal özellikler sergiler ve karakterizasyonları mümkün olmayabilir. Krom kromat olarak genel adlandırma yapılan bu bileşiklere örnek olarak Cr_5O_9 , Cr_3O_5 , Cr_3O_6 , Cr_5O_{13} , Cr_5O_{12} ve Cr_6O_{15} verilebilir [30].

2.1.3. Krom Kimyasalları Üretimi

Kromit madeni tek ticari krom kaynağıdır. Saf kromit $FeO \cdot Cr_2O_3$ kompozisyonuna sahiptir ve kübik kristal sistemde $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ spineline tabidir. Spinelde magnezyum ve alüminyum kısmi yer değiştirme yapabilmektedir. Bunun için yapının genel ifadesi $(Fe, Mg)O \cdot (Cr, Fe, Al)_2O_3$ şeklindedir. Kromit cevheri içerdiği krom yüzdesine göre kullanım alanlarına sahiptir.

- Yüksek Cr; (%46-55 Cr) Metalurjik, ferrokrom ve dökümhanelerde,
- Yüksek Fe; (%40-46 Cr) Kimyasal üretiminde,
- Yüksek Al; (%32-38 Cr) Refrakter üretiminde kullanılmaktadır.

Üretim alanlarına göre kromit kullanımı 2.3'te verilmiştir.

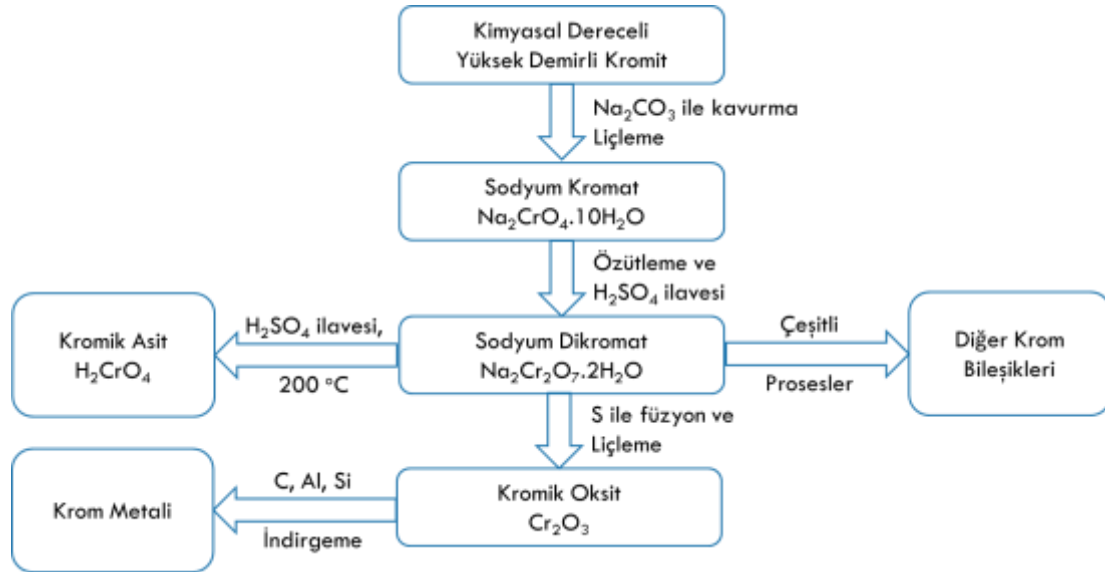


Şekil 2.3. Dünyada kromit madeni kullanım alanlarının payı [31].

Kromit madeninın işlenmesinde kullanılan yöntemler [32];

- Soda ile kavurma,
- Kireç veya dolomit ile kavurma (eski teknoloji, yüksek miktarda atık),
- Sülfürik asit ile özütleme,
- NaOH ile eritiştir (yüksek maliyetli).

Endüstriyel olarak soda ile kavurma yöntemi yaygın olarak kullanılmakta olup proses aşamaları en temel hali ile Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Soda ile kavurma sonrası temel krom bileşikleri üretim prosesi [33].

Kromitin soda ile kavrulması ve su ile hidrolizi (özütlenmesi) sonucunda +6 değerlikli sodyum monokromat elde edilir. Eşdeğer miktarda sülfürik asit ilavesi ile elde edilen sodyum dikromat hammaddesinden daha fazla sülfürik asit ilavesi ve ergitme ile kromik asit, kükürt ile füzyon ve özütleme ile kromik oksit ve farklı yollarla indirgeme işlemleri sonucunda pek çok diğer krom bileşikleri elde edilir.

2.1.4. Cr(III)'ün Cr(VI)'ya Yükseltgenmesi

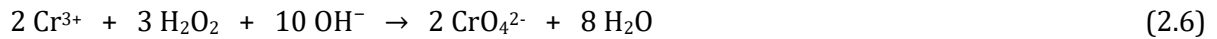
Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi için kullanılan yöntemlerden bazıları;

- Peroksitle yükseltgeme,
- Mangan ile yükseltgeme,
- İleri oksidasyon teknikleri ile yükseltgemedir.

Persülfat ile kimyasal yükseltgeme ve elektrooksidasyonu da kapsayan ileri oksidasyon teknikleri ile yükseltgeme konusunda kaynak araştırma bölümünde geniş yer verilmiş olup, bu bölümde sadece peroksit, mangan ve ozon tekniklerine değinilmiştir.

Peroksit ile Yükseltgeme

Krom (III) bazik ortamda peroksitle Cr(VI)'ya yükseltgenebilmektedir.



NaOH ile pH-12'ye ayarlanan tepkime ortamında yükseltgenme hızla gerçekleşir ve bir kalıntı bırakmaz. Tepkimenin geniş bir pH aralığında spontane olarak ilerlediği Tablo 2.1'de Gibbs oluşum enerjisinden görülebilir [34].

Tablo 2.1. Cr(III)'ün peroksit ile yükseltgenmesi için Gibbs oluşum enerjileri.

Bileşen	Gibbs Oluşum Enerjileri (ΔG_f^0 kJmol ⁻¹)
Cr ₂ O ₃	- 1053
OH ⁻	- 157,28
O ₂	0
CrO ₄ ²⁻	- 727,85
H ₂ O	- 228,61
Cr ₂ O ₇	- 1301,2
H ⁺	0

Tepkime için Gibbs oluşum enerjisi Eşitlik 2.7'de verilmiştir.

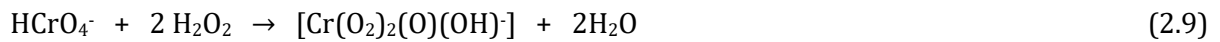
$$\Delta G_f^0 - 4 \times 727,85 - 4 \times 228,61 - (-2 \times 1053 - 8 \times 157,28) = - 461,6 \text{ kJ/mol} \quad (2.7)$$

Negatif değerlikli Gibbs oluşum enerjisi geniş bir pH aralığında gerçekleşebilen bir yükseltgenmeye işaret etmektedir.

Tepkimede oksitleyici olarak görev yapan peroksit bozunmasından gelen oksijendir.



Ara basamakta izole edilmesi güç olan peroksokromat oluşumu kahverengi bir çökelek ile gözlemlenir.



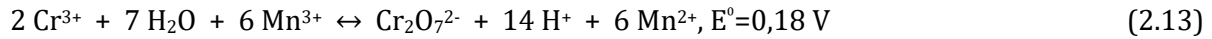
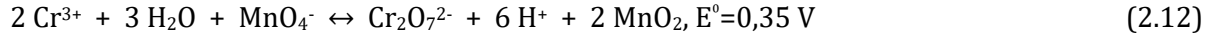
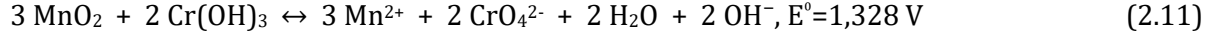
Tepkime ortamının pH'ı ile ara basamaklarda farklılıklar gözlenmektedir.

Mangan ile Yükseltgeme

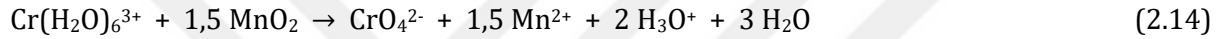
Doğada Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenebilmesi sadece MnO₂ ile tepkime sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu doğal tepkimenin boyutları pH'a, mangan dioksitin durumuna (yüzey alanı, kristallenme derecesi, soğurulabilirliği vb) ve mangan ve kromun derişimine bağlıdır. Bununla

birlikte, ortam ve tepkime koşullarına bağlı olarak Cr(III) mangan oksidin yüzeyinde krom hidroksit olarak çökmesi de mümkündür. Adsorplanma ve yükseltgenme sonrasında yeniden desorplanma mekanizmaları Landrot'un tez çalışmasında detayları ile verilmiştir [35].

Mangan dioksit ve permanganat ile Cr(III) yükseltgenmesi aşağıdaki tepkimelerde verilmiştir.



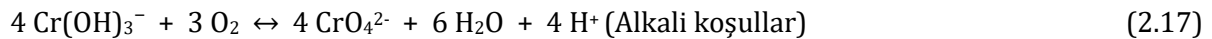
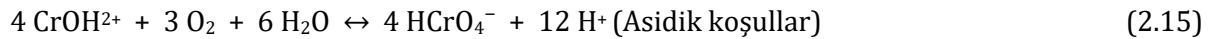
Sulu ortamda mangan dioksitin Cr(III)'ü yükseltgemesi aşağıdaki tepkime olarak ele alınabilir.



Tepkime pH-2,5 ve pH-3,5 aralığında yürümekte olup, pH'nın bu aralıkta tutulması için tepkime ilerlerken KOH ilavesi ile pH ayarlanır.

İleri Oksidasyon İle Yükseltgeme, Ozon Kullanımı

Cr(III) çözülmüş atmosferik oksijen ile belirli bir miktarda yükseltgenebilmektedir [36].

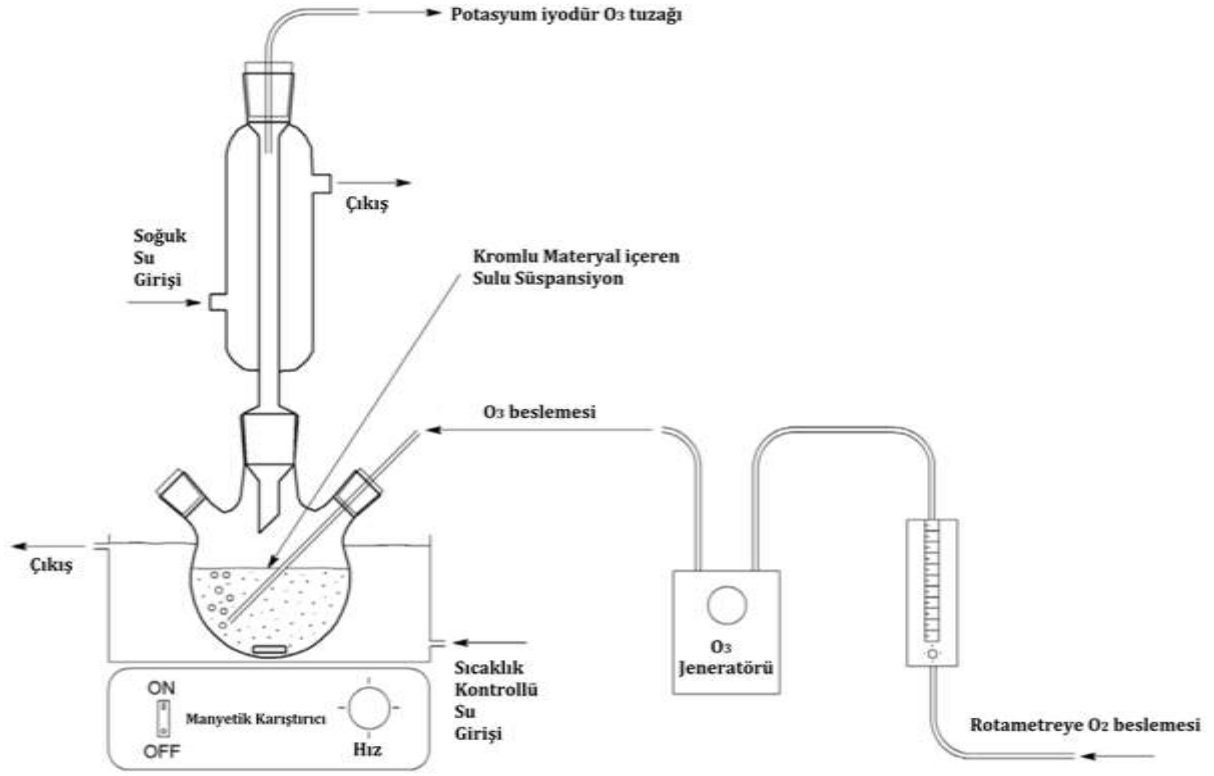


Yükseltgenme işleminin daha ileri gitmesi ve tamamlanması için tepkimede daha reaktif radikallerin bulunması gerektiğinden yola çıkarak ileri oksidasyon teknikleri ile yapılan çalışmalar mevcuttur.

Atmosferik oksijen ozon jeneratörü ile ozona dönüştürülür.



Ozon ise pH>4 olduğu durumda hidroksi ve perhidroksi radikallerine dönüşür. Bu işlemde kullanılan düzenek Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Ozonlama ile Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi.

Ozonlama için;

- Ultraviyole ozon jeneratörü,
- Elektrolitik enerji,
- Radyokimyasal enerji ve
- Korona deşarj jeneratörleri kullanılabilir.

2.1.5. Cr(VI)'nın Cr(III)'e İndirgenmesi

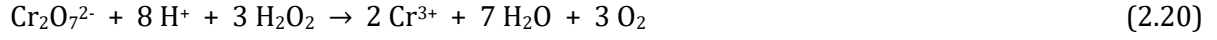
Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi için pek çok yol bulunur. Ara değerliklere indirgenme konusu için Vogel ve Jeffery'nin kitabı [37] incelenebilir. Mikroorganizmalar ile indirgenme konusunda Joutey ve ark. yayınları detaylı bilgi içermektedir [38].

Yaygın olarak kullanılan indirgeme yöntemlerinden ve organikler ile indirgenme mekanizmalarından aşağıda bahsedilmektedir.

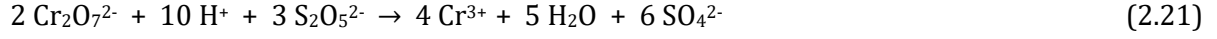
Krom(VI) İndirgenme Tepkimeleri

Cr(VI) asidik ortamda pek çok indirgen ile tepkimeye girmektedir [39,40].

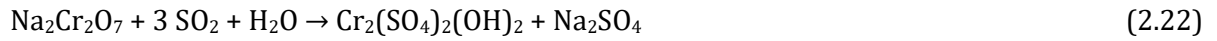
Hidrojen Peroksit



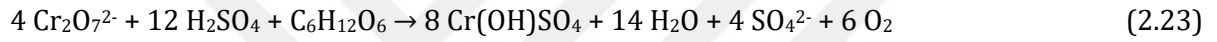
Metabisüfit



Kükürt dioksit (SO₂)



Şeker



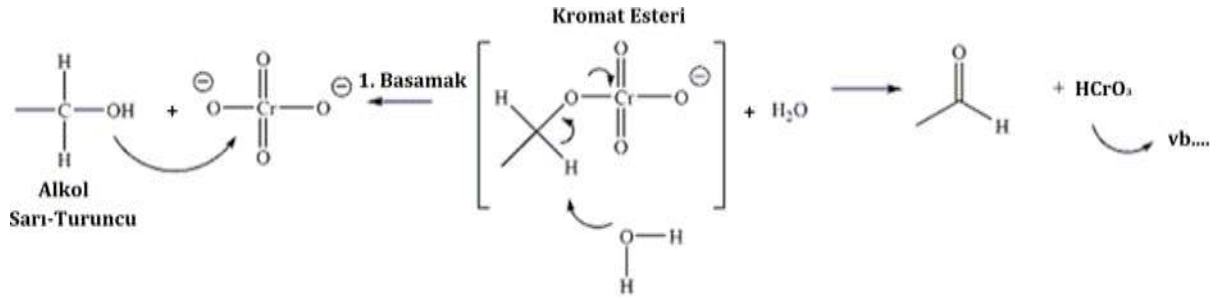
Okzalik asit



Tepkimenin tamamlanması için indirgen maddenin indirgen özelliği önem kazanmakta olup, tamamlanmayan bazı tepkimeler indirgen özellikli reaktiflerle (örneğin metabisüfit) tamamlanır.

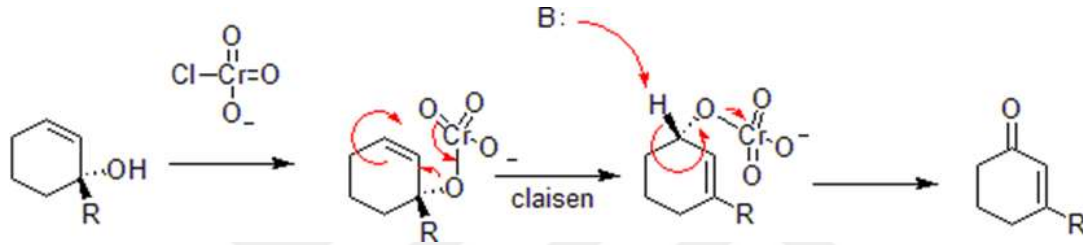
Cr(VI) İndirgenme Mekanizması

Organik bileşiklerin indirgenmesinden yaygın olarak kullanılan Cr(VI) bileşikleri kontrollü ortamda seçici ürünlere ulaşma şansı vermektedir. Alkollerin aldehit ve ketonlara dönüşümü için reaksiyon mekanizması Şekil 2.6'da verilmiştir [41].



Şekil 2.6. Alkolün Cr(VI) ile yükseltgenmesi.

Claisen oksidasyonu da Cr(VI)'nın indirgenme mekanizmasına örnek olarak verilebilir (Şekil 2.7).

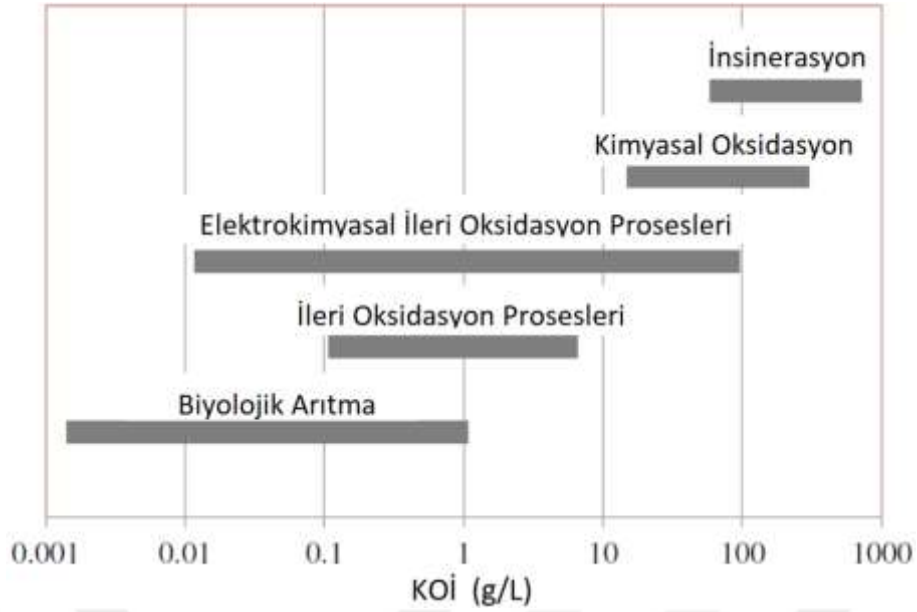


Şekil 2.7. Claisen oksidasyonu [42].

2.2. Organik Bileşiklerin Oksidasyonu Yöntemleri

İleri oksidasyon teknikleri (İOT) geleneksel yöntemlere alternatif arıtma yöntemleri teşkil etmektedir. Bu teknikler, bilinen en güçlü oksitleyici ajanlardan biri olan hidroksil radikalinin ($\cdot\text{OH}$) üretilmesini içermektedir. İOT'ler, çalışma sıcaklarına göre "soğuk" ve "sıcak" oksidasyon teknikleri olarak sınıflandırılabilir. Ozonlama, fotoliz, fotokataliz, Fenton ve bu tekniklerin kombinasyonu olan ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışan prosesler "soğuk" olarak nitelendirilir ve bu prosesler Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) $\leq 5,0$ g/L mertebesindeki atıkların arıtımı için elverişlidir. Yüksek miktarda KOİ içeren (KOİ=5-150 g/L) atık sular için ise ıslak hava oksidasyonu, sıcak peroksit oksidasyonu ve süper kritik sıcak hava oksidasyonu daha uygundur [43].

Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Teknikleri (EİOT) hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ve benzer radikalleri üretmek için elektrokimyasal yöntem kullanır. EİOT'ler heterojen veya homojen olarak sınıflandırılabilir. Heterojen tekniklerde, anot yüzeyinde elektrokimyasal veya fotokimyasal olarak $\cdot\text{OH}$ üretilir. Homojen tekniklerde ise baskın çözelti içinde elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton ve sonoelektroliz gibi yollarla $\cdot\text{OH}$ üretilir [44]. Şekil 2.8'de atıklarda uygulanan yöntemler için tipik uygulama aralıkları verilmiştir.

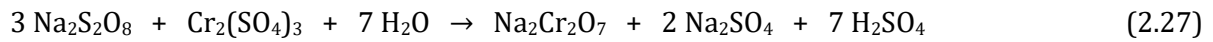


Şekil 2.8. Organik yüküne göre uygulanabilir arıtma teknolojileri.

