

**RESORSİNOLÜN ELEKTROKİMYASAL
DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ**

PELİN DEMİRBÜKEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART - 2013**

**RESORSİNOLÜN ELEKTROKİMYASAL
DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ**

PELİN DEMİRBÜKEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ**

**MERSİN
MART - 2013**

Pelin DEMİRBÜKEN tarafından Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ danışmanlığında hazırlanan “Resorsinolün Elektrokimyasal Degradasyonunun İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER

Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

Doç.Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ (Danışman)

.....
.....
.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11./04/2013 tarih ve 2013.6./227..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KUCUKASLAN
Enstitü Müdürü



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

RESORSİNOLÜN ELEKTROKİMYASAL DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ

Pelin DEMİRBÜKEN

ÖZ

Kimyasal kirleticilerin endüstriyel atıksularda en fazla bulunan türleri fenoller ve fenol bileşikleridir. Fenol ve türevleri birçok kimyasal proseste, ürün ve hammadde olarak ya da endüstriyel atıklar içinde bulunurlar. Fenollerin birçoğu toksik bileşiktir ve bir kısmı tehlikeli atık, bir kısmı ise kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Bu nedenle, resorsinol içeren ve AB sınıflandırmasında tehlikeli kategorisinde yer alan endüstriyel atıksu etkili bir yöntemle arıtılmalıdır. Literatürde, resorsinolün degradasyonu için anaerobik biyodegradasyon, elektrokimyasal oksidasyon, adsorpsiyon ve katalitik oksidasyon yöntemlerinin araştırıldığı bilinmektedir. Elektrokimyasal arıtım teknolojileri, çevre sorunlarının çözümünde kimyasal işlemlerin aksine atık hacmini artırmayan proseslerdir. Genellikle oda sıcaklığında çalışan elektrokimyasal uygulamalar seçimli ayırma ve geri kazanım sağlar. Reaksiyonlar üzerinde, uygulanan potansiyel farkı veya akım yoluyla kontrol sağlanır ve reaksiyon mekanizması güç kaynağı kontrolüyle izlenerek istenmeyen koşullar önlenebilir. Bu tezde resorsinol içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımı hedeflenmiştir. Çalışma süresince gerçekleştirilen deneylerde resorsinol konsantrasyonu, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler cevap yüzey yöntemi uygulanarak optimize edilmiş ve optimum koşullarda reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. Optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen kinetik çalışmada, resorsinolün elektrokimyasal degradasyon reaksiyonunun derecesi 0.9, 34°C’de reaksiyon hız sabiti $0.0329 \text{ mg}^{0.1} \text{ L}^{-0.1} \text{ dak}^{-1}$, reaksiyonun aktivasyon enerjisi 5.24 kJ/mol ve Arrhenius sabiti $0.216 \text{ mg}^{0.1} \text{ L}^{-0.1} \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Optimum işletim koşullarında %89.0 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi sağlanmış ve enerji tüketimi 139.7 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır. Çalışmada resorsinolün elektrokimyasal yöntemle arıtılması başarıyla sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Resorsinol, Elektrokimyasal Degradasyon, Atıksu Arıtımı, Bor-doplanmış Elmas Elektrot, Cevap Yüzey Yöntemi.