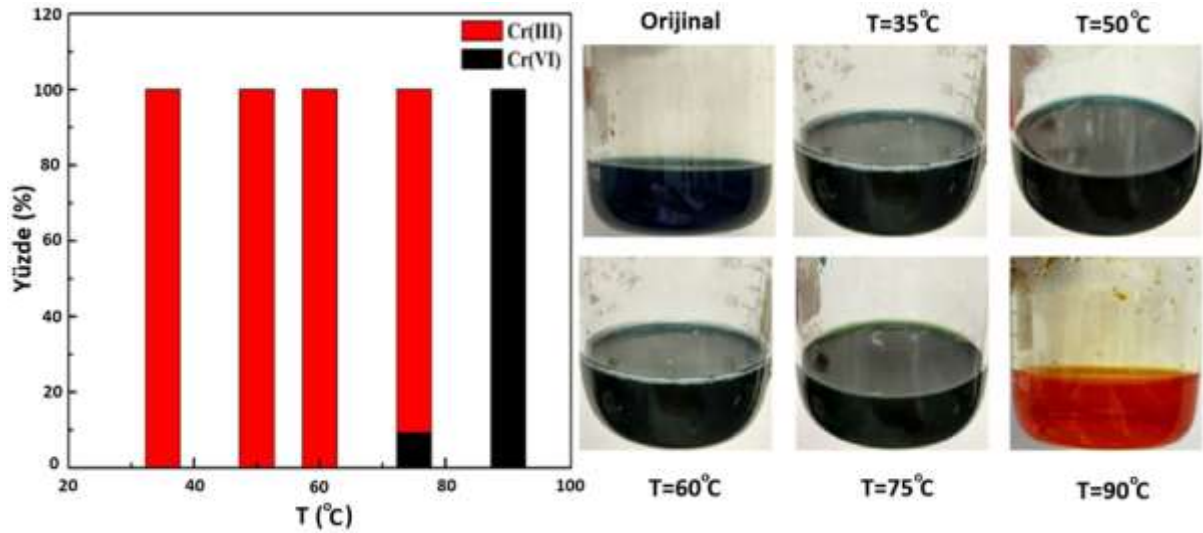
Persülfat hem Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesine hem de organik bileşiklerin yükseltgenmesi ve parçalanmasına neden olabilmektedir. Tepkime koşullarının modifiye edilmesi ile organik bileşiklerin parçalanması esnasında kromu bütünüyle yükseltgeyerek ekonomik olmayan bir durumla karşılaşılmasından kaçınmak mümkündür.

2.2.1. Persülfat ile Kromun Yükseltgenmesi

Peng ve ark. [45] sodyum persülfattan ısı ile elde edilen serbest sülfat radikalleri ile Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesini incelemiştir. Optimum koşul olarak kütlece Na₂S₂O₈/Cr oranı 13,2, sıcaklık 90 °C ve süre 60 dakika tespit edilmiştir. İlgili tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Sıcaklık 60 °C altında olduğunda Cr(III)'ün yükseltgenmediği, %100 yükseltgenme için 90 °C ve üzerinde sıcaklık gerektiği belirtilmiştir.



Şekil 2.9. Tepkime sıcaklığının Cr(III) ve Cr(VI) oranına etkisi [45].

Persülfat oksidasyonunda 50 °C ve 130 °C aralığındaki parçalanma Arrhenius denkleminde tabii olup; 130°C'de persülfat yarılanma süresi 30 saniye iken 75 °C'de 4 saattir [46].

Bogopane ve ark. [47] AgI katalizörlüğünde Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesinin 30 °C ve 50 °C aralığındaki düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebileceğini belirtmiştir.



Persülfat parçalanması bazı geçiş metalleri tarafından Fenton tepkimesine (Eşitlik 2.33) benzer şekilde katalize edilmektedir [48].



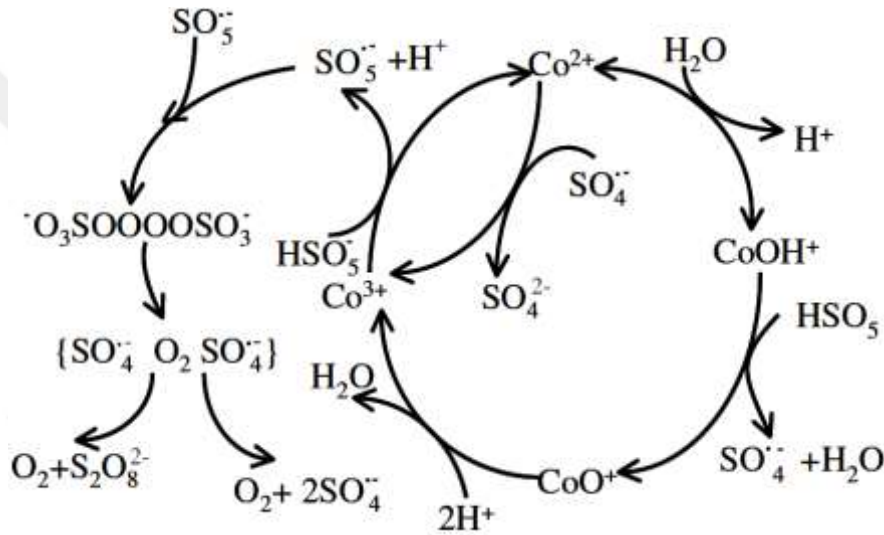
Metal iyonu (M^{n+}) persülfata ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) bir elektron transfer ederek molekülü sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ve sülfat iyonuna (SO_4^{2-}) ayırır.



Fe(II), Ag(I), Cu(I), Ti(III) ve V(V) metalleri yanı sıra Rutenyum amin komplekslerinin katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Co(II), Fe(II), Ru(III), Ti(III), Ce(III), Mn(II) ve Ni(II) çoğunlukla $SO_4^{\cdot-}$ üretirken V(III) hem $SO_4^{\cdot-}$ hem de $\cdot OH$ üretmektedir [49-53].

2.2.2. Persülfat ile Organik Bileşiklerin Parçalanması

Chen ve ark. [54] atık sularda azo boya giderimi için kobalt katalizörlüğünde persülfat kullanımı için kinetik modelleme çalışması yapmıştır. Çalışmada, ışısız ortamda, UV ve VIS ışık etkisi altında incelemeler yer almaktadır. Kim ve Edwards'ın çalışmalarından da faydalanılarak [55] ortaya konulan sülfat radikalinin zincir tepkime mekanizması Şekil 2.10'da verilmiştir.



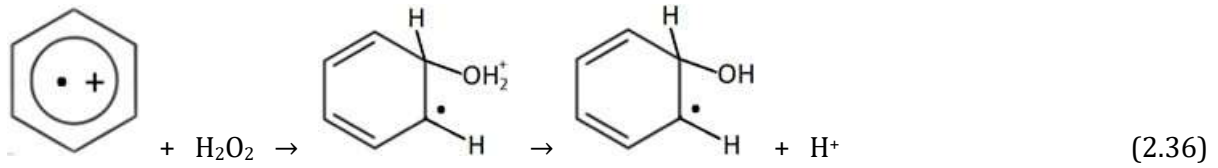
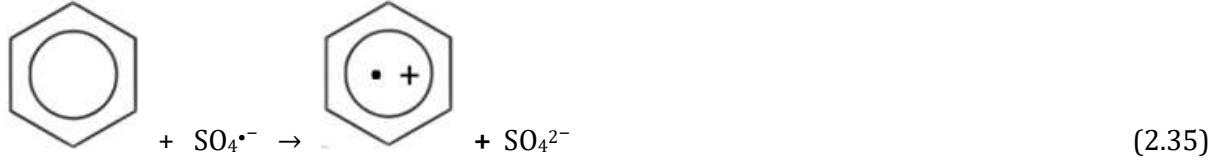
Şekil 2.10. Sülfat radikalinin zincir tepkime mekanizması.

İleri oksidasyon tekniklerinin toprak remediasyonunda kullanımı son yıllarda dikkat çekmektedir. Güçlü bir oksidan olan persülfat ısı, alkali, geçiş metalleri ve elektrikle sülfat radikali oluşturması sayesinde çoğu organik bileşikleri parçalayabilen ve nispeten daha güvenilir ve uygulanabilir olması sayesinde öne çıkmaktadır [56].

Persülfata dayanan toplam organik karbon analizörlerinde persülfat fotoliz/termolizinden faydalanılabilmektedir. Peyton'un [57] derlediği yayında sülfat radikal anyonunun ($SO_4^{\cdot-}$) organik bileşiklerle üç basamaklı bir mekanizma ile tepkimeye girdiği belirtilmiştir. Bu basamaklar;

- Hidrojen atomu çıkarımı,
- Elektron transferi ve
- Çoklu bağlara katılmadır.

Reaktif olarak farklı fonksiyonel grupların olmadığı durumda, tepkime, karbona bağlı hidrojen atomuna saldırı olarak gerçekleşir. Sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), aromatik halkalar, aminler ve karboksilatlar gibi fonksiyonel gruplarla elektron transferi ile tepkimeye girebilir.



Yukarıdaki tepkimede oluşan hidrosikloheksadienil radikali karbon merkezli diğer radikaller gibi tepkimelere girebilir. Öncelikli alternatif tepkime oksijen eklenmesidir.

Anipsitakis ve ark. [58] kobalt ile aktive edilmiş persülfat ve sülfat radikallerinin fenolik bileşiklere saldırması konusunda klorlu ve kloruz ortamda mekanizmalar ortaya koymuştur.

2.2.3. Islak Hava Oksidasyonu

Islak Hava Oksidasyonu (IHO) tekniği, endüstriyel arıtmada kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Yüksek sıcaklık ve basınçta oksijenin suda çözünürlüğünün artması, oksidasyon için güçlü bir ilerleyiş sağlayabilmektedir [59]. Yatırım ve işletme maliyeti aşağıdaki nedenlerden dolayı yüksektir [60].

- IHO 125-320 °C mertebesindeki yüksek sıcaklıklarda uygulanmaktadır [61].
- 0,5 bar'dan 200 bar'a kadar yüksek basınç kullanılmaktadır.

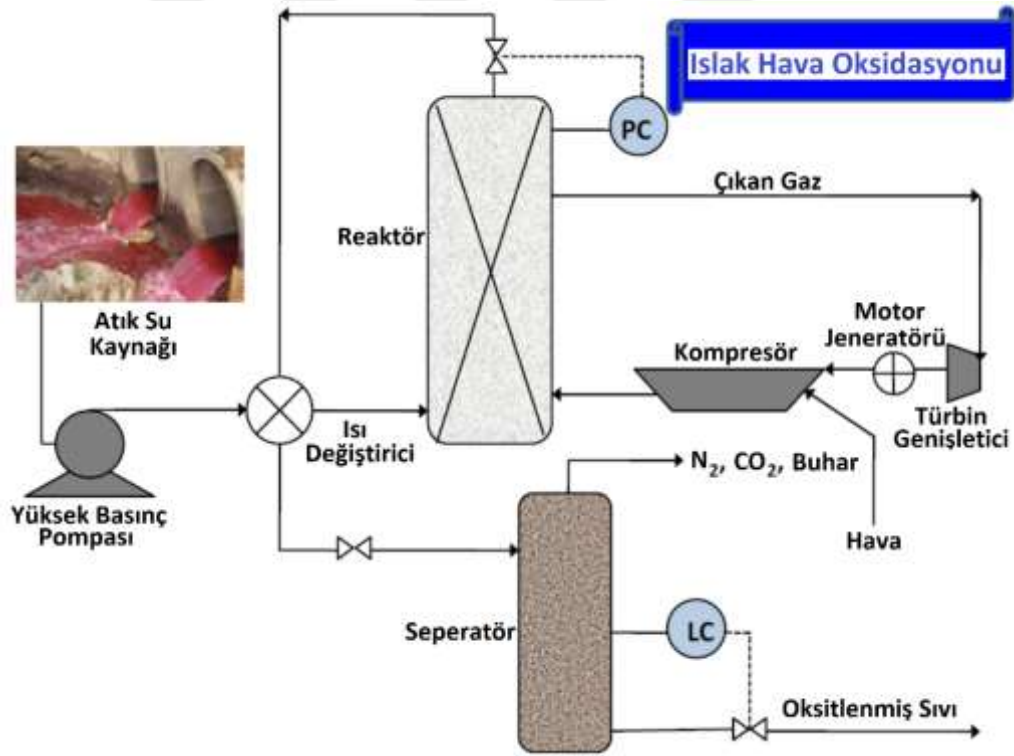
Refrakter organik maddelerin niteliğine bağlı olarak maliyetler daha da yüksek olmaktadır. IHO performansı; homojen veya heterojen katalizör ilavesi ile sub-kritik çalışma koşullarında veya şiddetli süper kritik koşullarda iyileştirilebilmektedir. Alternatif olarak, oksijen yerine O_3 ve H_2O_2 gibi daha kuvvetli ve pahalı oksidanlar kullanıp, enerji girişi ile reaktif $\bullet\text{OH}$ -radikalleri üretildiği durumda düşük sıcaklık kullanılabilir.

IHO ile 250 °C'de hemen hemen bütün organik bileşikler parçalanabilmektedir, ancak asetik asit ve propiyonik asit parçalanamaz. Sıcaklık 310 °C'ye yükseltince 1 saat içinde %90 parçalanma sağlanabilir [62]. Serbest radikaller üzerinden gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Mekanizmada serbest radikallerin bulunması, termal kısıtlamaları aşmak amacıyla homojen ve heterojen katalizörler ve destekleyiciler konusunda çalışmalar mevcuttur [63].

Entegre edilmiş arıtma işlemleri, tek basamaklı işlemlere kıyasla önemli ölçüde avantaj sağlayabilmektedir. Bu tip durumlarda IHO ilk işlem olarak uygulandığında bir sonraki basamağın yükünü hafifleterek fayda sağlamaktadır. Temel olarak IHO ünitesi akış diyagramı Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Temel IHO ünitesi akış diyagramı [61].

2.2.4. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler geniş bir kullanım alanına sahiptir. Elektrokimyasal tekniklerle persülfat oluşturulması, kromun yükseltgenmesi ve organik bileşiklerin parçalanması mümkündür.

2.2.4.1. Elektrokimyasal Persülfat Üretimi İçin Kullanılan Anotlar

Elektrokimyasal olarak persülfat üretimi için anot seçimi yaparken ortamın bileşenleri, asitliği ve sıcaklığı gibi pek çok parametre önem taşımaktadır. Bu bölümde literatürde persülfat üretimine yönelik ve kromu oksitlemek için kullanılan anotlara değinilmiştir.

Persülfürik asit (örneğin amonyum persülfat) üretimi için kullanılan anotlardan biri platin şerit elektrolitik anodudur [64]. Fakat platin şerit elektrodu ile yapılan elektrolizde yeterli oksijen aşırı gerilimi sağlanamamaktadır, ayrıca zorlu elektroliz koşullarında aşınma miktarı fazla olmakta ve bu nedenle kirli elektrot bileşeni elektrolitik çözeltiye safsızlık olarak karışmaktadır ve bu nedenle elektrot sık sık değiştirilmek zorunda kalınmaktadır.

Bu problemi çözmek için sülfat iyonu içeren sulu çözeltilerden persülfürik asit çözülmüş su üretmek için bir yöntem tasarlanmıştır. Elektrot bileşeninde;

- Sübstrat olarak; bir valf (geçiş) metal kullanılır. Yüzeyi su ile temas ettiğinde kolaylıkla pasif tabaka oluşturan grup IVB ve VB metallerine valf metal denir; Ta, Nb, Zr, Al, Ti, Hf ve W [65].
- Ara tabaka olarak; platin grubu metali gibi az oksitlenir bir metal ve
- Yüzey tabakası olarak; elektrot yüzeyinde oluşturulmuş bir valf metal oksit kullanılır.

Fakat bu yöntemle bile:

- Yüksek bir oksijen aşırı gerilimi sürekli olarak sağlanamaz,
- Elektrot ömrü kısadır,
- Persülfürik asit üretim verimi yeterli değildir.

Cr(VI) kaplamada anodik elektrot olarak (yüksek elektrolitik oksitleme kapasitesinden dolayı) kurşun ya da kurşun alaşım kullanılmaktadır. Bu anotlar Cr(III)'ü Cr(VI)'ya oksitlemeye uygundur, ancak bazı problemler vardır [64].

- Anot çözülmesinden dolayı çok miktarda kurşun, kurşun kromat olarak çöker veya
- Kurşun iyonu atık sızıya karışır

Çözünmeyen elektrot kullanımı bu problemin önüne elbette geçebilmektedir. Örneğin platin grubu metal ve oksidinin ana bileşen olarak kullanıldığı çözünmeyen bir elektrot bilinmektedir. Fakat bu tip bir anodik elektrot kurşun veya kurşun alaşım elektrotlara kıyasla çok düşük oksitleme yeteneğine sahip olup kaplama banyosundaki Cr iyonu derişimin kontrolü çok zor olmaktadır.

Bu problemi çözmek için çözünmez bir elektrodun kullanıldığı bir metot tasarlanmıştır. Bu elektrot;

- Sübstrat olarak Ti içeren bir metal ve
- Üzerine platin grubu metal kaplama yapılır.
- Katkı malzemesi (kaplama çözeltisine gümüş nitrat veya gümüş oksit eklenir), kaplama banyosundaki Cr iyonu derişimini kontrol için kullanılır.

Fakat yukarıdaki uygulama ile dahi, Cr iyonu derişimi yeterince kontrol edilemez ve

- Eklenen katkı miktarının kontrol edilmesi veya
- Krom kaplama filminin katkı tarafından kontaminasyonu problemleri devam eder.

Amonyum persülfat elektrolitik proseslerle kolaylıkla üretilebilir. Ancak, sodyum persülfat elektrolitik üretimi zordur, bu yüzden daha fazla inceleme alanı teşkil etmiştir [66].

Yaş prosesle sodyum persülfat eldesi için;

- Sulu ortamda amonyum persülfat ve sodyum hidroksit kontrollü sıcaklık ve basınçta karıştırılır.
- Oluşan persülfat sprey kurutucu veya vakum kristalizasyon ile geri kazanılır.
- Prosesten açığa çıkan amonyak gazı oksijen ile patlayıcı olarak tepkimeye girer. Oksijen atmosferden veya persülfat parçalanmasından gelir.

Sodyum persülfatın doğrudan elektrolitik hazırlanışında başlangıç çözeltisi olarak sodyum sülfat ve sülfürik asit kullanılabilir. Doğrudan elektroliz ile saf sodyum persülfat hazırlama girişimleri genellikle başarısız olmuştur, sadece %30 mertebelerine erişilebilmiştir.

Sodyum veya amonyum katyonlarından sadece birini içeren asidik sülfat elektrolitlerinin akım verimliliğini artırmak için polarizerlerin kullanımı önerileri mevcuttur. Doğrudan elektrolitik sodyum persülfat hazırlanması için yeterli bilgi mevcut değildir.

Joo ve Snodgrass'ın US3423300 patentinde [67] membran içeren bir hücre tasarımı tarif edilmektedir. Seramik diyafram yerine politetrahaloetilen diyafram kullanımı önerilmektedir. Bu patentte, 92 °C'de ve %15-20 sülfürik asit varlığında yapılan çalışmalarda %50-80 verim elde edilebildiği ifade edilmektedir.

2.2.4.2. İleri Oksidasyon Teknikleri ve Boron Doplanmış Elmas Anot ile Elektrooksidasyon

İleri oksidasyon teknikleri (İOT), hidroksil radikallerinin yüksek enerjisini kullanmaktadır. Bu radikaller pek çok organik bileşikle reaksiyona girmektedir. Bu organik bileşikler; aromatik halkalar, polifenoller, halojenli bileşikler, reçine asitleri, doymamış yağ asitleri, organik azotun parçalanması prosesinden kaynaklanan bileşikler ya da trinitrotoluen (TNT) gibi mutajenik bileşikler olabilmektedir [68]. Halojenli hidrokarbonlar (trikloroetan, trikloroetilen), aromatik bileşikler (benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen gibi), uçucu organik bileşikler (VOCs), pentaklorofenol (PCP), nitrofenoller, deterjanlar ve pestisitler gibi çözünmüş organik kirleticiler yanı sıra siyanürler, sülfürler ve nitritler gibi inorganik kirleticileri 10^6 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ mertebesinde parçalama kabiliyetine sahiptir.



Hidroksil radikallerinin elektron ilgisi büyüktür (569 kJ) bu nedenle organik bileşiklerin yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölümlerine elektrofilik katılma gerçekleştirir [69,70].

Yüksek oksidasyon kuvvetine sahip anot zayıf elektrot-hidroksil radikali etkileşiminden dolayı oksijen dönüşümü tepkimesi için düşük bir aktivite göstermesi ve organiklerin oksitlenmesi için yüksek bir kimyasal reaktivite göstermesi ile karakterize edilebilir [71].

Boron doplanmış elmas (BDD) tipik bir yüksek oksidasyon kuvvetine sahip anottur. Spin trapping tekniği ile BDD üzerinde hidroksil radikallerinin oluştuğu ispatlanmıştır. BDD üzerinde boş p ve d orbitalleri bulunmadığı için BDD-hidroksil radikali etkileşimi çok düşüktür. Bu durumdaki hidroksil radikalleri yarı-serbest (quasi-free) olarak tanımlanır ve bu radikaller organikleri parçalamak için çok kuvvetli tepkimeye girerler. Bu nedenle hem organik bileşiklerin parçalanmasında hem de organik ve inorganik elektrosentez ve modifikasyon çalışmalarında etkili olabilmektedir [72].

Organik bileşiklerin “elektrolitik olarak üretilmiş hidroksil radikalleri” ile tepkimesi “bu radikallerin oksijene anodik deşarjı yan reaksiyonu” ile rekabet etmektedir. Bu elektrolitik hidroksil radikallerinin aktivitesi, elektrot yüzeyi ile etkileşim ile önemli ölçüde ilgilidir. Genel bir kural olarak, etkileşim azaldıkça oksijen dönüşümü yönünde (yüksek O_2 aşırı gerilimli anotlar) elektrokimyasal aktivite azalır (tepkime yavaştır) ve organiklerin oksitlenmesi yönündeki kimyasal reaktivite artar. Bu yaklaşım ile farklı anot materyallerini asidik ortamda oksidasyon kuvvetleri açısından Tablo 2.2’deki gibi sıralanabilir.

Tablo 2.2. Anot materyalinin asidik ortamda oksidasyon kuvveti.

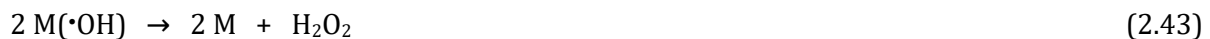
Elektrot	Oksidasyon Potansiyeli (V)	O ₂ Dönüşümü Aşırı gerilimi (V)	M-•OH Adsorpsiyon Entalpisi	Anodun Oksidasyon Kuvveti
RuO ₂ TiO ₂ (DSA-Cl ₂) *	1,4-1,7	0,18	 •OH-Radikali Kemisorpsiyonu	 Azalan Artan
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3		

* DSA: Boyutsal olarak kararlı elektrotlar.

Tablo 2.2'de görülüyor ki; anodun oksidasyon potansiyeli (oksijen dönüşüm onset potansiyeline karşılık gelen) doğrudan oksijen dönüşüm potansiyeli ve anot yüzeyindeki hidroksil radikallerinin adsorpsiyon entalpisi ile ilişkilidir; bir başka deyişle, belirli bir anot için O₂ aşırı gerilimi ne kadar yüksek ise oksidasyon kuvveti de o kadar büyüktür.

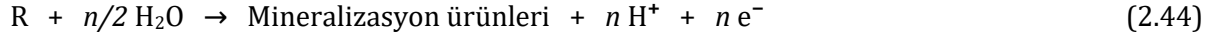
Düşük oksidasyon kuvveti olan bir anot, kuvvetli elektrot/hidroksil radikali etkileşimi sonucunda oksijen dönüşüm tepkimesi için yüksek elektrokimyasal aktivite (düşük aşırı gerilimli anot) ve organiklerin oksitlenmesi için düşük bir kimyasal reaktivite (organiklerin oksidasyonu için düşük akım verimliliği) göstermesi ile karakterize edilebilir. IrO₂ elektrot tipik bir "düşük oksidasyon kuvvetli" anottur. Yağub ve ark. [73] farklı oranda iridyum ile kaplı Ti/IrO₂ anotlarla poliaromatik hidrokarbon (PAH) giderimi çalışmasında %50 (düşük İridyum miktarı) ve %72 (yüksek iridyum miktarı) kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi sağlamıştır. Awad ve Ghany [74] modifiye edilmiş iridyum elektrot ve grafit katot çiftini 1 g/L Fe²⁺ katalizöründe kullanarak pH-3 ortamında 7000 mg/L KOİ ihtiva eden kozmetik atık suyunda %98 oranında KOİ giderimi sağlamıştır.

BDD elektrot yüzeyi yakınında oluşan hidroksil radikalleri (•OH), BDD anodunda dimerleşerek peroksit (H₂O₂) oluşturabilir [75].



Akım verimliliğinin hesaplanması için aşağıdaki iki paralel tepkimeden faydalanılır [76].

Su molekülünden organik bileşiğe doğru oksijen transferi temel tepkimesi;



Oksijen dönüşümü yan tepkimesi;



Yukarıdaki iki tepkimeden faydalanarak “anlık akım verimliliği (ICE)” hesaplanmasında yanı sıra Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Oksijen Akış Hızı (OFR) adlı iki temel teknik kullanılır [76].

Serrano ve ark. [77] sadece HSO_4^- ve moleküler H_2SO_4 'in $\cdot OH$ radikali ile tepkimeye girebileceğini ifade etmiştir.



Yukarıdaki tepkimelere ilaveten hidroksil radikallerinin kendi arasında tepkimesi de meydana gelebilmektedir.



Sülfat radikaline ($SO_4^{\cdot -}$) dayanan ileri oksidasyon proseslerinin hidroksil radikaline ($\cdot OH$) dayanan tepkimelere kıyasla bazı önemli üstünlükleri vardır [78-80].

- $SO_4^{\cdot -}$ oksidasyon potansiyeli (2,5-3,1 V / NHE) $\cdot OH$ radikaline benzer hatta daha yüksektir.
- $SO_4^{\cdot -}$ doymamış bağ içeren veya aromatik π elektronları ile daha selektif ve etkili tepkimeye girebilir.
- $SO_4^{\cdot -}$ geniş bir pH aralığında (pH-2 ve pH-8) organik bileşiklerle etkili bir şekilde tepkimeye girebilir.
- $SO_4^{\cdot -}$ yarılanma ömrü (30-40 μs) $\cdot OH$ yarılanma ömründen (<1 μs) genellikle daha uzun olduğu kabul edilir ve bu sayede hedef bileşiklerle daha kararlı bir kütle transferi ve temas sağlayabilir.

Davis ve ark. [81] moleküler modelleme çalışmalarında; sülfat radikal türlerinin ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\text{HSO}_4^{\bullet-}$) doğrudan elektron transferi veya hidroksil radikalleriyle tepkime sonucu üretilbileceği sonucuna varmıştır. Katalize edilmeyen doğrudan oksidasyon tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



Elektrokimyasal olarak üretilen sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) de reaktif hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) üretebilir [82].



Elektrokimyasal olarak aktive edilmiş persülfat (EAP), demir koaktivatörü olmadığı durumlarda analit giderimi için genellikle tercih edilmez. Demir içermeyen ortamda EAP üzerinde yapılan çalışmalarda, katot üzerinde doğrudan elektron transferi ile persülfat aktivasyonunun sülfat radikalleri ürettiğini öne sürmektedir. Aynı şekilde persülfat anyonuna ısı, UV ışığı ve ultrases enerjisi tatbik edilmesi de peroksit bağının kırılmasına ve sülfat radikali oluşmasına neden olabilmektedir [83].



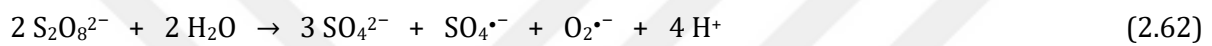
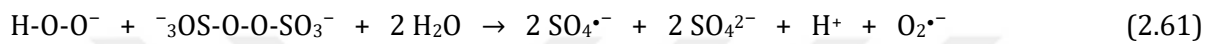
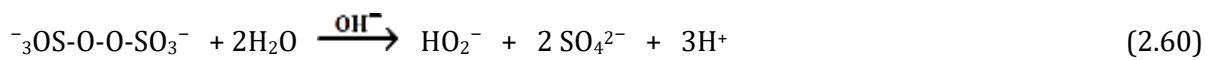
Yukarıdaki tepkimelerde de görüldüğü üzere, sülfat radikalinin tepkimelerinden türeyen ikincil radikaller, aktive edilmiş persülfat bozunumunu artırmaktadır.

Asidik koşullarda persülfatın sülfat radikaline ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) parçalanması katalize edilmektedir. Sülfat radikalinin ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) hidroksil radikaline dönüşümünün pH'a bağlı bir proses olduğu ve $\text{pH} < 7$ koşullarında hidroksil radikali yerine sülfat radikalinin elektron transferinde yer aldığı bilinmektedir. Asidik koşullarda $\text{SO}_4^{\bullet-}$ daha iyi bir kütle transferi ve organik bileşikle temas sağlayabilmektedir [84].



Kolthoff ve Miller [85] katalize edilmeyen ortamda kritik olan kompleksin termal aktivasyon ile simetrik olarak kırılma sonucu ortaya çıkan sülfat serbest radikalleri olduğunu; asitle katalize edilmiş ortamda ise HS_2O_8^- iyonu olduğu belirtmektedir. HS_2O_8^- iyonu, içerdiği hidrojen iyonu sayesinde asimetrik olarak kırılıp her iki elektronunu da C-O bağına verebilmektedir.

Bazık ortamda persülfat aktivasyonu sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit ile pH-11 ve pH-12 aralığında gerçekleştirilir ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Baz katalizörlüğünde gerçekleşen tepkimeler sonucunda sülfat ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ve süperoksit ($\text{O}_2^{\bullet-}$) radikallerinin oluşumu [86] aşağıdaki tepkimelerde verilmiştir.



Dahası, yüksek alkali ortamda, sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) hidroksit ile tepkimeye girerek hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşturur.



Trabelsi ve ark. [87] çalışmasında elektro-Fenton ile üretilen hidroksil radikalleri ile ftalik asitin parçalanması hedeflenmiştir. Ftalik asidin Pt elektrot ile %40 verimlerde parçalanabildiği, BDD elektrot kullanımı ile verimin yükseltilebileceğinin ön görüldüğü ifade edilmektedir.

Santos ve ark. [88] organik bileşiklerin parçalanması için çeşitli elektrotları karşılaştırmıştır. (Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Pt, Ti/PbO₂, BDD ve Ti/SnO₂-Sb). İçlerinden Ti/SnO₂-Sb elektrot organiklerin parçalanması konusunda en yüksek verime sahiptir. Oksijen dönüşüm aşırı gerilimi yüksek olup elektrot yüzeyinde $\bullet\text{OH}$ üretimi yüksektir. Kalay çözünmesini önlemek için pH-7 ile pH-10 aralığında tutulması gerekmektedir. Bu da kullanılacağı ortamlar için önemli bir kısıtlama getirmektedir.

Üretim aşamasında uygulanan işlemler elektrot karakteristiğini doğrudan etkilemektedir. Farklı işlemlerle üretilen elektrotlar, farklı aşırı gerilimler ve yüzey özellikleri sergilemektedir. Boyutsal olarak kararlı elektrotlar (DSA), titanyum veya tantal gibi korozyona dayanıklı temel materyal üzerine metal oksit kaplamasıyla elde edilmektedir. DSA elektrot üretimi için çeşitli yöntemlerden literatürde rastlanan bazıları; sol-jel, sprey piroliz, elektro biriktirme, termal bozunma ve Pechini metodu olarak bilinen öncü çözelti yöntemleridir [89].

BDD, organiklerin oksitlenmesine yüksek bir reaktiviteye sahiptir ve elektrik enerjisini verimli kullanır. Badische Anilin- & Soda-Fabrik (BASF), Almanya'da sentetik ve endüstriyel atık

suların elektrokimyasal muamelesinde BDD uygulaması yapmıştır [90,91]. Bu uygulamada, kütle transfer kısıtlaması olmadığı durumda (%100 akım verimliliği) spesifik enerji tüketimi yaklaşık 22 kWh/kg KOİ olarak tespit edilmiştir.

Canizares ve ark. çalışmasında BDD ile yapılan işlem İletken Elmas Elektrokimyasal Oksidasyonu (CDEO) olarak adlandırılmıştır [92]. Kısa zincirli organik bileşiklerin (2-propanol, etanol, bütirik asit ve kloroasetik asit) parçalanması CDEO, ozon ve Fenton ile çalışılmıştır. Refrakter organiklerin parçalanmasında CDEO'nun daha etkili olduğu görülmüştür. Akım verimliliği (ICE) için KOİ metodu uygulanmıştır. Beç koşullarda çalışan, tek kompartmanlı elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Anot olarak BDD, katot olarak paslanmaz çelik (AISI 304) kullanılmıştır. Her iki elektrotta yuvarlak (çap-100mm) ve geometrik alan 78 cm²'dir. Elektrotlar arasındaki boşluk 9mm'dir. İşleme tabi tutulan atık su 600 mL beherde depolanacak şekilde santrifüj pompa ile sirküle edilmiştir (2,5L/dak). Sıcaklığı sabit tutmak için termostatik banyo kullanılmıştır. Deney düzeneğinde gaz-sıvı ayrımı yapan bir siklon ve salınan CO₂'i tutmak için sodyum hidroksit içeren bir gaz absorblayıcı mevcuttur. BDD filmleri Swiss Center for Electronics and Microtechnology (CSEM) firmasından temin edilmiştir. BDD sentezi, tek-kristal p-tipi Si(100)(0,1 Ωcm, Siltronix) üzerinde Sıcak Filaman Kimyasal Buhar Biriktirme (HF CVD) tekniği ile yapılmıştır. Elektroliz işlemi galvanostatik modda yapılmıştır. Hem düşük seviye hem de yüksek seviye organik bileşik yüklü sentetik atıklar için BDD uygulamasının kantitatif sonuçlar verdiği ancak ozonlama ve Fenton teknikleri ile belirli bir yüzde giderim sağlanabildiği görülmüştür. Ozonlama tekniğinin Fenton tekniğine üstün gelmesi, moleküler ozonun hidroksil radikalinden çok farklı etkide bulunmasına atfedilmiştir. Kalıntıların incelenmesi sonucunda sentetik atıktaki karbonun BDD uygulamasında (+4) değerliğe, ozonlama tekniğinin (+3) değerliğe ve Fenton tekniğinin (+2) değerliğe yükseltgendiği sonucuna varılmıştır.

Asit madeni drenajında hem Cr(VI) hem de As(III) bulunmaktadır. Cr(VI)'nın As(III)'ü oksitlemesi termodinamik olarak mümkündür, ancak kinetik olarak doğrudan tepkime ihmal edilebilecek kadar yavaştır. Tepkime ortamına H₂O₂ eklendiğinde Cr(VI)'nın indirgenmesi ve As(III)'ün oksitlenmesi çok hızlanmaktadır. Cr(VI), H₂O₂'in hidroksil radikalleri üretmesini aktive etmekte ve bu da As(III)'ün oksitlenmesine neden olmaktadır [93].

Çözünürlük ve tepkime eğilimleri farklı olmasına rağmen hem Cr(III) hem de Cr(VI) bileşikleri H₂O₂ ile kuvvetli tepkime vermekte ve Fenton benzeri tepkimelerle hidroksil radikalleri üretmektedir [94]. Cr(VI)O₄²⁻ oksi-anyonu halinde bulunan Cr(VI) ile H₂O₂'in tepkimesi, okso ligandlar ile perokso gruplarının yer değiştirmesini başlatmakta ve metal merkezinin bir elektron alıp indirgenerek [CrV(O₂)₄]³⁻ kompleksi oluşturmasına ve bu kompleksin parçalanarak hidroksil radikalleri ve yeniden Cr(VI) üretmesine yol açmaktadır.

Her ne kadar bu Cr(V) kompleksinin bozunarak hidroksil radikali oluşturması asidik pH'da desteklense de nötral ve alkaliye yakın koşullarda dahi çeşitli organiklerin oksidasyonu

sağlanabilmektedir. Bu bilgi, geniş bir pH aralığında (3,0-9,0) reaktif bir Cr(V) ara ürününün oluşumuna işaret etmektedir ki bu da Fenton-benzeri H₂O₂ aktivasyonu için Cr(VI) kullanımı için bir avantaj teşkil etmektedir. Cr(VI) suda yüksek çözünürlüğü de Cr(VI)/H₂O₂'nin homojen AOP için kullanılmasında ilave bir fayda sağlamaktadır.

Ancak, pratikte bu kadar avantajlı tepkime koşullarına rağmen, çok zehirli olması, atık su arıtma işlemlerine Cr(VI) ilave edilmesine engel teşkil etmektedir.

Bununla beraber hâlihazırda Cr(VI) ile de kirlenmiş atık sularda; deri tabaklamadan, elektro kaplamadan ve petrol rafineri endüstrilerinin organik bileşiklerinin muamele edilmesinde Cr(VI)/H₂O₂ redoks sistemi uygulanabilir görünmektedir.

Li ve ark. [69] BDD ve platin anotların ftalik asit esterleri (PAE) parçalanmasında kullanımını karşılaştırmıştır. Farklı PAE'ler kullanarak her biri 0,03mM olarak pH-7'de hazırlanan çözeltilerle yapılan çalışmalar, BDD elektrodun platine göre çok yüksek oksitleme yeteneği olduğunu göstermektedir. Çalışmada katot olarak paslanmaz çelik tercih edilmiştir. Platin elektrodun alifatik asitleri parçalamada yeterli olmadığı ve bütünüyle toplam organik karbon (TOK) giderimi sağlamadığı söylenebilir. Metal oksitlerle kaplanmış Boyutsal Olarak Kararlı Anotlar (DSA), mekanik dayanımlarının yüksek olması ve ucuz olmaları sayesinde klor alkali endüstrisinde, su elektrolizinde metal elektro kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ikincil oksijen açığa çıkarma tepkimesinin yüksek olması nedeniyle organik kirleticilerin bütünüyle parçalanması konusunda genellikle düşük akım verimliliğine sahiptir [95].

Panizza ve ark. [76] BDD anot ile yapılan mineralizasyon işlemlerinde, kullanılan akımın modüle edilerek akım verimliliğinin yükseltilebildiğini belirtmiştir. Anlık akım verimliliğinin (ICE) %100 mertebesine ulaşabildiğini ifade etmiştir.

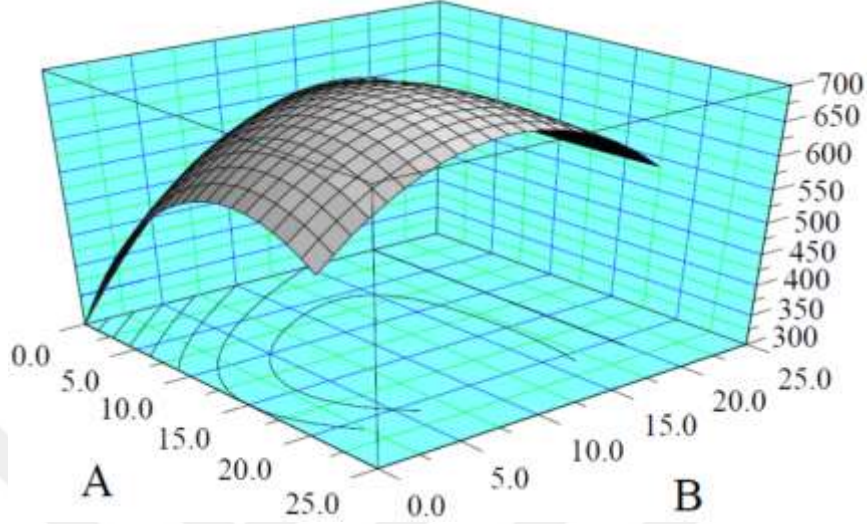
Rodman ve ark. [96] Cr(III) propiyonat oksidasyonu için hidrojen peroksit ile İleri Oksidasyon Prosesi (AOP) ve foto Fenton prosesi kullanmıştır. Çalışmalarda kromu çözünürlüştürerek ayrıştırma hedeflenmiştir. Sadece foto Fenton ile kantitatif Cr(III) yükseltgenmesi sağlanabildiği belirtilmiştir. Propiyonatın mineralizasyonuna değinilmemiştir.

2.3. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap Yüzey Yöntemi (RSM), geliştirme ve optimizasyon için kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşur. Deneyin sonucunu etkileyen önemli parametrelerin belirlenmesi için kullanılır [97].

Yanıt, kantitatif bir sürekli değişkendir (örn. verim, saflık, maliyet). Basit yanıt, *p* faktörlerinin seviyelerinin düzgün fakat bilinmeyen fonksiyonudur (örn. sıcaklık, basınç).

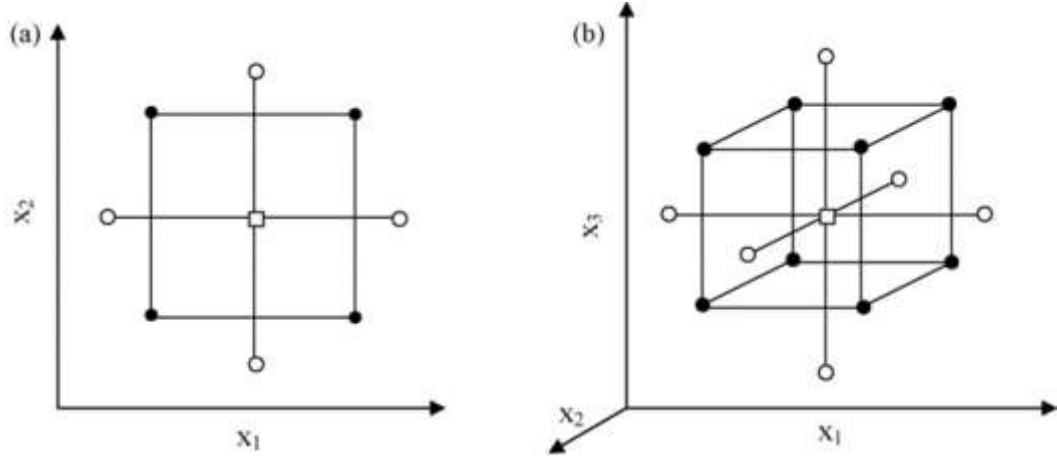
Seviyeler gerçek değerlere sahiptir ve kesin olarak kontrol edilebilir haldedir. Basit yanıt, işlem kombinasyonlarının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, yanıt yüzeyi adlı $p+1$ boyuta sahip bir yüzeydir. Örnek olarak, iki faktör A ve B için bir cevap yüzeyi Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12. İki faktör için hipotetik cevap yüzeyi [98].

Eleme yöntemi veya yapılan ön deneyler sayesinde belirlenen önemli faktörler cevap yüzey yöntemi ile daha detaylı incelenebilir. Bu yöntemlerde sadece kantitatif ve karışık-İlgili faktörler incelenir. Çünkü dikkate alınan yanıtlar faktörlerin bir fonksiyonu olarak modellenir. Bu cevap yüzeyler daha sonra görselleştirilir. Genellikle iki ya da üç parametre ileri incelemeye alınır. Çünkü, daha fazla faktörün incelenmesi hem çok fazla deney gerektirir hem de 3 faktör itibarı ile tüm cevap yüzeyi artık görüntülenemez hal alır ve bu da optimum koşulların belirlenmesini zorlaştırır [99].

Cevap yüzey yöntemi, birinci olarak tam faktöriyel veya parçalı faktöriyel tasarım, ikinci olarak ek bir tasarım (genellikle deneysel noktaların merkezden α uzaklıkta olduğu yıldız tasarımı) ve üçüncü olarak bir merkez nokta içerir. Şekil 2.13 (a ve b) iki ve üç değişkenin optimizasyonu için tam merkezi kompozit tasarımını göstermektedir.



Şekil 2.13. Cevap yüzey tasarımı; (a) iki değişken ($\alpha=1,41$) ve (b) üç değişken ($\alpha=1,68$) optimizasyonu için. (●) faktöriyel tasarım noktaları, (○) aksiyel noktalar, (□) merkezi nokta [100].