Danışman: Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF RESORCINOL

Pelin DEMİR BÜKEN

ABSTRACT

The major chemical pollutants that can be found in industrial wastewaters are phenols and its derivatives. Phenols and its derivatives can be found in chemical processes as a product, raw material, or in the wastes of industrial facilities. Most of the phenols are toxic, and some of them are classified as hazardous waste and carcinogen. Therefore, resorcinol containing wastewater, which was reported as hazardous in EU classification, should be treated with an effective method. In the literature, anaerobic biodegradation, electrochemical degradation, adsorption, and catalytic oxidation methods was applied for resorcinol degradation. Electrochemical treatment technologies are the processes in solving environmental problems that do not increase the waste volume such as chemical treatments. The electrochemical applications usually work in room temperature, and provide selective separation and recovery. The reactions easily control by applied potential difference and current; and undesired conditions can prevent by monitoring the reaction mechanism with power supply control. The aim of this thesis was electrochemical oxidation of wastewater containing resorcinol. In the study, the effects of operating parameters such as resorcinol concentration, current density, electrolyte concentration and reaction temperature were investigated on the electrochemical oxidation. The response surface methodology (RSM) was used for the experimental optimization of the batch runs, and the reaction kinetics was obtained at the optimized reaction conditions. In the electrochemical degradation of resorcinol, reaction order, specific reaction rate constant, activation energy, and Arrhenius constant were calculated as 0.9, $0.0329 \text{ mg}^{0.1} \text{ L}^{-0.1} \text{ min}^{-1}$, 5.24 kJ/mol, and $0.0216 \text{ mg}^{0.1} \text{ L}^{-0.1} \text{ min}^{-1}$, respectively. In the optimum operating conditions, COD removal and mean energy consumption were obtained as 89% and 139.7 kWh/kg COD removed, respectively. In the study, the electrochemical oxidation of resorcinol was successfully accomplished.

Key Words: Resorcinol, Electrochemical Degradation, Wastewater Treatment, Boron-doped Diamond Electrode, Response Surface Methodology.