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada kromlu ortamda organik kalıntıyı temsil etmesi için ilave edilen ftalik asidin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle mineralizasyonu ve bu esnada krom oksidasyon basamaklarının değişimi incelendi. Kimyasal oksidasyon için farklı oranda Cr(III) ve Cr(VI) içeren ortamda açık atmosferde farklı miktarlarda persülfat ilavesi ardından farklı sıcaklıklarda ve sürelerde oksidasyon uygulanarak ftalik asit mineralizasyonu ve krom oksidasyon basamağını tespit etmeye yönelik çalışmalar yapıldı. Anodik elektrooksidasyon için önce farklı anotlarla persülfat oluşturma potansiyeli incelendi. Bu çalışmalarda uygun bulunan Boron Doplanmış Elmas (BDD) elektrot anot ve 316L çelik katot ile merkezi kompozit tasarıma yönelik ön çalışmalar ve ardından merkezi kompozit tasarımı yapılarak optimum koşullar tespit edildi.

3.1. Kimyasallar

Potasyum Hidrojen Ftalat (KHP, $C_8H_5KO_4$): Merck 104874 KHP ($\geq 99,5$) kullanılmıştır. Sülfürik asit ile asitlendirildiğinde suda %0,5 (a/a) çözünürlüğün sağlanabildiği ve %0,5 üzerinde ilave edildiğinde beyaz renkli çökelek oluştuğu gözlemlendi. Çözünürlüğün sağlanması için kütlece %2 oranında ilave edilip, 60 °C'de 1 saat karıştırma ve sonrasında gerekirse süzme işlemleri yapılarak kullanıldı.

Bazik Krom Sülfat (BCS, $CrOHSO_4$): Yaklaşık kütlece %25 Cr_2O_3 cinsinden krom ve %50 sülfat içeren BCS kullanıldı. Kullanılan stok BCS tozu homojenize edildi ve titrimetrik yöntemlerle krom ve sülfat miktarları tayin edilerek hesaplamalarda bu derişimler kullanıldı.

Sülfürik Asit (H_2SO_4): Merck 100713 sülfürik asit (%95-98) kullanıldı. Analiz yöntemlerinde ve denemelerde asidik ortam sağlamak için kullanıldı. Sülfat iyonundan başka elektrolit istenmeyen durumlarda asit olarak tercih edildi.

Fosforik Asit (H_3PO_4): Merck 1.00563 (%85-85,7) kullanıldı. Toplam krom ve Cr(VI) tayinlerinde titrasyon öncesinde ortam pH'ını ve koşullarını sağlamak için kullanıldı.

Amonyak (NH_3): Merck 1.05422 (%25) amonyak kullanıldı. Spektrofotometrik yöntemle Cr(VI) tayini yönteminde ortamda bulunan Cr(III) iyonunu çöktürmek amacıyla kullanıldı.

Sodyum Bikromat ($Na_2Cr_2O_7$): Kromsan ($>99,0$), Cr(VI) ihtiva eden çözeltilerin hazırlanmasında kullanıldı.

Potasyum Bikromat ($K_2Cr_2O_7$): Merck 102403 $K_2Cr_2O_7$ kullanıldı.

Sodyum Persülfat ($Na_2S_2O_8$): Merck,1.06609.1000 Emsure ($\geq 99,0$) kullanıldı. Spektrofotometrik persülfat tayini yönteminde kalibrasyon standartları hazırlamak amacıyla ve kimyasal oksidasyon denemelerinde tepkimeye giren ajan olarak kullanıldı.

Gümüş Nitrat ($AgNO_3$): Merck 1.01512 Emsure kullanıldı. Toplam krom tayininde Cr(III)'ün Cr(VI)'ya dönüşümünü katalize etmek amacıyla %1'lik (a/h) çözelti halinde kullanıldı.

Demir Sülfat ($FeSO_4$): Merck 1.03965 Emsure (%99,5-102) kullanıldı. Toplam krom ve Cr(VI) tayini yöntemlerinde ortamdaki Cr(VI) indirgemek amacıyla, 0,3 N olarak hazırlanan ve primer potasyum bikromata karşı standardize edilmiş çözelti halinde kullanıldı.

Potasyum İyodür (KI): Merck 1.05043 Emsure (\geq %99,5) kullanıldı. Spektrofotometrik persülfat tayini yönteminde kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat ($NaHCO_3$): Soda Sanayi A.Ş. Besin Tipi (\geq %99,30) kullanıldı. Spektrofotometrik persülfat tayini yönteminde KI ile birlikte hazırlanan çözeltisi kullanıldı.

Sodyum Sülfat (Na_2SO_4): Merck 1.06645 (%99-100,5) kullanıldı. Farklı katotların persülfat üretim potansiyellerinin incelenmesi çalışmalarında sodyum sülfat elektrolit ortamı sağlamak için kullanıldı.

1-5 Difenil Karbazit ($C_{13}H_{14}N_4O$): Merck 1.03091, min. %98 kullanıldı. %0,5'lik difenil karbazit çözeltisi için 0,25 gr difenil karbazit tartılıp 50 ml asetonda çözüldü. Cr(VI) miktarının tayini için kullanıldı.

Amonyum Persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$): Merck 1.01201 Emsure (%98) kullanıldı. Toplam krom miktarı tayininde Cr(III) iyonunu Cr(VI) iyonuna yükseltgemek amacıyla katı halde kullanıldı.

3.2. Cihazlar

3.2.1. Toplam Organik Karbon Cihazı

Toplam organik karbon (TOK) ölçümlerinde Shimadzu marka V CPH model cihaz kullanıldı. Numuneler sıvı enjeksiyona elverişli olmadığı için enjeksiyonlar Katı Numune Besleyici (SSM, Solid Sampling Module) ile entegre olarak sağlandı. Numuneler sentetik olduğundan ve asidik ortamda karbon dioksit akümülayonu beklenmeyeceği için sadece TOK ölçümü yapılması yeterli görüldü.

Potasyum hidrojen ftalat kullanılarak 1-5-10-20 mg aralığında lineer bir kalibrasyon sağlandı. Sentetik numunelerde geri kazanım kontrolü için standart ekleme yapıldı. %90-110 geri kazanım sağlanma koşulu gözetildi. Her numune ölçümü öncesinde kalibrasyon doğrulama için ara standart ölçümü yapılarak %5 hatadan daha fazla sapma olmaması koşulu baz alındı.

3.2.2. UV-VIS Spektrofotometre

Cr(VI) miktarı tayininde Perkin Elmer Lambda 365 UV-VIS spektrofotometresi kullanıldı. 1 cm ışık patikasına sahip kuvars küvetlerde ölçüm yapıldı.

3.2.3. Doğru Akım Kaynağı (Redresör)

Elektrooksidasyon çalışmalarında Mersan marka MR12 model 20V/50A redresör kullanıldı.

3.2.4. Multimetre

Elektrooksidasyon çalışmalarında redresörden sağlanan akım ve potansiyelin doğruluğunu kontrol etmek için Fluke marka multimetre (177 True RMS Multimetre) kullanıldı. Voltaj kontrollerinde redresör hattına paralel, akım kontrollerinde redresör hattına seri bağlandı.

3.2.5. pH ve İletkenlik Ölçer

pH ve iletkenlik ölçümleri WTW Multi 3420 cihazı ile; pH ölçümleri SenTix®980 cam elektrot ve iletkenlik ölçümleri TetraCon®925 elektrodu ile yapıldı.

3.2.6. Elektrotlar

Anot olarak niyobyum metal plaka üzerine yaklaşık 10 mikrometre boron doplanmış elmas kaplı elektrot kullanıldı. BDD aynı zamanda katot olarak da persülfat oluşturma potansiyeli açısından deneye tabi tutuldu. Condias GmbH firmasından temin edilen 1 çift BDD anot/katot 50 cm² kullanım alanı sağlamaktadır. 3 anot 2 katot olarak kombine edilmiş elektrot seti (CONDIACELL® Stack Modell EAOP® Testkit) yaklaşık 200 cm² etki yüzeyi sağlamaktadır. Elektrotlar PVDF vida ve somunlarla birbirine 3mm aralıkla sabitlenmektedir. Elektrot seti Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. 3 adet BDD anot ve 2 adet BDD katottan oluşan elektrot grubu (CONDIACELL® Stack Modell EAOP® Testkit).

BDD elektrot grubunun teknik özellikleri Tablo 3.1’de verildi.

Tablo 3.1. BDD elektrot grubunun teknik özellikleri.

Teknik Bilgiler	
Ortam maksimum sıcaklığı (tavsiye edilen)	60 °C
Maksimum akım	40 A
Maksimum voltaj	48 V
Ortam ile temas eden diğer materyaller	Titanyum, PVDF
Elektrot grubunun spesifikasyonları:	
Anotlar	3 DIACHEM® elektrot
Katotlar	2 DIACHEM® elektrot
Elektrot ebatları	230 x 26 x 2 mm
Elektrot tipi	Plaka elektrot
Anot/katot arası mesafe	3 mm
Aktif anot alanı	≈ 200 cm ²
Ağırlık	0,7 kg
Set içeriği	Kullanım kılavuzu, 2 m kablo (Maksimum 40 A için)

Deneylerde katot olarak kullanılan 316L çelik ve Titanyum Grade-2 elektrotlar atölyede BDD anot ile bire bir aynı ölçülerde imal edildi. İlk kullanım öncesi zımpara ve kimyasal temizlik ile koşullandırıldı ve her deneyden sonra tartım ve yüzey incelemesi ile kontrol sağlandı.

Denemelerde katotlarda yapılan ağırlık takibi sayesinde korozyon (kütle kaybı) olmadığı görüldü. Katot yüzeyi ortalama deney koşullarında (50 mA/cm^2 , 5V) yaklaşık 15 saat kullanımdan sonra gözle görülür şekilde kaplanmaktadır Şekil 3.2’de yüzeyinde depozit oluşmuş BDD katot ve hemen arkasında temiz yüzeyli bir BDD anot görülmektedir:



Şekil 3.2. Yüzeyi krom ve sülfat ile kaplanmış BDD katot ve temiz yüzeyli BDD anot.

BDD katot elektrodun yüzeyinde biriken depozitlerin analizi, Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile donatılmış Taramalı Elektron Mikroskobu’nda (SEM/EDS) yapıldı. SEM/EDS analizinde, depozitlerin kimyasal bileşiminde ortalama $\sim 7,7\% \text{ SO}_3$ ve $\sim 92,3\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ tespit edildi (EDS tayin limiti $\sim 1000 \text{ ppm}$ olup, periyodik cetvelde sodyumdan (Na) uranyuma (U) kadar olan elementler tarandı). SEM/EDS tayin sınırları dahilinde başka bir bileşene rastlanmadı.

Elektrot yüzeylerindeki depozitlerin temizliği için $1:1 \text{ HNO}_3$ (a/h) ile 15 dakika muamele edilmesinin (karıştırıcı veya karıştırma etkisi altında) yeterli olduğu görüldü. BDD katotların art arda temizlenmeleri sonucunda renklerinde açılma olduğu gözlemlendi. Bu nedenle 316L elektrotların katot olarak tercih edilmesi tekrar kullanılabilirlik açısından daha uygun olduğu görüldü.

316L çelik ve Titanyum Gr-2 katotlar, BDD elektrotlar ile aynı kalınlıktaki saclardan imal ettirilmiştir. İnce zımpara ile yüzey temizliği sonrasında deterjan ile yıkama, su ile durulama, nitrik asit ile yıkama ve su ile durulama basamakları uygulanarak yağ ve diğer kirliliklerin giderilmesi sağlandı.

3.3. Deney Düzenekleri

Bu bölümde kimyasal oksidasyon ve elektrooksidasyon deneylerinde kullanılan düzenekler tarif edilmektedir.

3.3.1. Kimyasal Oksidasyon Deney Düzenegi

Kimyasal oksidasyon deney düzenegi Şekil 3.3'te verildi. Tüm denemeler çeker ocak altında yapıldı. 500 mL hacimli çözeltiler 600 mL'lik beherlere alındı. Isıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine konuşturılan sentetik çözelti ile dolu beherler, sıcaklık probu sayesinde 80 °C sıcaklıkta tutuldu. Karıştırıcı olarak 4 cm teflon balık, 500 rpm'de kullanıldı. Hacim kayıplarının fazla olmaması için beherin üzeri saat camı ile kapatıldı.



Şekil 3.3. Kimyasal oksidasyon deney düzenegi.

Denemelerin ilk saatlerinde oluşan yüksek kıvamlı köpük (Şekil 3.4) nedeniyle homojenliğin sağlanmasının mümkün olmayacağı düşünülerek, köpüklü kısım spatül ile ayrıldı.



Şekil 3.4. Sodyum persülfat ile kimyasal oksidasyon denemelerinde oluşan koyu kıvamlı köpük.

3.3.2. Elektrokoksidasyon Deney Düzeneği

Elektrokoksidasyon işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.5'te verildi.



Şekil 3.5. Elektrokoksidasyon deney düzeneği.

Şekil 3.5'te numaralandırılan parçalar aşağıda isimlendirildi.

1. Redresör (20V-50A)
2. Elektrot Grubu (3 BDD Anot / 2 316L katot)
3. Manyetik karıştırıcı
4. Termostatlı sıcaklık ölçer
5. Köpük kırıcı sirkülatör başlığı (G-0 sinterlenmiş cam filtrelili)
6. Peristaltik pompa

Özellikle yüksek akımda çalışırken deneyin başlangıcında çözeltinin köpürmesi sonucunda taşma ve kısa devre riski görüldü. Şekil 3.6'da görülen köpürmeyi gidermek için çözelti peristaltik pompa ile G-0 sinterlenmiş cam filtreden geçirildi. Tüm denemeler çeker ocak altında yapıldı.



Şekil 3.6. Elektrooksidasyon işlemi esnasında karşılaşılan köpürme.

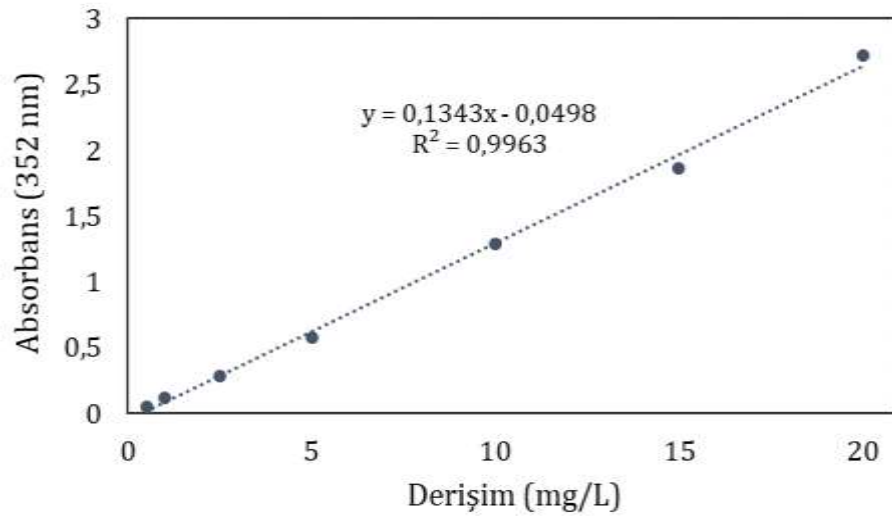
Elektrokimyasal oksidasyon için BDD anot ile farklı akım-potansiyel uygulamaları ve sürelerde işlemler yapıldı. Anot olarak kullanılacak BDD elektroda karşı katot olarak kullanılacak elektrot için BDD, Titanyum Grade-2 ve 316L çelik malzemeler persülfat oluşturma potansiyelleri ve dayanımları yönünden test edildi.

3.4. Analiz Yöntemleri

3.4.1. Spektrofotometrik Persülfat Tayini

Bu çalışmada elektrooksidasyon deneyleri sodyum sülfat elektrolit ortamında yürütülmüştür. Farklı anot/katot çiftlerinin, sülfatın persülfata dönüşüm verimine etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda persülfat miktarının tayini için iyodometrik titrasyon metodundan uyarlanan spektrofotometrik yöntem kullanıldı [101]. 100g Na₂SO₄ 1000mL suda çözülüp H₂SO₄ ile pH-1,8'e ayarlanmış; elde edilen çözeltiler elektrooksidasyona tabi tutulduktan sonra ölçüme alındı.

Kalibrasyon standartları hazırlamak için 0,02 M sodyum persülfat (4760 mg/L'ye karşılık gelen Na₂S₂O₈) stok çözeltisi hazırlandı. 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15 ve 20 mg/L persülfat standartları ile 352 nm'de kalibrasyon hazırlandı. Her bir kalibrasyon standardı ve numune için 50mL balon jodede 5 g KI ve 0,3 g NaHCO₃ bir miktar suda çözülüp, standart ilavesi ardından karıştırıp 50 mL'ye tamamlanarak 15 dakika beklendikten sonra ölçüm alındı. Kalibrasyon sonucunda, 0,5-20 mg/L aralığında Şekil 3.7'de verilen lineer grafik elde edildi.



Şekil 3.7. Spektrofotometrik persülfat tayini kalibrasyon grafiği.

100g Na₂SO₄ 1000 mL suda çözülüp H₂SO₄ ile pH-1,8'e ayarlanarak elde edilen çözeltilerden elektrooksidasyon sırasında çeşitli zamanlarda örnekler alınarak iyodometrik ölçümler yapıldı.

Numune ölçümü yapılırken, devam etmekte olan elektrooksidasyon işleminden 1 mL numune alınıp kabarcıklar giderildikten sonra kalibrasyon dinamik aralığına dahil olacak şekilde

50-400µL porsiyonlar önceden hazırlanan (KI ve NaHCO₃ çözülmüş) balonlara aktarıldı ve aynı şekilde 15 dakika sonra ölçüm yapıldı.

3.4.2. Toplam Krom ve Cr(VI) Tayini Yöntemleri

Cr(III) ve Cr(VI) ihtivası potansiyometrik titrasyon ile tespit edildi. Her iki Cr oksidasyon türünün aynı anda ve yüksek miktarda olması durumunda doğrudan FeSO₄ ile titrasyon sonucunda Cr(VI) ihtivası tayin edildi; yükseltgeme ve yükseltgenin uzaklaştırılması ardından FeSO₄ ile titrasyon sonucunda da toplam Cr ihtivası tespit edildi ve aradaki farktan Cr(III) ihtivası hesaplandı. Cr(VI)'nın eser seviyelerde bulunması durumunda alkali çöktürme ve süzme ile Cr(III)'ün ortamdan uzaklaştırılması sonrasında difenil karbazit ile renklendirme prensibi ile çalışan UV-VIS spektrofotometrik yöntemden faydalanıldı.

Ftalik asit mineralizasyonu toplam organik karbon (TOK) ölçümü ile takip edildi. Her enjeksiyon sonrasında yanma tüpündeki katalisti krom ile kirletmekten kaçınmak için katı numune modülü (SSM) kullanıldı.

Toplam Krom Tayini

Toplam krom tayini için; yaklaşık 1 g numune 0,1 mg hassasiyetle titrasyonun yapılacağı 400 mL behere tartıldı. Üzerine 200 mL su, 10 mL 1:1 H₂SO₄, 5 mL %1'lik AgNO₃ çözeltisi ve 2 g amonyum persülfat ilave edildi. Beherin ağzı saat camı ile kapatılıp kabarcık çıkışı gözlenmeyene kadar kaynatıldı. Saat camı beherin içine yıkanarak beher soğumaya bırakıldı. 10 mL 1:1 H₂SO₄ ve 10 mL H₃PO₄ ilave edildi. 0,3 normal standardize edilmiş demir sülfat ile Metrohm 848 Titrino plus otomatik titratör ile Metrohm 6.0431.100 Pt Titrode elektrodu kullanılarak potansiyometrik titrasyon yapıldı.

Cr(VI) Tayini

Numunede Cr(VI) miktarı yüksek olduğu durumda, kromlu çözelti amonyum persülfat ile yükseltgenmeden, doğrudan 10 mL 1:1 H₂SO₄ ve 10 mL H₃PO₄ ilaveleri sonrasında 0,3 M standardize edilmiş demir sülfat ile titre edildi.

Numunede Cr(VI) miktarı mg/kg mertebelerinde olduğunda, yaklaşık 1 g numune 0,1 mg hassasiyetle 250 mL balona tartıldı, bir miktar su ile çözüldü. Üzerine 3 mL derişik amonyak ilave edilip 250 mL hacme tamamlandı. Kromun çökmesi için 1 saat bekletildi. Mavi bant filtre kâğıdından süzüldü. Elde edilen berrak süzüntüden 30 mL numune 50 mL'lik behere alındı. Kuvvetli manyetik karıştırma altında 3 N H₂SO₄ damla damla eklenerek yaklaşık pH-4'e ayarlandı.

Sonra 0,5 N H₂SO₄ ile pH 1,3-1,5 arasına getirildi. Son olarak 3 mL %0,5'lik difenil karbazit (DFK) eklenerek 15 dakika pembe renk oluşumuna bırakıldı. Pembe renk oluşumu Cr(VI) var olduğunu göstermektedir. Cr(VI) miktarının tayini için UV-VIS spektrofotometrik yöntem uygulandı. DFK ile renklendirilen Cr(VI) 540 nm dalga boyunda, 1 cm ışık patikalı kuvars küvette, 0,02-0,16 mg/L aralığında hazırlanan kalibrasyona karşı ölçüldü.

Kalitatif DFK testi pratik bir uygulamadır. Bu test ile 3 mg/kg Cr(VI) varlığı bulunabilmektedir. %0,5'lik DFK çözeltisinden 1 mL test tüpüne alındı. Üzerine 1 mL 1M H₂SO₄ ilave edildi. Karışım çalkalanarak homojenize edildi. Karışımın üzerine 1-2 damla kromlu numune damlatıldı. Numunede pembe renk oluşumu ppm mertebesinde Cr(VI) olduğunu gösterdi. Renk değiştiren numuneler yukarıda tarif edilen UV-VIS spektrofotometrik yöntem ile Cr(VI) miktarı ölçüldü.