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ, Chemical Engineering Department, University of Mersin.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında engin tecrübesinden ve bilgisinden yararlanma imkanı bulduğum danışman hocam Sayın Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ'ye, çalışmalarım için araştırma ve laboratuvar altyapısı sağlayan Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER'e, bu çalışmayı destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Müdürüm Cihangir KİRAZ'a, Hasan GULERMAN'a, çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Arş. Gör. Selin KARAKAYA ALACA'ya, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) ve yüksek lisans çalışmam boyunca her türlü sıkıntı ve zorlukları benimle paylaşan aileme, arkadaşım Dr. Dara ATEŞ'e, gösterdikleri ilgi, destek ve sabır için
TEŞEKKÜR EDERİM.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZ | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | ix |
| | |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| | |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI..... | 3 |
| | |
| 2.1. FENOL VE TÜREVLERİ | 3 |
| | |
| 2.2. RESORSİNOL | 4 |
| | |
| 2.2.1. Resorsinolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 4 |
| 2.2.2. Resorsinolün Endüstride Kullanım Alanı ve Tüketim Miktarları | 6 |
| 2.2.3. Resorsinolün Etkileri | 7 |
| | |
| 2.3. LİTERATÜRDE RESORSİNOLÜN GİDERİM ÇALIŞMALARI..... | 8 |
| | |
| 2.4. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIMI..... | 11 |
| | |
| 2.5. ELEKTROKİMYASAL HÜCRELER..... | 12 |
| | |
| 2.6. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLAR..... | 13 |
| | |
| 2.6.1. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrot | 16 |
| | |
| 2.7. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE FENOL VE TÜREVLERİNİN GİDERİMİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR | 18 |
| | |
| 2.8. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ (RSM)..... | 23 |
| | |
| 2.8.1. Cevap Yüzey Modelinin Oluşturulması | 23 |
| 2.8.2. Modelin Uygunluk Tespiti | 24 |
| 2.8.3. Optimizasyon..... | 25 |
| | |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 26 |
| | |
| 3.1. KESİKLİ SİSTEM DENEYLERİNİN PLANLANMASI | 26 |
| 3.2. KESİKLİ ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER | 28 |
| 3.4. ANALİZLER..... | 28 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 30 |
| 4.1. KESİKLİ SİSTEM ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR ÇALIŞMALARI..... | 30 |
| 4.1.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi..... | 33 |
| 4.1.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi..... | 35 |
| 4.1.3. Elektrolit Derişiminin Etkisi..... | 37 |
| 4.1.4. Resorsinol Derişiminin Etkisi..... | 40 |
| 4.2. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU | 42 |
| 4.2.1. KOİ Giderimi İçin Cevap Yüzey Modeli | 42 |
| 4.2.2. Enerji Tüketimi İçin Cevap Yüzey Modeli | 47 |
| 4.2.2. Deneç Sonuçlarının Optimizasyonu | 52 |
| 4.3. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ | 53 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 56 |
| KAYNAKLAR..... | 58 |
| ÖZGEÇMİŞ | 67 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1. Fenol prosesi ve fenolün dünyadaki üretim miktarı | 3 |
| Çizelge 2.2. Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol miktarı | 4 |
| Çizelge 2.3. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları | 4 |
| Çizelge 2.4. Resorsinolün kimyasal özellikleri | 5 |
| Çizelge 2.5. Resorsinolün fiziksel özellikleri | 5 |
| Çizelge 2.6. 2000 yılında resorsinolün sektörlere göre tüketim oranları..... | 6 |
| Çizelge 2.7. Kirleticilerin elektrokimyasal yöntemle giderilmesi | 15 |
| Çizelge 3.1. Deneysel Tasarım | 26 |
| Çizelge 4.1. Kesikli sistem çalışma sonuçları (t:120 dakika)..... | 31 |
| Çizelge 4.2. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması | 52 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Resorsinolin moleküler yapısı ($C_6H_6O_2$) | 5 |
| Şekil 2.2. Doğrudan ve dolaylı oksidasyon | 14 |
| Şekil 2.3. Üç faktörlü ($k=3$) için merkezi kompozit tasarımı | 24 |
| Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi | 27 |
| Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi | 28 |
| Şekil 3.3. HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) sistemi..... | 28 |
| Şekil 4.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin akım yoğunluğu ile değişimi (sıcaklık: $35^{\circ}C$; Na_2SO_4 : 10 g/L; resorsinol: 300 mg/L) | 33 |
| Şekil 4.2. Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi | 34 |
| Şekil 4.3. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi..... | 34 |
| Şekil 4.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (akım yoğunluğu: $6mA/cm^2$; Na_2SO_4 : 10 g/L; resorsinol: 300 mg/L) | 35 |
| Şekil 4.5. Reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi | 36 |
| Şekil 4.6. Reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi | 37 |
| Şekil 4.7. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin elektrolit derişimi ile değişimi (akım yoğunluğu: $6mA/cm^2$; sıcaklık: $35^{\circ}C$; resorsinol: 300 mg/L) | 38 |
| Şekil 4.8. Elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi | 39 |
| Şekil 4.9. Elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi..... | 39 |
| Şekil 4.10. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin resorsinol derişimi ile değişimi (akım yoğunluğu: $6mA/cm^2$; sıcaklık: $35^{\circ}C$; Na_2SO_4 : 10 g/L) | 40 |
| Şekil 4.11. Resorsinol derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi | 41 |
| Şekil 4.12. Resorsinol derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi..... | 42 |
| Şekil 4.13. KOİ giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin Dağılımı..... | 43 |
| Şekil 4.14. KOİ gideriminin normal % olasılık değerlerinin iç studentized artık değerlerinin dağılımı | 43 |
| Şekil 4.15. KOİ giderimi için iç studentized artık değerlerinin dağılımı | 44 |
| Şekil 4.16. KOİ giderimi için dış studentized artık değerlerinin dağılımı..... | 44 |
| Şekil 4.17. Sıcaklık ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi ($T_{opt} = 34^{\circ}C$, $J_{opt} = 8 mA/cm^2$, resorsinol = 300 mg/L, $Na_2SO_4 = 12 g/L$.)..... | 45 |
| Şekil 4.18. Na_2SO_4 derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi ($Na_2SO_{4opt} = 12 g/L$, $J_{opt} = 8 mA/cm^2$, resorsinol = 300 mg/L, $T = 34^{\circ}C$.)..... | 46 |
| Şekil 4.19. Resorsinol ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (resorsinol _{opt} = 300 mg/L, $J_{opt} = 8 mA/cm^2$, $Na_2SO_4 = 12 g/L$, $T = 34^{\circ}C$.) | 47 |
| Şekil 4.20. Enerji tüketimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı..... | 48 |
| Şekil 4.21. Enerji tüketimi için normal % olasılık ve değerlerinin iç studentized artık değerlerindeki dağılımı..... | 48 |
| Şekil 4.22. Enerji tüketimi için iç studentized artık değerlerinin dağılımı..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.23. Enerji tüketimi için dış studentized artık değerlerinin dağılımı..... | 49 |
| Şekil 4.24. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($T_{opt} = 34^{\circ}\text{C}$, $J_{opt} = 8 \text{ mA/cm}^2$, resorsinol = 300 mg/L, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 12 \text{ g/L}$) | 50 |
| Şekil 4.25. Na_2SO_4 derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($\text{Na}_2\text{SO}_{4opt} = 12 \text{ g/L}$, $J_{opt} = 8 \text{ mA/cm}^2$, resorsinol = 300 mg/L, $T = 34^{\circ}\text{C}$) | 51 |
| Şekil 4.26. Resorsinol derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (resorsinol _{opt} = 300 mg/L, $J_{opt} = 8 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 12 \text{ g/L}$, $T = 34^{\circ}\text{C}$)..... | 51 |
| Şekil 4.27. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerin kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin ve HPLC sonuçlarının resorsinol konsantrasyonuna etkisi..... | 53 |
| Şekil 4.28. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi | 54 |
| Şekil 4.29. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi | 54 |
| Şekil 4.30. Optimum şartlarda gerçekleştirilen kimyasal oksijen gideriminin deney ve model verilerine etkisi | 55 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|------------------|---|
| A | Arrhenius sabiti, $\text{mg}^{0.1} \text{L}^{-0.1} \text{dak}^{-1}$ |
| BDD | Bor doplanmış elmas elektrot |
| C_0 | Başlangıç anındaki KOİ derişimi, mg/L |
| C_t | t süre sonundaki KOİ derişimi, mg/L |
| E_a | Aktivasyon enerjisi, kJ/mol |
| F | Faraday sabiti, 96487 Coulomb/mol |
| HPLC | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| I | Akım, A |
| \dot{I} | Akım yoğunluğu, mA/cm^2 |
| k | Reaksiyon hız sabiti, $\text{mg}^{0.1} \text{L}^{-0.1} \text{dak}^{-1}$ |
| KOİ | Kimyasal oksijen ihtiyacı, mg/L |
| n | Reaksiyon derecesi |
| R^2 | Regrasyon katsayısı |
| RSM | Response Surface Methodology (cevap yüzey yöntemi) |
| T | Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) |
| t | Reaksiyon süresi, dakika |
| V | Reaksiyon hacmi, L |
| V_{ort} | Ortalama uygulanan potansiyel farkı, V |