3.4.3. Toplam Organik Karbon (TOK) Miktarı Tayini

Yaklaşık 1 g numune alüminyum oksit küvete tartıldı. Numune sıvı olduğu için sıçramaları önlemek amacıyla üzeri seramik yünü (PN:638-60074) ile kapatıldı. 5-25 mg/kg aralığında kalibrasyon hazırlamak için referans potasyum hidrojen ftalat (Nacalai Tesque 44935-52) kullanıldı. Numuneler kalibrasyon aralığı dahilinde sonuç verecek şekilde ölçüldü. Ftalik asit mineralizasyonu toplam organik karbon (TOK) ölçümü ile takip edildi. Her enjeksiyon sonrasında yanma tüpündeki katalizörü krom ile kirletmekten kaçınmak için katı numune modülü (SSM) kullanıldı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada kromlu ortamda organik kalıntıyı temsil etmesi için ilave edilen ftalik asidin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle mineralizasyonu ve bu esnada krom oksidasyon basamaklarının değişimi incelendi.

Kimyasal oksidasyon için farklı oranda Cr(III) ve Cr(VI) içeren sentetik ftalik asit çözeltisinin mineralizasyonu ve krom oksidasyon basamağını tespit etmek için persülfat derişimi, sıcaklık ve işlem süresinin etkileri incelendi. Anodik oksidasyon çalışmalarında öncelikle farklı anot materyalleri denenerek ortamda bulunan sülfat iyonundan elektrokimyasal persülfat üretim verimleri incelendi. Bu çalışmalarda uygun bulunan Boron Doplanmış Elmas (BDD) elektrot anot ve 316L çelik katot ile anodik oksidasyon ön çalışmaları ve ardından merkezi kompozit tasarımı (CCD) uygulanarak cevap yüzey yöntemi ile optimum koşullar tespit edildi.

4.1. Sodyum Persülfat ile Yapılan Ftalik Asit Mineralizasyonu Çalışmaları

Sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kuvvetli bir oksitleyici olup hem organik bileşiklerin parçalanmasında hem de Cr(III)'ün Cr(VI)'ya dönüşümünde etkili olabilmektedir. Denemelerde tipik bir endüstriyel çözeltiyi temsil eden sentetik çözelti ile çalışıldı. %0 Cr(VI) ihtiva eden 500 mL sentetik çözelti; 100 g Cr(OH)SO₄, 10 g KHP, yaklaşık 9 g 1:1 H₂SO₄ ve 500 mL su karıştırılarak hazırlanan yaklaşık 619 g olan çözeltilerden alındı. %12,5 Cr(VI) ihtiva eden 500 mL sentetik çözelti; 87,5 g Cr(OH)SO₄, 10 g KHP, yaklaşık 9 g 1:1 H₂SO₄, 507 mL su ve 5,49 g Na₂Cr₂O₇ karıştırılarak hazırlanan yaklaşık 619 g olan çözeltilerden alındı. Hazırlanan çözelti 1 saat 60 °C'de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu.

4.1.1. Sabit Sıcaklıkta (80 °C) Persülfat Miktarının Etkisi

Termal etki ile sülfat radikali oluşumu için etkili bir sıcaklık olan 80 °C'de 200 mM, 400 mM, 600 mM ve 800 mM persülfat ilaveleri yapıldı. 500 mL sentetik çözeltinin 200 mM sodyum persülfat ihtiva etmesi için 23,81 g sodyum persülfat ilave edildi. Diğer çözeltilere de katları olacak şekilde sodyum sülfat ilaveleri, 47,63 g, 71,44 g ve 92,25 g olarak yapıldı. 200 mM çözeltilerde az miktarda, diğer çözeltilerde artan miktarda yoğun kıvamlı köpük oluştu. Homojenliğin sağlanması için bu köpük taşma eğilimi gösterince veya periyodik numune alımından önce spatül ile uzaklaştırıldı. Köpürme tüm çözeltilerde sıraya göre artan miktarda 6. saate kadar devam etti. Altı saat sonra köpürme durdu.

Deney başında ve devamında periyodik olarak pH ve iletkenlik ölçümleri yapılarak Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verildi. Başlangıçtaki persülfat ilave edilmemiş oda sıcaklığındaki çözeltilerde

pH-1,90, iletkenlik 46,2 mS/cm ve başlangıçtaki persülfat ilave edilmemiş 80 °C çözeltide ise pH-2,05, iletkenlik 40,5 mS/cm olarak ölçüldü.

Tablo 4.1. Farklı sodyum persülfat derişiminde pH ölçüm sonuçları.

PS (mM)	pH					
	30 dakika	1 saat	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat
200	1,88	1,41	1,38	1,22	1,07	1,02
400	1,78	1,30	1,16	0,93	0,78	0,66
600	1,66	1,13	0,92	0,67	0,50	0,35
800	1,53	0,97	0,74	0,45	0,26	0,15

Tablo 4.2. Farklı sodyum persülfat derişiminde iletkenlik ölçüm sonuçları (mS/cm).

PS (mM)	İletkenlik (mS/cm)					
	30 dakika	1 saat	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat
200	57,2	57,5	58,6	61,7	65,1	67,2
400	68,7	68,7	66,3	72,0	74,6	79,2
600	79,5	78,5	82,7	86,1	91,0	94,5
800	87,3	84,5	90,1	96,2	107,1	105

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de görüldüğü gibi tüm persülfat seviyelerinde pH sürekli düşme eğilimi gösterdi, iletkenlik ise sürekli yükseldi.

Denemeye başlamadan önce 80 °C’ye getirilmiş çözeltiden numune alınarak referans olarak adlandırıldı. Persülfat ilavesi ardından değişen ağırlığa göre hesaplama yaparak “0 dakika*” olarak adlandırıldı. Tablo 4.3’te TOK ölçüm sonuçları Tablo 4.4’te ise toplam krom ölçüm sonuçları verildi.

Tablo 4.3. Düzeltilmemiş TOK ölçüm sonuçları (Referans çözelti %0,68)
Farklı sodyum persülfat miktarı denemeleri.

PS (mM)	TOK (%)						
	0 dakika *	30 dakika	1 saat	2 saat	4saat	6 saat	8 saat
200	0,66	0,65	0,64	0,65	0,68	0,73	0,83
400	0,63	0,64	0,61	0,59	0,57	0,58	0,62
600	0,61	0,60	0,57	0,52	0,49	0,46	0,49
800	0,59	0,57	0,52	0,46	0,38	0,34	0,33

* Eklenen persülfatın ağırlığa etkisinden yola çıkarak hesaplandı. %TOK giderimi hesaplanırken başlangıçtaki TOK miktarı bu sütundaki miktarlardan hesaplandı.

Tablo 4.4. Toplam krom (%CrO₃) ölçüm sonuçları (Referans çözelti %5,49 CrO₃)

PS (mM)	CrO ₃ (%)						
	0 dakika *	30 dakika	1 saat	2 saat	4saat	6 saat	8 saat
200	5,29	5,46	5,59	5,76	6,31	6,97	7,82
400	5,10	5,23	5,38	5,53	5,89	6,40	7,10
600	4,93	5,03	5,19	5,35	5,61	6,11	6,91
800	4,76	4,84	4,96	5,09	5,30	5,69	6,39

* Eklenen persülfatın ağırlığa etkisinden yola çıkarak hesaplandı.

Krom miktarına göre düzeltilmiş TOK ölçüm sonuçları Tablo 4.5'te ve TOK giderim oranları (%) Tablo 4.6'da verildi.

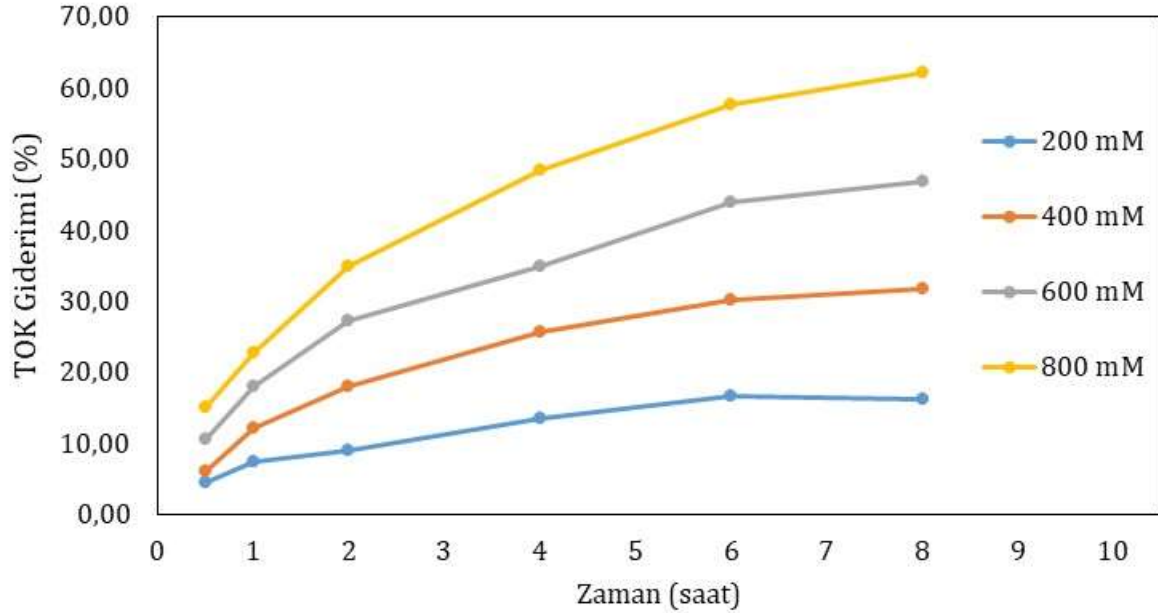
Tablo 4.5. Düzeltilmiş TOK ölçüm sonuçları (Referans çözelti %0,68),
Farklı sodyum persülfat miktarı denemeleri.

PS (mM)	TOK (%)					
	30 dakika	1 saat	2 saat	4saat	6 saat	8 saat
200	0,63	0,61	0,60	0,57	0,55	0,56
400	0,62	0,58	0,54	0,49	0,46	0,45
600	0,59	0,54	0,48	0,43	0,37	0,35
800	0,56	0,51	0,43	0,34	0,28	0,25

Tablo 4.6. Persülfat derişiminin %TOK giderimine etkisi.

PS (mM)	TOK Giderimi (%)					
	30 dakika	1 saat	2 saat	4saat	6 saat	8 saat
200 mM	4,55	7,58	9,09	13,6	16,7	16,2
400 mM	6,06	12,1	18,2	25,8	30,3	31,8
600 mM	10,6	18,2	27,3	34,8	43,9	47,0
800 mM	15,2	22,7	34,8	48,5	57,6	62,1

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi en yüksek persülfat ilavesi durumunda %62 TOK giderimi sağlandı. Şekil 4.1'de %TOK giderimleri grafik halinde verildi.

**Şekil 4.1.** Farklı persülfat miktarı uygulanan denemelerde %TOK giderimi.

Şekil 4.1'deki grafikte görüldüğü gibi deney başlangıcında TOK giderimi daha yüksek bir eğime sahip olup zaman ilerledikçe eğim azaldı. Süre 8 saatten daha uzun olduğunda dahi %100 mertebesinde giderim sağlanamayacağı ön görüldü.

Numunelerde Cr(VI) ölçüleri yapılarak sonuçlar Tablo 4.7'de verildi.

Tablo 4.7. Cr(VI) ölçüm sonuçları (mg/kg Cr(VI)), farklı sodyum persülfat miktarı denemeleri.

PS (mM)	Cr(VI) (mg/kg)					
	30 dakika	1 saat	2 saat	4saat	6 saat	8 saat
200	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
400	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
600	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
800	T.E.	T.E.	T.E.	26	21	14

T.E.: Tespit edilmedi, yöntem tayin sınırı 3 mg/kg.

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi sadece 800mM persülfat ihtiva eden numunede 4, 6 ve 8 saat sonunda mg/kg Cr(VI) düzeyinde yükseltgenme oldu. Diğer numunelerde Cr(VI) oluşumu gözlenmedi.

4.1.2. Sabit Sıcaklık (80 °C) ve Sodyum Persülfat Miktarında (600 mM) Cr(VI)'nın Katalitik Etkisinin İncelenmesi

80 °C ve 600 mM sodyum persülfat miktarında sadece Cr(III) ihtiva eden ve toplam kromun %12,5'i oranında Cr(VI) ihtiva eden çözeltiler karşılaştırılmıştır. Persülfat ilavesi öncesinde 80 °C'deki çözeltiler referans olarak adlandırıldı. Referans çözeltide ve deneyin ilerleyen zamanlarında yapılan pH ve iletkenlik ölçüm sonuçları Tablo 4.8'de ve Tablo 4.9'da verildi.

Tablo 4.8. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin pH ölçüm sonuçları.

Cr(VI) (%)	pH			
	80 °C REF	30 dak	3 saat	6 saat
0	1,78	1,22	0,75	0,50
12,5	1,67	1,50	1,08	0,79

Tablo 4.9. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin iletkenlik ölçüm sonuçları.

Cr(VI) (%)	İletkenlik (mS/cm)			
	80 °C REF	30 dak	3 saat	6 saat
0	42,9	78,0	77,5	90,0
12,5	44,2	77,7	79,0	84,3

Tablo 4.8'de ve Tablo 4.9'da görüldüğü gibi pH sürekli düşme, iletkenlik ise sürekli yükselme eğilimi gösterdi.

%0 Cr(VI) ihtiva eden çözelti 30 dakika itibarı ile köpük oluşturmaya başladı. %12,5 Cr(VI) ihtiva eden çözeltide koyu kıvamlı köpük oluşumu ise 1,5 saat sonra başladı. Oluşan köpükler (Şekil 4.2) homojenlik açısından sorun yaratmaması için numune alım ve pH/iletkenlik ölçümleri öncesinde spatül ile fiziksel olarak ayrıldı.



Şekil 4.2. Sodyum persülfat ile oksidasyon esnasında oluşan yoğun kıvamlı köpük (solda) ve deney sonundaki kalıntılar.

Sodyum persülfat ilavesi öncesinde (referans) ve sodyum persülfat ilavesinden 3 saat ve 6 saat sonra alınan numunelerde yapılan TOK ölçüm sonuçları Tablo 4.10'da verildi.

Tablo 4.10. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin düzeltilmemiş TOK ölçüm sonuçları.

Cr(VI) (%)	TOK (%)			
	Referans	Düzeltilmiş Referans *	3 saat	6 saat
0	0,66	0,59	0,48	0,44
12,5	0,65	0,59	0,46	0,39

* Persülfat ilavesinden sonra ağırlık değişiminden hesaplandı.

Hacimsel değişime bağlı düzeltmeyi yapmak için numunelerde toplam krom (%CrO₃) ölçümleri yapılarak sonuçlar Tablo 4.11'de verildi.

Tablo 4.11. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin toplam krom ölçüm sonuçları (%CrO₃).

Cr(VI) (%)	CrO ₃ (%)			
	Referans *	Düzeltilmiş Referans *	3 saat	6 saat
0	5,47	4,90	5,47	5,93
12,5	5,35	4,80	5,47	6,10

* Persülfat ilavesinden sonra ağırlık değişiminden hesaplandı.

Toplam krom miktarına göre hacimsel düzeltme yapılan TOK yüzdeleri ve referansa göre hesaplanan yüzde TOK giderimleri Tablo 4.12'de verildi.

Tablo 4.12. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin toplam krom miktarına göre düzeltilmiş TOK ölçüm sonuçları ve %TOK giderimi.

Cr(VI) (%)	TOK (%)			TOK Giderimi (%)	
	Referans	3 saat	6 saat	3 saat	6 saat
0	0,59	0,43	0,36	27	38
12,5	0,59	0,40	0,31	31	46

Tablo 4.12'de %12,5 Cr(VI) ilavesinin %TOK giderimine %8 katkısı olduğu görülmektedir. Numunelerde Cr(VI) ölçülerek sonuçlar Tablo 4.13'te verildi.

Tablo 4.13. %0 ve %12,5 Cr(VI) denemesinin Cr(VI) ölçüm sonuçları (%CrO₃).

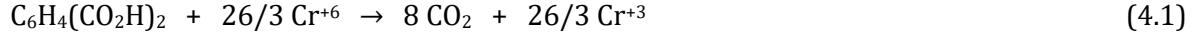
Cr(VI) (%)	CrO ₃ (%)			
	Referans	30 dakika	3 saat	6 saat
0	T.E.*	T.E.	T.E.	T.E.
12,5	0,87	0,30	T.E.	T.E.

* T.E.: Tespit edilmedi, yöntem tayin sınırı 3 mg/kg.

Tablo 4.13'te görüldüğü gibi 30 dakika itibarı ile Cr(VI) miktarı %65 azaldı ve ilerleyen saatlerde alınan numunelerde tespit edilmedi. Cr(VI)'nın tamamen indirgenmesi ve TOK giderimine %8 katkıda bulunması persülfat ortamında Cr(VI)'nın deneyin ilk saatlerinde ftalik asit ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. Cr(VI) ihtiva eden ortamda köpük oluşumunun da persülfatlı ortama göre daha geç başlaması, öncelikli olarak Cr(VI) ve KHP tepkimesinin gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Karbon oksidasyon basamaklarından yola çıkarak [102] ftalik asidin her bir molekülündeki karboksilik aside ait karbonlardan (+3) yük gelerek toplamda (+6) yük ortaya

ç çıkar. Ftalik asidin tamamen mineralize edilmesi durumunda 8 adet CO₂ oluşur ve karbon dioksit ait her bir karbondan (+4) yük gelerek toplamda (+32) yüke karşılık gelir. Bir başka deyişle her bir ftalik asidin mineralize edilmesi ile 32-6=26 elektron, elektron kabul eden oksitleyiciye transfer edilir. Cr(VI)'nın Cr(III)' indirgenmesi tepkimesi, 3 adet elektronun elektron vericiden transferi ile gerçekleşebilir. Ftalik asidin Cr(VI) ile mineralize edilmesi aşağıdaki denklik ile ifade edilebilir:



%12,5 Cr(VI) ihtiva eden çözelti hazırlamak için kullanılan 5,49 g Na₂Cr₂O₇ (261,97 g/mol), 41,91 mmol Cr(VI) bulundurur. 10 g KHP (204,22 g/mol) 48,94 mmol ftalat molekülü ihtiva eder. 41,91 mmol Cr(VI)'nın tamamen Cr(III)'e dönüşmesi için 4,83 mmol ftalik asidin mineralize olması gereklidir. Bu durumda ftalik asidin yaklaşık onda birinin Cr(VI) ile tepkimeye girmesi mümkün olabilir.

Persülfatsız ortamda Cr(VI) ve KHP

Toplam kromun kütlece %12,5'i oranındaki Cr(VI)'nın deney esnasında tamamen indirgenmesinin persülfat ile ilişkilendirmek için persülfat ve Cr(III) ihtiva etmeyen ortamda çalışma yapıldı. Bu çalışmada 500 g su, 5,49 g sodyum bikromat, 10 g KHP ve 9 g 1:1 H₂SO₄ ihtiva eden çözelti (100 g BCS 71,44 g sodyum persülfat eklenmeden) ile 80°C'de deneme yapıldı. 30 dakika, 3. saat ve 6. saat sürelerinde Cr(VI) ve TOK ölçümü için numune alındı. Cr(VI) ve TOK miktarının değişmediği görüldü. Persülfat olmayan ortamda 80°C'de Cr(VI) ve KHP'nin tepkimeye girmedeği teyit edildi.

4.2. Ftalik Asidin Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Mineralizasyonu Çalışmaları

4.2.1. BDD Anoda Karşı Kullanılan Katotların Persülfat Üretim Potansiyeli Yönünden Karşılaştırılması

Bu bölümde BDD anoda karşı persülfat üretim potansiyeli en yüksek olan katodu tespit etmek için asidik ve sodyum sülfat içeren ortamda denemeler yapıldı. İlk aşamada ortalama bir akım yoğunluğunda (50 mA/cm²) 0, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakikalarda numune alımı yaparak denemeler yapıldı. Bu şekilde persülfat üretim potansiyeli yüksek olduğu tespit edilen 316L çelik katot kullanarak sırası ile farklı akım yoğunlukları, ortamdaki Cr(III) ve Cr(VI) miktarı ve sıcaklık

gibi parametrelerin TOK giderimi üzerine etkileri incelendi. Bu ön çalışmaların sonuçları ve yapılan gözlemlerden faydalanılarak Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) çalışmalarına yön verildi.

4.2.1.1. Katot Türlerinin Elektrokimyasal Persülfat Üretimlerinin Kıyaslanması

BDD anot/katot kombinasyonu ile yapılan ön denemelerde, 50 mA/cm² akım yoğunluğunda, BDD anoda karşı sırası ile BDD katot, titanyum grade-2 katot ve 316L çelik katot ile denemeler yapıldı.

Denemelerin her biri toplam 480 dakikalık periyodu kapsamaktadır. 100 g Na₂SO₄, 1000 mL su, pH-1,8 ortamı elde edilene kadar yaklaşık 40 mL H₂SO₄ ile elde edilen çözeltiler elektrooksidasyona tabi tutulurken; 0, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakikalarda numune alındı; aynı zamanda pH, sıcaklık, iletkenlik ve potansiyel değerleri kaydedildi. 50mA/cm² akım yoğunluğunda BDD, Ti Gr-2 ve 316L Çelik katotlarla yapılan deney sonuçları Tablo 4.14, Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verildi:

Tablo 4.14. 3 adet BDD anoda karşı 2 adet BDD katot, 50 mA/cm².

Süre (dak)	pH	İletkenlik (mS)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Persülfat (g/L)
0	1,78	85,2	24,4	5,3	0
30	1,80	78,4	30,0	5,0	6,52
60	1,99	68,0	43,7	4,6	9,84
120	1,28	64,2	52,9	4,4	10,1
240	1,20	61,5	58,6	4,5	10,2
480	1,20	63,9	59,1	4,4	9,97

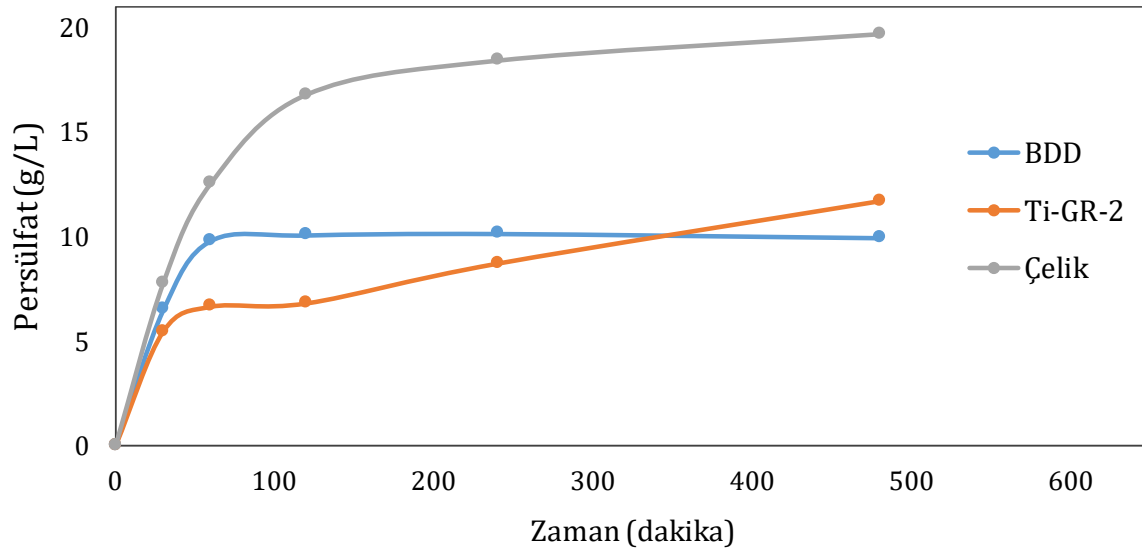
Tablo 4.15. 3 adet BDD anoda karşı 2 adet Ti Gr-2 katot, 50 mA/cm².

Süre (dak)	pH	İletkenlik (mS)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Persülfat (g/L)
0	1,80	83,7	21,0	4,9	0
30	2,22	78,8	30,0	5,2	5,49
60	2,38	77,0	40,0	5,1	6,67
120	2,54	76,9	42,0	5,0	6,83
240	2,80	77,0	56,0	5,0	8,74
480	10,9	79,2	57,0	5,0	11,7

Tablo 4.16. 3 adet BDD anoda karşı 2 adet 316L çelik katot, 50 mA/cm².

Süre (dak)	pH	İletkenlik (mS)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Persülfat (g/L)
0	1,8	85,0	20,7	5,5	0
30	2,15	77,5	30,0	5,1	7,81
60	11,3	75,2	40,0	5,0	12,6
120	11,7	77,0	47,0	4,8	16,8
240	11,6	79,5	50,2	4,7	18,5
480	11,6	85,1	51,0	4,6	19,7

50 mA/cm² akım yoğunluğunda elektrot çiftlerinin persülfat oluşumuna etkisi Şekil 4.3'te grafik halinde verildi.

**Şekil 4.3.** Farklı katotların 50 mA/cm² akım yoğunluğunda persülfat üretim potansiyelleri.

Tablo 4.14, Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Şekil 4.3 incelendiğinde; en yüksek persülfat oluşumu BDD/Çelik elektrot çiftinde elde edildiği görüldü. Persülfat miktarı henüz 60 dakika tamamlandığında diğer elektrotların 480 dakikada ulaştığı miktarın üzerine (12,6 g/L) ve 480 dakika tamamlanana kadar kademeli olarak 20 g/L mertebesine çıktığı görüldü. BDD/BDD elektrot çifti yaklaşık 60 dakikada 10 g/L persülfat mertebesine ulaşmış ve 480 dakika boyunca bu mertebede kaldı. BDD/Ti Gr-2 elektrot çifti ise 480 dakika boyunca kademeli olarak 10 g/L persülfat mertebesine ulaşabildi.

Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da oluşan persülfat miktarının 10 g/L mertebesine ulaşması ve aşması sonrasında pH'nın 11 mertebesine yükseldiği görüldü. pH'nın yükselmesi kromlu ortamda

çökmeye neden olabileceği için bu durum kromlu ortamda yapılan çalışmalarda göz önünde bulundurmaya üzere not edildi.

BDD/BDD elektrot çiftinde iletkenlik ölçümünün düşük sonuçlar verdiği, diğer elektrot çiftlerinde ise benzer mertebede kaldığı gözlemlendi.

4.2.1.2. 316L Çelik Katodun Farklı Akım Yoğunluğunda Persülfat Üretimi

Katotların karşılaştırılması çalışmasında 50 mA/cm² akım yoğunluğunda en yüksek persülfat oluşumu sergileyen 316L çelik katot ile farklı akım yoğunluklarında bir dizi çalışma yapılarak sonuçlar Tablo 4.17, Tablo 4.18 ve Tablo 4.19'da verildi.

Tablo 4.17. 2 adet 316 çelik katoda karşı 3 adet BDD anot grubu, 16 mA/cm².

Süre (dak.)	pH	İletkenlik (mS)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Persülfat (g/L)
0	1,79	86,8	22,9	3,9	0
30	1,87	86,1	24,1	3,8	2,11
60	1,84	84,9	27,1	3,7	3,41
120	1,9	83,4	30,3	3,7	4,4
240	1,95	82,3	34,4	3,7	4,31
480	1,9	81,5	36,4	3,7	4,53

Tablo 4.18. 2 adet 316 çelik katoda karşı 3 adet BDD anot grubu, 50 mA/cm².

Süre (dak.)	pH	İletkenlik (mS)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Persülfat (g/L)
0	1,8	85	20,7	5,5	0
30	2,15	77,5	30	5,1	7,81
60	11,3	75,2	40	5	12,6
120	11,7	77	47	4,8	16,8
240	11,6	79,5	50,2	4,7	18,5
480	11,6	85,1	51	4,6	19,7

Tablo 4.19. 2 adet 316 çelik katoda karşı 3 adet BDD anot grubu, 84 mA/cm².

Süre (dak.)	pH	İletkenlik (mS)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Persülfat (g/L)
0	1,8	83,7	21	5,3	0,0
30	2,25	77,2	42	5,2	10,4
60	3,75	73,4	55,7	5,2	16,7
120	11,3	77,5	66	4,9	18,9
240	11,6	80,2	67,2	4,9	23,9
480	11,3	87,6	69,8	4,9	24,3

Tablo 4.17, Tablo 4.18 ve Tablo 4.19'da görüldüğü gibi; persülfat oluşum miktarı ve sıcaklık parametreleri, akım yoğunluğu ile orantılı olarak artış gösterdi. 16 mA/cm² akım yoğunluğunda pH durağan kaldı, daha yüksek akım yoğunluklarında pH-11 mertebesine yükseldi.

84 mA/cm² Akım uygulandığında çözelti sıcaklığı BDD anot kullanım için tavsiye edilen maksimum sıcaklığın üzerine çıkma eğilimindedir. Ayrıca, çözülden fazla ısınması enerji tüketimi açısından da olumlu görünmemektedir. Bu nedenle deneysel tasarımda uygulanacak maksimum akım 84 mA/cm² mertebesinde seçildi.

4.2.2. Sadece Cr(III) İhtiva Eden Ortamda, BDD ve Çelik Katotların Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi

Sadece Cr(III) ihtiva eden ortamda, katot olarak kullanılan malzemenin BDD veya 316L çelik olması durumunda ftalik asit giderimine ve Cr(VI) oluşumuna etkisini incelemek üzere sentetik çözelti ile çalışma yürütüldü. Sentetik çözelti;

- 200g Cr(OH)SO₄
- 1000 mL su
- 20 g KHP
- pH-1,8 olana kadar 1:1 H₂SO₄ (yaklaşık 14,4 g) kullanarak hazırlandı.

60 °C'de 1 saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra başlangıç TOK miktarı tespit edildi.

Aynı işlem elektrotların tamamı BDD olacak şekilde ve 2 çelik katoda karşı 3 BDD anot grubu ile yapılarak zamana bağlı toplam krom, Cr(VI) ve TOK miktarları ölçüldü.

4.2.2.1. BDD Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi

İki adet BDD katot ve üç adet BDD anot kullanılarak 10 amperde (50 mA/cm^2) 480 dakika süresince yapılan paralel denemelerde takip edilen pH, iletkenlik, sıcaklık ve voltaj ortalama sonuçları Tablo 4.20’de, belirli zamanlarda alınan numunelerin toplam krom, TOK ve Cr(VI) ortalama miktarları Tablo 4.21’de verildi.

Tablo 4.20. BDD anot katot çifti ile Cr(III) ve ftalik asit içeren çözeltide 50 mA/cm^2 de yapılan çalışma.

Zaman (Dakika)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Voltaj (V)
0	2,09	43,3	23,0	4,8
30	2,13	43,5	37,8	4,4
60	2,10	43,0	48,4	4,2
90	2,14	41,4	54,1	4,1
120	2,15	40,8	58,3	4,1
240	2,11	41,3	62,9	4,0
480	1,93	45,0	62,6	4,1

Tablo 4.21. BDD anot katot çifti ile 50 mA/cm^2 de Cr(III) içeren çözeltide kromun yükseltgenmesi ve TOK değişimi.

Zaman (Dakika)	Toplam Cr ($\% \text{Cr}_2\text{O}_3$)	TOK ($\% \text{C}$)	Cr(VI) * ($\% \text{CrO}_3$)
0	4,67	0,96	T.E.*
30	4,63	0,94	T.E.
60	4,60	0,79	T.E.
120	4,69	0,75	T.E.
240	4,79	0,63	T.E.
480	4,85	0,22	0,59

* T.E.: Tespit edilmedi; FeSO_4 ile doğrudan potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edildi.

4.2.2.2. 316L Çelik Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi

2 adet çelik katot ve 3 adet BDD anot kullanılarak 10 amperde (50 mA/cm^2) 480 dakika süresince yapılan denemede takip edilen pH, iletkenlik, sıcaklık ve voltaj Tablo 4.22’de, belirli zamanlarda alınan numunelerin TOK ve Cr(VI) miktarları Tablo 4.23’te verildi.

Tablo 4.22. 2 adet çelik katot 3 adet BDD katot/anot çifti ile Cr(III) ve Ftalik Asit içeren çözeltide 50 mA/cm²de yapılan çalışma.

Zaman (dak.)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Voltaj (V)
0	1,92	44,5	23,0	5,1
30	2,01	42,8	40,9	4,7
60	2,03	42,2	49,7	4,5
90	2,06	41,8	53,6	4,5
120	2,08	41,5	58,4	4,5
240	2,01	40,7	63,8	4,5
480	1,70	48,3	61,8	4,5

Tablo 4.23. 2 adet çelik katot 3 adet BDD katot/anot çifti ile 50 mA/cm²de Cr(III) içeren çözeltide krom yükseltgenmesi ve TOK değişimi.

Zaman (Dakika)	Toplam Cr (%Cr ₂ O ₃)	TOK (%C)	Cr(VI) (%CrO ₃)
0	4,53	0,98	T.E. *
30	4,60	0,94	T.E.
60	4,55	0,90	T.E.
120	4,61	0,84	T.E.
240	4,69	0,61	T.E.
480	4,80	0,14	1,20

* T.E.: Tespit edilmedi; FeSO₄ ile doğrudan potansiyometrik titrasyon yöntemi ile analiz edildi.

Çelik katot kullanımının BDD katoda kıyasla, özellikle 240-480 dakika aralığında;

- Daha fazla Cr(VI) oluşumu ve
- Daha fazla TOK giderimi sağladığı görüldü.

Her iki katot kullanıldığı durumda da TOK giderimi (ftalik asit mineralizasyonu) sağlandıktan sonra Cr(VI) oluşumu gözlenmeye başlandı.

4.2.3. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) İhtiva Eden Ortamda, BDD ve Çelik Katotların Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi

%10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ihtiva eden ortamda (toplam krom miktarı yaklaşık %4,5), katot olarak kullanılan malzemenin çelik veya BDD olması durumunda ftalik asit giderimine ve Cr(VI) miktarına etkisini incelemek üzere sentetik çözelti ile çalışma yürütüldü.

4.2.3.1. BDD Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi

Sentetik çözelti;

- 180 g Cr(OH)SO₄
- 1000 mL su
- 20 g KHP
- pH-1,8 olana kadar 1:1 H₂SO₄ (yaklaşık 18,4 g) kullanarak hazırlandı.
- 14,535 g %46,33'lük CrO₃ (Na₂Cr₂O₇ çözeltisi)

60 °C'de 1 saat karıştırılan çözelti, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra başlangıç TOK miktarı tayin edildi.

Zamana bağlı Cr(VI) ve TOK miktarları ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.24 ve Tablo 4.25'te verildi.

Tablo 4.24. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Voltaj (V)
0	2,02	45,65	23,85	5,00
30	2,11	43,20	39,20	4,95
60	2,22	41,10	49,85	4,75
90	2,27	40,00	57,40	4,65
120	2,24	39,25	61,25	4,55
240	2,10	39,70	65,80	4,55
480	1,28	60,55	63,80	4,55

Tablo 4.25. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları.

Zaman (Dakika)	Toplam Cr (%Cr ₂ O ₃)	TOK (%C)	Cr(VI) (%CrO ₃)
0	4,19	0,87	0,59
30	4,07	0,85	0,34
60	4,09	0,76	0,27
120	4,11	0,70	0,12
240	4,27	0,46	0,21
480	4,59	0,07	1,83

4.2.3.2. Çelik Katot Kullanımının Ftalik Asit Giderimi ve Cr(VI) Oluşumuna Etkisi

Hazırlanan sentetik çözeltiye 2 adet çelik katot 3 adet BDD anot elektrot grubu ile elektrooksidasyon yapılarak zamana bağlı Cr(VI) ve TOK miktarları ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.26 ve Tablo 4.27'de verildi:

Tablo 4.26. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ihtiva eden ortamda 2 adet çelik katot 3 adet BDD anot elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları.

Zaman (Dakika)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Voltaj (V)
0	2,01	45,80	23,25	4,85
30	2,09	43,20	37,90	4,70
60	2,22	41,60	48,65	4,50
90	2,34	39,95	57,40	4,40
120	2,32	38,90	61,55	4,40
240	2,24	40,20	64,85	4,35
480	1,39	64,00	61,95	4,25

Tablo 4.27. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ihtiva eden ortamda 2 adet çelik katot 3 adet BDD anot elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	Toplam Cr (%Cr ₂ O ₃)	TOK (%C)	Cr(VI) (%CrO ₃)
0	4,06	0,92	0,50
30	4,08	0,85	0,34
60	4,08	0,78	0,24
120	4,13	0,65	0,12
240	4,24	0,44	0,25
480	4,58	0,06	1,90

%10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ihtiva eden ortamda, BDD veya çelik katot kullanımının TOK giderimi ve Cr(VI) dönüşümü açısından birbirine benzer olduğu görüldü. BDD katot kullanımında aynı akım yoğunluğunda gerilimin (voltajın) daha yüksek olması, çelik katot tercih edilmesinin daha uygun olabileceğine işaret etmektedir.

4.2.4. Çelik Katot/BDD Anot Elektrot Grubunun %5 Cr(VI) ve %20 Cr(VI) İhtiva Eden Ortamda Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi

Daha yüksek persülfat oluşumu sağlaması, sadece Cr(III) ihtiva eden ortamda Cr(VI) ihtiva eden ortamda BDD katot ile benzer performans ve TOK giderimi sergilemesi yanı sıra, kolay temin edilebilen ve çalışma ortamında dayanıklılık ve temizlik kolaylığı sergilediği için bundan sonraki çalışmaların tamamında çelik katot tercih edildi.

Cr(VI) miktarının etkisinin ön incelemesini yapmak amacıyla %5 Cr(VI) ve %20 Cr(VI) ihtiva eden (toplam Cr₂O₃ yaklaşık %4,5) ortamlarda, 50 mA/cm²de, 480 dakika süreli denemeler yapıldı.

4.2.4.1. %5 Cr(VI) ve %95 Cr(III) Ortamında (%4,5 Toplam Cr₂O₃), Çelik Katot/BDD Anot Elektrot Grubunun Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi

%5 Cr(VI) ortamında yapılan deneyin sonuçları Tablo 4.28 ve Tablo 4.29'da verildi.

Tablo 4.28. %5 Cr(VI) ve %95 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr₂O₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Voltaj (V)
0	1,99	45,9	25,2	4,5
30	2,12	43,1	40,8	4,3
60	2,18	42,1	49,8	4,2
90	2,20	40,8	56,0	4,2
120	2,20	40,6	59,7	4,2
240	2,24	41,3	64,8	4,1
480	1,46	57,5	63,5	4,1

Tablo 4.29. %5 Cr(VI) ve %95 Cr(III) ortamında (yaklaşık %4,5 toplam Cr₂O₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	Toplam Cr (%Cr ₂ O ₃)	TOK (%C)	Cr(VI) (%CrO ₃)
0	4,24	0,93	0,23
30	4,24	0,87	0,06
60	4,22	0,82	T.E. *
120	4,24	0,70	T.E.
240	4,38	0,48	T.E.
480	4,70	0,11	1,53

* T.E.: Tespit edilmedi.

Tablo 4.29'da görüldüğü gibi Cr(VI) deneyin ilk dakikaları itibarı ile indirgenmeye başladı ve 30 dakikadan sonra bütünüyle indirgendi. TOK (%C) minimum seviyelere yaklaştığında ise başlangıçta bulun Cr(VI) miktarından daha fazla yeniden oluştu. Bu veriler persülfatlı ortamda öncelikli olarak Cr(VI) ile KHP tepkimesinin gerçekleştiğini, ardından persülfat ile KHP tepkimesinin baskın olduğunu ve son olarak ortamda yükseltgenecek organik bileşik kalmadığında persülfatın Cr(III)'ü oksitlediğini gösterdi.

4.2.4.2. %20 Cr(VI) İhtiva Eden Ortamda(%4,5 Toplam Cr₂O₃), Çelik Katot/BDD Anot Elektrot Grubunun Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi

%20 Cr(VI) ortamında yapılan deneyin sonuçları Tablo 4.30 ve Tablo 4.31'de verildi.

Tablo 4.30. %20 Cr(VI) ve %80 Cr(III) ortamında (%4,5 Toplam Cr₂O₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Voltaj (V)
0	1,92	48,6	27,3	4,5
30	2,07	44,6	41,8	4,4
60	2,23	42,4	53,0	4,2
90	2,23	41,1	58,7	4,2
120	2,31	40,4	62,3	4,2
240	2,25	41,2	65,2	4,2
360	1,87	48,3	64,1	4,1
480	1,48	60,3	63,3	4,1

Tablo 4.31. %20 Cr(VI) ve %80 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr₂O₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot çifti ile 50 mA/cm²de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	Toplam Cr (%Cr ₂ O ₃)	TOK (%C)	Cr(VI) * (%CrO ₃)
0	4,21	0,95	1,01
30	4,23	0,91	0,73
60	4,20	0,84	0,53
120	4,23	0,55	0,38
240	4,38	0,51	0,46
360	4,56	0,31	1,32
480	4,73	0,12	2,30

%20 Cr(VI) ortamında, %5 Cr(VI) ortamında olduğu gibi, yine deneyin ilk dakikaları itibarı ile Cr(VI) ile KHP tepkimesi gerçekleşti. Ancak Cr(VI) tamamen indirgenmeden persülfat ve KHP tepkimesi gerçekleşti. Organik bileşiklerin azaldığı 240 dakika itibarı ile Cr(III) yeniden yükseltgenmeye başladı ve 360 dakikadan sonra başlangıçtaki seviyenin üzerine çıktı.

4.2.5. Sıcaklığın ve Cr(VI) ile Bekletilmenin Ftalik Asit Giderimine ve Cr(VI) Miktarına Etkisi

%10 Cr(VI) %90 Cr₂O₃ ihtiva eden ortamda sıcaklığın ve Cr(VI) ile tipik maksimum deney sıcaklığı olan 65 °C'de bekletilmenin Çelik Katot/BDD Anot elektrot grubunun ftalik asit giderimine ve Cr(VI) miktarına etkisi incelendi. Hazırlanan çözeltinin 1L'lik kısmı 65 °C'ye getirilip elektrooksidasyona tabi tutuldu. Bu çözeltiden ayrılan 100 mL'lik bir kısım ise 65°C'de bekletildi. Sıcak ortamda bekletilen numune referans numune olarak değerlendirildi. Deney sonuçları Tablo 4.32 ve Tablo 4.33'te verildi.

Tablo 4.32. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr₂O₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot grubu ile 50 mA/cm²'de 65 °C'de yapılan çalışma; pH, iletkenlik, sıcaklık, voltaj ve akım ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Voltaj (V)
0	2,06	43,5	67,0	4,4
30	2,15	40,5	66,7	4,3
60	2,13	40,0	66,6	4,3
90	2,22	40,3	66,2	4,3
120	2,18	40,7	65,8	4,3
240	2,20	41,1	65,8	4,3
360	1,55	48,8	65,4	4,3
480	1,46	55,6	65,3	4,3

Tablo 4.33. %10 Cr(VI) ve %90 Cr(III) ortamında (%4,5 toplam Cr₂O₃) 2 adet çelik katot 3 adet BDD elektrot çifti ile 50 mA/cm²'de 65 °C'de yapılan çalışma; toplam Cr, TOK ve Cr(VI) ölçüm sonuçları.

Zaman (dak.)	Toplam Cr (%Cr ₂ O ₃)	TOK (%C)	Cr(VI) (%CrO ₃)
0	4,33	0,97	0,53
30	4,21	0,87	0,29
60	4,21	0,90	0,16
120	4,27	0,75	0,06
240	4,34	0,50	0,11
360	4,50	0,21	1,13
480	4,61	0,10	1,60

Tablo 4.33'te görülüyor ki 480 dakika sonunda ölçüm sınırı olan (%0,1) mertebesine kadar mineralizasyon sağlanabilmiştir. Deneysel tasarım yapılırken 50 mA/cm²'nin ortalama bir akım yoğunluğu olarak alınmasına, daha yüksek akım yoğunlukları ile 480 dakikadan daha az sürede mineralizasyon sağlanabileceği düşüncesi ile 480 dakikanın aşılmayacağı sürelerde çalışılmasına karar verildi.

4.3. Elektrooksidasyon ile Ftalik Asit Giderimi için Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) Yapılması

Bu bölümde BDD anot ve 316L çelik katot ile asidik kromlu ortamda ftalik asit mineralizasyonu için merkezi kompozit tasarımı çalışmaları anlatılmaktadır.

Bir birinden bağımsız 3 değişkenin (akım yoğunluğu, %Cr(VI) ve zaman) potasyum hidrojen ftalatın (KHP) mineralizasyonu için optimum seviyeleri, Design Expert 11 programında merkezi kompozit tasarım ile (CCD) 5 seviyeli olarak (- α , -1, 0, +1, + α) çalışıldı.

Akım yoğunluğunun (x_1) 60-80 mA/cm², Cr(VI) yüzdesinin(x_2) %5-20 ve zamanın (x_3) 120-360 dakika olduğu aralığı kapsayacak şekilde bir merkezi kompozit tasarımı uygulandı. Deneysel tasarımda uygulanan parametrelerin seviyeleri ve bu koşullarda elde edilen TOK giderim yüzdeleri Tablo 4.34'te verildi.

Tablo 4.34. Merkezi kompozit tasarım seviyeleri ve KHP elektrooksidasyonu sonuçları.

Deney	Parametreler			Cevap
	J (mA/cm ²)	Cr(VI) (%)	Zaman (dak.)	TOK Giderimi (%)
1	80	20	360	92,0
2	70	12,5	240	61,2
3	60	5	360	78,2
4	86,8	12,5	240	75,5
5	70	25,1	240	61,7
6	70	12,5	240	62,6
7	70	12,5	240	61,7
8	80	5	120	30,5
9	53,2	12,5	240	46,3
10	70	12,5	240	61,5
11	60	20	360	81,1
12	70	12,5	441,8	94,4
13	60	20	120	30,2
14	80	20	120	39,1
15	70	12,5	240	67,4
16	70	0	240	41,9
17	70	12,5	38,2	8,9
18	70	12,5	240	68,7
19	60	5	120	20,4
20	80	5	360	91,9

Modelin ANOVA sonuçları Tablo 4.35'te verildi. Sonuçlar incelendiğinde, model F değerinin tablo F değerinden [$F_{0.05,df(n)-(df+1)}$] yüksek olduğu ve çok düşük bir P değerine (<0,0001) sahip olduğu gözlemlendi. Düşük bir P değeri (Prob > F) terimlerin modele önemli etkisi olduğuna işaret etmektedir.

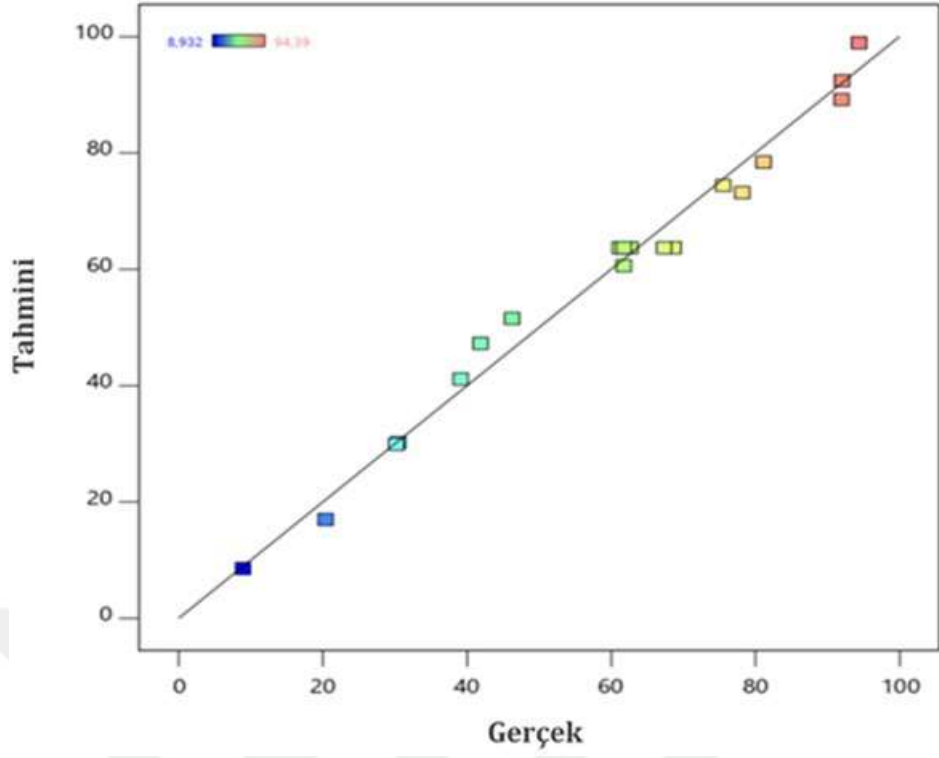
Tablo 4.35. Tasarlanan kuadratik modelin validasyonu için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	11060	9	1229	64,64	0,0001
x_1 : J	632	1	632	33,24	0,0002
x_2 : %Cr(VI)	222	1	222	11,68	0,0066
x_3 : zaman	9851	1	9851	518,12	0,0001
x_1x_2	2,07	1	2,07	0,1090	0,7481
x_1x_3	3,90	1	3,90	0,2054	0,6601
x_2x_3	29,59	1	29,59	1,56	0,2406
x_1^2	0,9491	1	0,9491	0,0499	0,8277
x_2^2	174	1	174	9,13	0,0129
x_3^2	179	1	179	9,40	0,0119
Artık	190	10	19,01		
Uyum Eksikliği	136	5	27,23	2,52	0,1663
Saf Hata	53,95	5	10,79		
Korelasyon Toplamı	11251	19			

DeneySEL veriler ikinci derece polinom bir model sağlamıştır (Eşitlik 4.2).

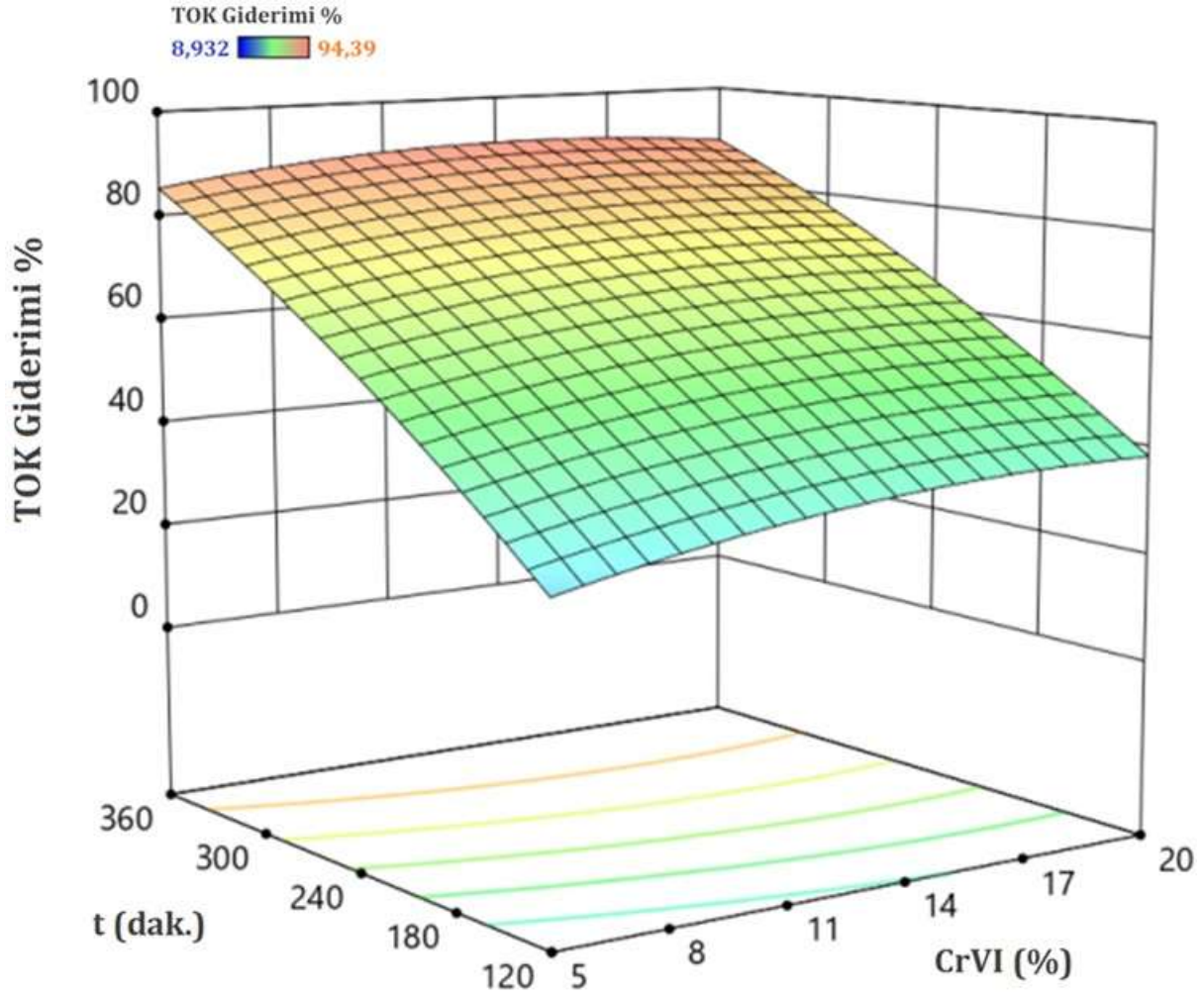
$$TOK \text{ Giderimi } \% = +63,72 + 6,80 X_1 + 4,04X_2 + 26,86X_3 - 0,5089X_1X_2 + 0,6986X_1X_3 - 1,92X_2X_3 - 0,2566X_1^2 - 3,5X_2^2 - 3,52X_3^2 \quad (4.2)$$

Bu çalışmada elde edilen verilere göre parametrelerin önemli etkide bulunma sırası; zaman > akım yoğunluğu > %Cr(VI) şeklindedir. Modelin uyumluluğun kalitesi korelasyon katsayısı (R^2) olarak bulunan 0,9831 ile ifade edilmektedir. DeneySEL veriler ile tahmin edilen yanıtların uyumluluğu (Şekil 4.4), korelasyon katsayısı ile kontrol edildi.



Şekil 4.4. Yanıt cevaplara karşı deneysel sonuçların çizimi.

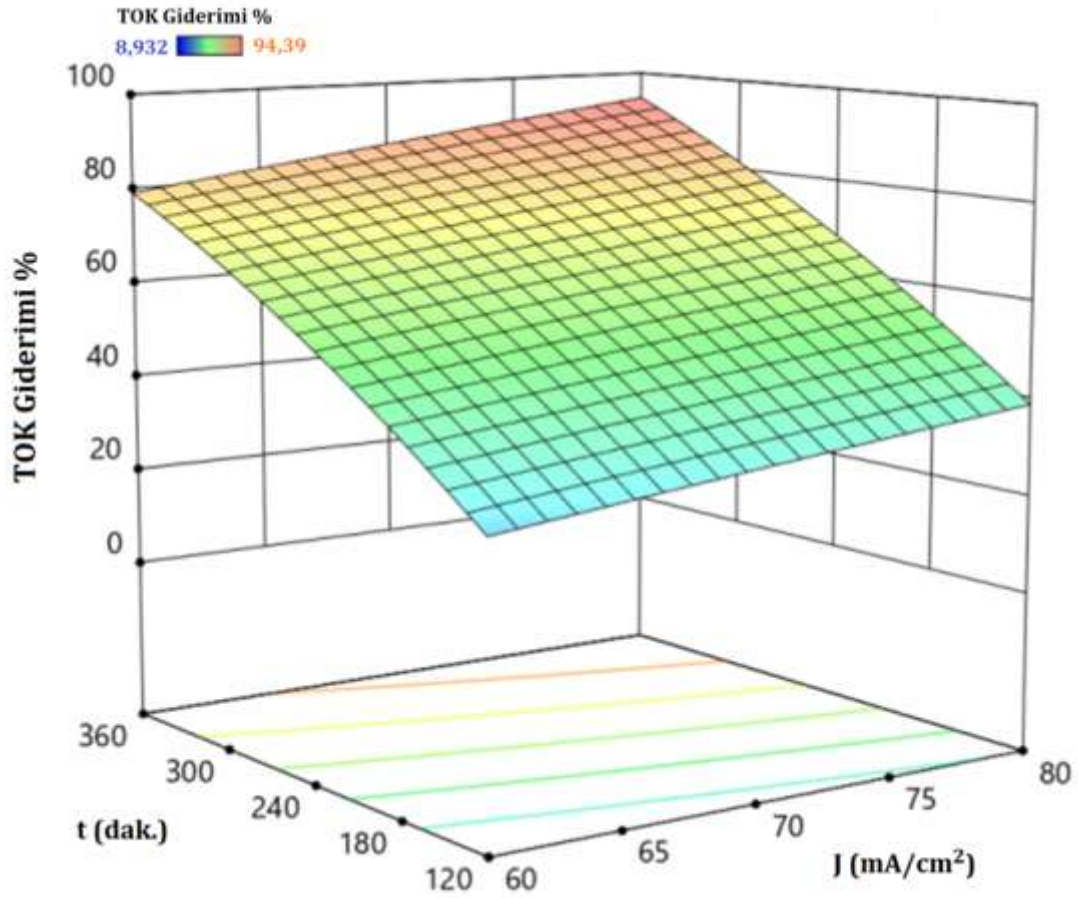
Akım yoğunluğu parametresini sabit tutarak, zaman ve başlangıçtaki %Cr(VI) parametrelerinin KHP mineralizasyonuna birleşik etkisi Şekil 4.5'te verildi.



Şekil 4.5. Zaman ve %Cr(VI) parametrelerinin ($J: 75\text{mA}/\text{cm}^2$) önemli etkileşimlerinin etkisini gösteren üç boyutlu yanıt cevap çizimi.

Şekil 4.5'te görülüyor ki, elektroliz süresi önemli bir parametredir ve %90 mineralizasyon sağlamak için 360 dakika (6 saat) elektroliz süresi gerekmektedir. Fakat çözeltinin başlangıçtaki TOK mertebesi çok yüksek olduğu için (9400 mg/L) bu kadar zaman makul kabul edilebilir görüldü. Ortamdaki %Cr(VI) miktarının etkisine bakıldığında, %12,5 miktarındaki Cr(VI)'nın mineralizasyonu katalize ettiği söylenebilir.

Sabit Cr(VI) miktarında (%Cr(VI): 12,5) zaman ve akım yoğunluğu parametrelerinin KHP mineralizasyon verimliliğine etkisi Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Zaman ve akım yoğunluğu parametrelerinin (%Cr(VI): 12,5) önemli etkileşimlerinin etkisini gösteren üç boyutlu yanıt cevap çizimi.

Şekil 4.6'da görülüyor ki, akım yoğunluğunun yüksek olması verimli bir mineralizasyon için önemli ölçüde etkilidir; ancak 80 mA/cm² üzerindeki akım yoğunluğunun aşırı ısınmaya neden olduğu için tercih edilmemesi gerektiği söylenebilir.

Her bir değişken için deneyde tatbik edilen aralık dahilinde ve kabul edilebilir TOK giderim yüzdesini %90 alarak; optimum parametre seviyeleri akım yoğunluğu 70 mA/cm² Cr(VI) %12,5 ve zaman 377 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 1,00 talep (desirability) değeri ile %89,79 mineralizasyon verimliliği sağlanabilmektedir.

4.4. Elektrokisidasyon Enerji Maliyeti

Muamele edilen çözelti hacmine göre (kWh m⁻³), ftalik asit kütesine göre (kWh(kg ftalik asit)⁻¹) ve parçalanmış TOK miktarına göre (kWh(kg TOK)⁻¹) enerji maliyetleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır [75].

$$\text{Enerji maliyeti (kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{IVt}{V_s} \quad (4.3)$$

$$= \frac{1444,5V6,28sa}{1,0dm^3} = 395,6 \text{ kWh m}^{-3}$$

$$\text{Enerji maliyeti (kWh(kg ftalik asit)}^{-1}\text{)} = \frac{IVt}{\Delta m_{ftalikasit}} \quad (4.4)$$

$$= \frac{1444,5V6,28sa}{20g} = 19,78 \text{ kWh(kg ftalik asit)}^{-1}$$

$$\text{Enerji maliyeti (kWh(kg TOK)}^{-1}\text{)} = \frac{IVt}{(\Delta TOK)V_s} \quad (4.5)$$

$$= \frac{1444,5V6,28sa}{0,85g / dm^3 \times 1,0dm^3} = 465,5 \text{ kWh(kg TOK)}^{-1}$$

Organik kirlilik giderilip kromlu bir çözelti geri kazanıldığında, her 1 kg ftalik asit için 10 kg Cr(OH)SO₄ geri kazanıldığı için, Eşitlik 4.4'den 1 ton Cr(OH)SO₄ için 1978 kWh enerji maliyeti hesaplandı. Enerji maliyetleri yanı sıra başta elektrotların ömrü olmak üzere işletme maliyetleri de göz önünde bulundurulursa, elektrooksidasyon yönteminin sadece katma değerli ürün (örneğin 1000 USD/ton ve üzeri) elde edilmesi için kullanılmasının ekonomik olarak avantajlı olabileceği sonucuna varıldı.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, kromlu ve kuvvetli asidik ortamda bulunan refrakter organik kirliliğin mineralizasyonu için persülfat ile yaş oksidasyon ve elektrokimyasal anodik oksidasyon metotları kullanımı incelendi. Organik kalıntıyı temsilen ftalik asit (başlangıçta potasyum hidrojen ftalat (KHP) formundadır) seçilmiştir. Cr(III), sülfat, sülfürik asit, ftalik asit ve Cr(VI) ihtiva eden sentetik çözelti; kuvvetli asidik ve yüksek miktarda krom ihtiva eden atık akımı teşkil etmektedir.

Kimyasal Oksidasyon

Ftalik asidin sodyum persülfat ile yaş oksidasyonunda; persülfat miktarının, deney süresinin ve son olarak Cr(VI) varlığının etkisi incelendi. Sadece Cr(III) ihtiva eden ortamda ve toplam kromun kütlece %12,5'inin Cr(VI) olduğu seviyede 80 °C'de, 200-800 mM aralığındaki miktarlarda sodyum persülfat 8 saat boyunca uygulandı.

- Her seviyede zamanla pH'nın düştüğü, iletkenliğin ise yükseldiği gözlemlendi.
- En yüksek TOK giderimi 80 °C'de 800 mM sodyum persülfat ilavesi uygulamasının sonunda %62,1 olarak gerçekleşti.
- Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi ise sadece 800 mM persülfat uygulanması esnasında ppm seviyesinde gerçekleşti.
- 600 mM persülfat ortamında Cr(VI) ilavesi TOK giderimine artırdı.
- Toplam kromun kütlece %12,5'inin Cr(VI) olduğu seviyede Cr(VI)'nın tamamını indirgendii.
- Persülfat olmayan ortamda %12,5 oranındaki Cr(VI)'nın 80 °C'de Cr(VI) ve KHP'nin tepkimeye girmediği görüldü.
- Kimyasal oksidasyon denemelerin sonucunda; düşük oksidasyon verimi, aşırı miktarda sodyum persülfata ihtiyaç duyulması ve deney esnasındaki fiziksel zorluklar (homojen olmayan köpük oluşması) nedeniyle asidik kromlu ortamda ftalik asidin giderilmesi için sodyum persülfat ile yaş oksidasyon ümit verici bir teknik olarak görülmedi.

Persülfat ile yaş oksidasyon için ileri çalışma olarak,

- Düşük miktarda (100-200 mM) persülfat ortamında daha yüksek Cr(VI) ilavesi yapılarak ftalik asit mineralizasyonunda persülfatın katalitik etkisi konusunda denemeler yapılabilir. Bu sayede mineralizasyon doğrudan Cr(VI) ile yapılacağı için nihai krom çözeltisinde kontaminasyon sorunu da beklenmez.

Elektrooksidasyon

Asidik kromlu ortamda BDD anot ve 316L çelik katot çifti ile ftalik asidin anodik oksidasyonu konusunda, katot tipinin etkisi, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve Cr(VI) varlığı parametreleri incelenmiştir. 316L çelik, Titanyum Gr-2 ve BDD elektrotların katot olarak kullanımı asidik sodyum sülfat ortamında persülfat üretim kapasiteleri açısından incelenmiştir. Yüksek mertebede asidik olan ortamda sentetik çözeltide bulunan sülfat iyonlarının persülfat ve sülfat radikaline dönüştürülerek organik bileşikleri parçalaması hedeflenmiştir. BDD elektrot katot olarak kullanıldığında yüzeyine kaplanan krom sülfat türevi bileşiklerin asitle sıyrılması sonrasında yüzey aşınması yaşanmıştır. Asidik ortamda dayanıklılığı nedeniyle değerlendirmeye alınan Ti Gr-2 katodun persülfat üretim potansiyeli çeliğe kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu nedenle, elektroliz deneyleri sonunda;

- 316L paslanmaz çelik katot; yüksek persülfat üretme özelliği, fiyat ve kullanım kolaylığı açısından tercih edilmiştir.
- Elektrot seçiminden sonra akım yoğunluğu, Cr(VI) miktarı ve elektroliz süresi parametrelerinin KHP mineralizasyonuna etkisi cevap yüzey metodu ve merkezi kompozit tasarımı ile modellenmiştir.
- Optimum parametreler akım yoğunluğu 70 mA/cm², Cr(VI) oranı kütlece %12,5 ve zaman 377 dak. olarak tespit edilmiş ve bu noktada 1,00 istenilebilirlik değeri ile %89,79 mineralizasyon verimi sağlanabilmiştir.
- BDD yüzeyinde gerçekleşen elektroliz ve/veya krom metali ile kataliz işlemleri sayesinde oluşturulan sülfat radikallerinin KHP bileşimini etkili bir şekilde mineralize edebildiği görüldü.
- İncelenen sentetik çözeltideki ftalik asidin mineralize edilerek 1 ton Cr(OH)SO₄ geri kazanımı için 1978 kWh enerji maliyeti hesaplandı.

Elektrooksidasyon kapsamında ileri çalışma olarak;

- Daha yüksek akım yoğunluklarında, soğutuculu bir reaktörde denemeler yapılabilir.
- Redresör olarak sabit akım yoğunluğu sağlayabilen bir redresör kullanılması, uzun süreli çalışmaların takibini kolaylaştıracaktır.
- Çok pahalı bir malzeme olan BDD elektrotların ömrünü tespit için, tercihen pilot ölçekte, bir çalışma elektrodun performansı ve kullanım ömrü incelenmelidir. Çok sayıda yapılacak çalışmalarda elektroda bağlı işletme maliyeti tespit edilebilir.

- Gaz kromatografi veya sıvı kromatografi teknikleri ile ara ölçümler yapılarak tepkimelerin mekanizmasının incelenmesi diğer oksidasyon teknikleri ile sinerjik bir çalışma planlanması konusunda faydalı olabilir.



KAYNAKLAR

- [1]. Rakhunde, R., Deshpande, L. ve Juneja, H.D. (2012). Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (7), 776-810.
- [2]. Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N.K., Dumat, C. ve Rashid, M.I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*, 178, 513-533.
- [3] University of Connecticut (2016). 09.12.2016 tarihinde [http://www.engr.uconn.edu/~baholmen/docs/ENVE290W/National%20Chromium%20Files%20From%20Luke/Cr\(VI\)%20Handb20Handbook/L1608_C02.pdf](http://www.engr.uconn.edu/~baholmen/docs/ENVE290W/National%20Chromium%20Files%20From%20Luke/Cr(VI)%20Handb20Handbook/L1608_C02.pdf) adresinden erişildi.
- [4]. Averbukh, T.D. ve Pavlov, P.G. (1973). *Krom Bileşikleri Teknolojisi*, İkinci Baskı, (A. R. Mart Çev.) Leningrad: Himiya Yayınevi.
- [5]. Glauser, J. (2012). *CEH Marketing Research Report Inorganic Chromium Compounds*. U.S.A.: IHS.
- [6]. Beukes, J.P., Preez, S.P., Zyl, P.G., Paktunc, D., Fabritius, T., Paatalo, M. ve Cramer, M. (2017). Review of Cr(VI) environmental practices in the chromite mining and smelting industry – relevance to development of the Ring of Fire, Canada. *Journal of Cleaner Production*, 165, 874-889.
- [7]. Freese, K., Miller, R., Cutright, T.J. ve Senko, J. (2014). Review of Chromite Ore Processing Residue (COPR): Past Practices, Environmental Impact and Potential Remediation Methods. *Current Environmental Engineering*, 1, 82-90.
- [8]. Bedemo, A., Chandravanshi, B.S. ve Zewge, F. (2016). Removal of trivalent chromium from aqueous solution using aluminum oxide hydroxide. *SpringerPlus*, 5 (1288), 1-11.
- [9]. Peakall, D. (1975). Phthalate esters: occurrence and biological effects. *Residue Rev.*, 54, 1-41.
- [10]. Gian, C., Atlas E., Powers M.Jr. ve Leonard J. (1984). Phthalates ester. In: Anthropogenic Chemicals. *Berlin: Springer-Verlag*, 67-142.
- [11]. Yuan, S., Liu, C., Liao, C. ve Chang, B. (2002). Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere*, 49, 1295-1299.
- [12]. Fromme, H., Küchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J. ve Wenzel, A. (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Res.*, 36, 1429-1438.
- [13]. Staples, C., Peterson, D., Parkerton, T. ve Adams, W. (1997). The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, 35, 667-749.
- [14]. Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M. ve Sumpter, J. (1995). A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticisers, are weakly estrogenic. *Environmental Health Perspectives*, 103, 582-587.
- [15]. Onwudili, J. ve Williams, P. (2007). Hydrothermal oxidation of di-n-butylphthalate: Product distribution and reaction mechanisms. *Energy Fuels*, 21, 1528-1533.
- [16]. Lau, T.K. ve Graham, N. (2005). The degradation of endocrine disruptor di-nbutyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study. *Chemosphere*, 60, 1045-1053.
- [17]. Xu, B., Gao, N.Y., Sun, X.F., Xia, S.J., Rui, M., Simonnot, M.O., Causserand, C.,J. ve Zha, F. (2007). Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. *J. Hazard. Mater.*, 139, 132-139.
- [18]. Mailhot, G., Sarakha, M., Lavedrine, B., Caceres, J. ve Malato, S. (2002). Fe(III)-solar light induced degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solutions. *Chemosphere*, 49, 525-532.
- [19]. Yuan, B., Li, X. ve Graham, N. (2008). Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO₂-UV-O₂ and TiO₂-UV-Fe(VI) systems. *Chemosphere*, 72, 197-204.
- [20] Psillakis, E., Mantzavinos, D. ve Kalogerakis, N. (2004). Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. *Chemosphere*, 54, 849-857.
- [21]. Hou, Y., Qu, J., Zhao, X. ve Liu, H. (2009). Electrochemical incineration of dimethyl phthalate by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. *J. Environ. Sci.*, 21, 1321-1328.
- [22]. Kabdasli, I., Keles, A., Olmez-Hancı, T., Tunay, O. ve Arslan-Alaton, I. (2009). Treatment of phthalic acid esters by electrocoagulation with stainless steel electrodes using dimethyl phthalate as a model compound. *J. Hazard. Mater.*, 171, 932-940.

- [23]. Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P., Rodrigo, M. ve Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 150, D79–D83.
- [24]. Kaur, K. ve Crimi, M. (2013). Release of Chromium from Soils with Persulfate Chemical Oxidation. *Groundwater*, 52 (5), 748-755.
- [25]. Merwe, W.v.d. (2011). *Ozone treatment of chromium waste materials*. Yüksek Lisans Tezi. North-West University, Potchefstroom.
- [26]. Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers.
- [27]. Freeman, F, Dubois, R.H. ve Yamachika, N.J. (1969). Chromyl Chloride Oxidations-II Oxidation of Styrenes, *Tetrahedron*, 25, 3441-3446.
- [28]. Wikipedia (2019). *Chromyl chloride*. 25.10.2019 tarihinde https://en.wikipedia.org/wiki/Chromyl_chloride adresinden erişildi.
- [29]. Glauser J., (2012). *Inorganic Chromium Compounds*, CEH Marketing Research Report. IHS Markit.
- [30]. Sciencemadness (2019). *Chromium*. 25.10.2019 tarihinde http://www.sciencemadness.org/library/books/mellor_actitc_11_60_cr.pdf adresinden erişildi.
- [31]. R. I. S. Ltd., (2014). *Chromium: Global Industry Markets and Outlook* (Twelfth Edition). San Francisco: Grand View Research.
- [32]. Sun, Z., Zheng, S., Xu, H. ve Zhang, Y. (2007). Oxidation decomposition of chromite ore in molten potassium hydroxide. *Int. J. Miner. Process.*, 83, 60-67.
- [33]. USEPA (1984). *Locating and Estimating Air Emissions From Sources Of Chromium*. Research Triangle Park, North Carolina: Office of Air Quality Planning and Standards.
- [34]. Cot, J., Marsal, A., Manich, A., Celma, P. ve Fernandez, F. (2008). Alternative process for recovery of chrome(III)-Effluents. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists*, 92, (4) 139-149.
- [35]. Gautier, L., (2010). *Kinetics and mechanisms of chromium(III) oxidation and precipitation on manganese oxides, in real-time and at the molecular level*. Doktora Tezi, University of Delaware, Newark.
- [36]. Rodger, N.D. (2016). *Chromium Oxidation by Disinfectants and Oxidants Used in Drinking Water Treatment*. Master Tezi, Utah State University, Utah.
- [37]. Vogel, A.I. ve Jeffery, G.H. (1989). *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th Edition*. Essex: Longman Scientific and Technical.
- [38]. Joutey, N.T., Sayel, H., Bahafid, W. ve El Ghachtouli N. (2014). Mechanisms of Hexavalent Chromium Resistance and Removal by Microorganisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 45-69.
- [39]. Broekemeier, K.M. (2019). 25.10.2019 tarihinde <http://www2.onu.edu/~k-broekemeier/Redox0809.pdf> adresinden erişildi.
- [40]. Creative Chemistry (2019). 25.10.2019 tarihinde <https://www.creative-chemistry.org.uk/documents/N-ch5-12.pdf> adresinden erişildi.
- [41]. Albany College of Pharmacy and Health Sciences (2019) *Organic Chemistry Laboratory II*. 25.10.2019 tarihinde <http://www.organicchem.org/oc2web/lab/exp/cyclo/cyclodes2.html> adresinden erişildi.
- [42]. Wikipedia (2019). *Claisen_rearrangement*. 25.10.2019 tarihinde https://en.wikipedia.org/wiki/Claisen_rearrangement adresinden erişildi.
- [43]. Heponiemi, A. (2015). *Catalytic Wet Air Oxidation, Oxidation of bisphenol A over cerium supported metal*. Doktora Tezi, University of Oulu, Oulu.
- [44]. Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M., Rodrigo M. ve Panizza M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 8336–8367.
- [45]. Peng, H., Guo, J., Liu, Z. ve Tao, C. (2019). Direct advanced oxidation process for chromium(III) with sulfate free radicals. *SN Applied Sciences*, 1 (14).
- [46]. Zhang, H. (2013). *Rapid determination of dissolved organic carbon by persulfate oxidation vial and UV/VIS spectrophotometer*. Yüksek Lisans Tezi, Oklahoma State University, Nanjing.

- [47]. Bogopane, A.M., Pienaar, J.J., Lachmann, G., Hamza, M.S. ve Eldik, R.v. (2005). The Kinetics of the Silver(I)-induced Oxidation of Chromium(III) by Peroxodisulphate. *S. Afr. J. Chem.*, 58, 30-36.
- [48]. Lee, C., Kim, H. ve Park, N. (2018). Chemistry of persulfates for the oxidation of organic contaminants in water. *Membrane Water Treatment*, 9 (6), 405-419.
- [49]. Gilbert, B.C. ve Stell, J.K. (1990). Mechanisms of Peroxide Decomposition: An Electron Paramagnetic Resonance Study of the Reaction of the Peroxomonosulphate Anion (HOOSO₃⁻) with Cu⁺. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (19), 3261-3266.
- [50]. Marsh, C., Zhang, Z. ve Edwards, J.O. (1990). The Cerium(IV)-Induced Decomposition of Peroxymonosulfate: Acid Dependence and Peroxydisulfate Formation. *Aust. J. Chem.*, 43, 321-328.
- [51]. Zhang, Z. ve Edwards, J.O. (1992). Chain Lengths in the Decomposition of Peroxomonosulfate Catalyzed by Cobalt and Vanadium. Rate Law for Catalysis by Vanadium. *Inorg. Chem.*, 31, 3514-3517.
- [52]. Anipsitakis, G.P. ve Dionysiou, D.D. (2004). Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3705-3712.
- [53]. Lente, G., Kalmar, J., Baranyai, Z., Kun, A., Kek, I., Bajusz, D., Takacs, Veres, M.L. ve Fabian, I. (2009). One-Versus Two-Electron Oxidation with Peroxomonosulfate Ion: Reactions with Iron(II), Vanadium(IV), Halide Ions, and Photoreaction with Cerium(III). *Inorg. Chem.*, 48, 1763-1773.
- [54]. Chen, X., Qiao, X., Wang, D., Lin, J. ve Chen, J. (2007). Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co²⁺-catalyzed peroxymonosulfate system. *Chemosphere*, 67, 802-808.
- [55]. Kim, J. ve Edwards, J.O. (1995). A study of cobalt catalysis and copper modification in the coupled decompositions of hydrogen peroxide and peroxomonosulfate ion. *Inorganica Chimica Acta*, 235, 9-13.
- [56]. Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M. ve Ouyang, W. (2019). Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 836-851.
- [57]. Peyton, G.R. (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chemistry*, 41, 91-103.
- [58]. Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. ve Gonzales, M.A. (2006). Cobalt-Mediated Activation of Peroxymonosulfate and Sulfate Radical Attack on Phenolic Compounds. Implications of Chloride Ions. *Environmental Science & Technology*, 40 (3), 1000-1007.
- [59]. Sánchez-Oneto, J., Portela, J., Nebot-Sanz, E. ve Martínez de la Ossa E. (2002). Wet air oxidation of fatty acids. *Chemical Engineering Transactions*, 2, 127-132.
- [60]. Stüber, F., Font, J., A. Fortuny, C. Bengoa, Aftaxias, E. ve Fabregat, A. (2005). Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis*, 33, 1-4.
- [61]. Fu, J. ve Kyzas, G.Z. (2014). Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades. *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 1-7.
- [62]. Debellefontaine, H. ve Foussard, J.N. (2000). Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management*, 20, 15-25.
- [63]. Luck, F. (1996). A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catalysis Today*, 27, 195-202.
- [64]. Okazaki, T. ve Ezawa, N. (2016). *Electrolytic Electrode, Anode for Electrolytic Production of Ozone, Anode for Electrolytic Production of Persulfuric Acid and Anode for Electrolytic Oxidation of Chromium*. U.S.A. Patent: US9353448 B2.
- [65]. Dyer, C.K. (1974). Electrolytic Rectification and cathodic charge reversibility of some valve metals. *Electrocomponent Science and Technology*, 1, 121-127.
- [66]. Radimer, K. ve McCarthy, M. (1979). *Electrolytic production of sodium persulfate*. U.S.A. Patent: US4144144 A.
- [67]. Joo, L. ve Snodgrass, F. (1969). *Electrolytic regeneration of reduced chromium compounds*. U.S.A. Patent: US3423300 A.

- [68]. Covinich, L., Bengoecheal, D., Fenoglio, R. ve Area, M. (2014). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. *American Journal of Environmental Engineering*, 4 (3), 56-70.
- [69]. Li, H., Zhu, X., Jiang, Y. ve Ni, J. (2010). Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes. *Chemosphere*, 80, 845-851.
- [70]. Rodgers, J., Jedral, W. ve Bunce, N. J. (1999). Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1453-1457.
- [71]. Comninellis, C. ve Chen, G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. London: Springer.
- [72]. Panizza, M. ve Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, 51, 191-199.
- [73]. Yaqub, A., Isa, M.H., Ajab, H., Kuttu, S.R., Ezechi, E.H. ve Farooq, R. (2018). Preparation of Ti/IrO₂ Anode with Low Iridium Content by Thermal Decomposition Process: Electrochemical removal of organic pollutants in water. *Electrochem. Energy Technol.*, 4, 1-5.
- [74]. Awad A.M. ve Ghany N.A. (2013). Electrochemical advanced oxidation of cosmetics waste water using IrO₂/Ti-modified electrode. *Desalination and Water Treatment*, 53 (3), 681-688.
- [75]. Martinez-Huitle, C. ve Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 105-145.
- [76]. Panizza, M., Kapalka, A. ve Comninellis, C. (2008). Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, 53, 2289-2295.
- [77]. Serrano, K., Michaud, P.A., Comninellis, C. ve Savall, A., (2002). Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 48, 431-436.
- [78]. Hu, P. ve Long, M. (2016). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 103-117.
- [79]. Wang, Z., Shao, Y., Gao, N., Lu, X. ve An, N. (2018). Degradation of diethyl phthalate (DEP) by UV/persulfate: An experiment and simulation study of contributions by hydroxyl and sulfate radicals. *Chemosphere*, 193, 602-610.
- [80]. Song, H., Yan, L., Jiang, J., Ma, J., Zhang, Z., Zhang, Liu, J.,P. ve Yang, Y. (2018). Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation?. *Water Research*, 128, 393-401.
- [81]. Davis, J., Farrell, J. ve Bygents, J.C. (2014). Understanding Persulfate Production at Boron Doped Diamond Film Anodes, *Electrochimica Acta*, 150, 68-74.
- [82]. Matzek, L.W., Tipton, M.J., Farmer, A.T., Steen, A.D. ve Carter, K. E. (2018). Understanding Electrochemically Activated Persulfate and Its Application to Ciprofloxacin Abatement. *Environ. Sci. Technol.*, 52, 5875-5883.
- [83]. Matzek, L.W. (2018). *Electrochemically Activated Persulfate for Ciprofloxacin Degradation*. Doktora Tezi, University of Tennessee, Knoxville.
- [84]. Dong, C., Huang, C. P., Nguyen, T., Hsiung, C., Wu, C., Lin, Y., Chen, C. ve Hung, C. (2019). The degradation of phthalate esters in marine sediments by persulfate. *Science of the Total Environment*, 696, 1-9.
- [85]. Kolthoff, I. M. ve Miller, I.K. (1951). The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (7), 3055-3059.
- [86]. Furman, O.S., Teel, A.L. ve Watts, R.J. (2010). Mechanism of Base Activation of Persulfate, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6423-6428.
- [87]. Trabelsi, S., Oturan, N., Bellakhal, N. ve Oturan, M. (2009). Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-fenton process. *J. Environ. Eng. Manage.*, 19 (5), 291-297.
- [88]. Santos, I., Gabriel, S., Afonso, J. ve Achilles, J. (2011). Preparation and Characterization of Ti/SnO₂-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation. *Materials Research*, 14 (3), 408-416.

- [89]. Radjenovic, J. ve Sedlak, D. L. (2015). Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 11292-11302.
- [90]. Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S., Poulios, I. ve Mantzavinos, D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for watertreatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776.
- [91]. Ouattara, L., Chowdhry, M. M. ve Comninellis, C. (2004). Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 14 (4).
- [92]. Canizares, P., Paz, R., Saez, C. ve Rodrigo, M. (2008). Electrochemical oxidation of alcohols and carboxylic acids with diamond anodes A comparison with other advanced oxidation processes. *Electrochimica Acta*, 53, 2144-2153.
- [93]. Wang, Z. (2014). Two Birds, One Stone: A New Recipe for Chemical Decontamination. *Civil & Environmental Engineering*, 4, (4), 1-2.
- [94]. Matavos-Aramyan, S. ve Moussavi, M. (2017). Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources*, 2, (4), 1-18.
- [95]. He, Y., Lin, H., Guo, Z., Zhang, W., Li, H. ve Huang, W. (2019). Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212, 802-821.
- [96]. Rodman, D.L., Carrington, N. A. ve Xue, Z. (2006). Conversion of chromium(III) propionate to chromium(VI) by the Advanced Oxidation Process Pretreatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta*, 70, 668-675.
- [97]. Danmaliki, G.I., Saleh, T.A. ve Shamsuddeen, A.A. (2017). Response Surface Methodology Optimization of Adsorptive Desulfurization on Nickel/Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, 313, 993-1003.
- [98]. Dean, A. ve Voss, D. (1999). *Design and Analysis of Experiments*. New York: Springer-Verlag.
- [99]. Dejaegher, B. ve Heyden, Y.V. (2011). Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 56, 141-158.
- [100]. Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S. ve Escaleira, L.A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977.
- [101]. Liang, C., Huang, C., Mohanty, N. ve Kurakalva, R.M. (2008). A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*, 73, 1540-1543.
- [102]. Bruice, P.Y. (2003). *Organic Chemistry, 4th Edition*, New Jersey: Prentice Hall.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Yusuf Aktaş

Doğum Tarihi : 28.08.1976

E-mail : yyyaktas@gmail.com

Öğrenim Durumu : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya/Analitik, Organik	O.D.T.Ü.	1995-2000
Yüksek Lisans	Kimya/Analitik	O.D.T.Ü.	2000-2003
Doktora	Kimya	Mersin Üniversitesi	2015 - Devam

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Araş. Gör.	O.D.T.Ü.	2000-2004
Geliştirme Uzmanı	Soda Sanayi A.Ş.	2006 - Devam

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

Makale:

1. Bilici Z., Işık Z., Aktaş Y., Yatmaz H. C. ve Dizge N. (2019). Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100826, ss: 1-10.
2. Gur N., Aktas Y. ve Oztekin E. (2012). Utilization of soda ash plant solid wastes in manufacture of cement. *Elixir Cement & Con. Com.*, 47, 8866-8873.

Bildiri:

1. Gözmen B. ve Aktaş Y. (2019). Anodic Oxidation Of Phthalic Acid in Extremely Acidic Medium in the Presence of Cr(III)/Cr(VI). 2nd Cilicia International Symposium On Engineering And Technology, 10-12 October 2019, Mersin University.
2. Wang D., Fuentes J. D., Dann T., Connolly T., Aktas Y. (2002). Nonmethane Hydrocarbons Measurements in Vancouver Region during Pacific 2001 Study. AGU Fall Meeting Abstracts kitabı içinde, ss: A71A-0088, SAO/NASA Astrophysics Data System,

3. Aktaş Y. ve Tuncel S. G. (2003). Uludağ'daki Biyogenik Emisyonların ve Gaz Fazı Kirleticilerin İncelenmesi. Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü VI. Ulusal Sempozyumu, ss: 20-30, 10-12 Eylül 2003, İzmir
4. Tuncel S.G., Aktaş Y. (2003). Investigation of biogenic emissions and Gas Phase Pollutants in Uludağ Mountain. Bildiri, MESAEP 2003, Antalya.
5. Aktaş Y., Tuncel S. G., (2004). Application Of Sptd-Gc-Ms For Determination Of Terpenes At A High Altitude Forest Area. Eagean Days, Kuşadası-Turkey, 2004.
6. Olten N., Aktaş Y. ve Tuncel S.G., (2005). Photochemical Ozone Formation, Destruction,Control and Dependency to Organic Pollutants. The 16th Regional Conference of Clean Air and Environment in Asian Pacific Area, August 1-5, Tokyo, Japan, 2005.
7. Aktaş Y. ve Tuncel S.G., (2005). Monoterpenlerin Isıl Çözündürme Yöntemi ile Tayini. XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Kars, Temmuz, 2004.