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok önemli ve çözülmesi giderek zorlaşan bir sorunu, çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir. Hızlı sanayileşme sonucunda endüstriyel atıksu artışı Türkiye’de ve dünyada endüstriyel atıksu arıtımını gün geçtikçe daha büyük sorun haline getirmektedir. Atıksuların kanun, yönetmelikler ve teknik usuller dahilinde deşarj edildiği veya dolaylı olarak karıştığı göl, akarsu, kıyı ve deniz suları ile yer altı sularına verilmeden önce kirletici özelliklerini müsaade edilebilen parametre değerlerine indirgemek gerekmektedir.

Endüstriyel atıklardan olan fenol ve fenollü bileşikler nedeniyle sularda meydana gelen kirlilik önemli bir sorundur [1]. Fenol ve türevleri yüksek toksisitesi, yüksek oksijen ihtiyacı (teorik olarak 2.4 kg O₂/kg fenol) ve düşük biyolojik parçalanması nedeniyle atıksularda eser miktarda bile olması insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir [2]. Fenol ve türevleri Avrupa Birliği tarafından birincil kirletici olarak sınıflandırılmaktadır. Fenolün Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sularda izin verilebilir konsantrasyonu 0.001 mg/L ve izin verilen maksimum konsantrasyonu da 0.002 mg/L’dir. Fenol konsantrasyonu 2 mg/L’nin üzerine çıktığında deniz faunası üzerinde toksik etkiye sebep olup 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonda ise sucul canlıların 96 saat içinde ölümüne sebep olmaktadır [3]. 1 µg/L gibi düşük konsantrasyonda bile içme suyunda fenol, önemli tat ve koku oluşturmakta ve organizmalara zarar vermektedir. Fenol ve fenol türevi içeren atıksuların tüketilmesi kılcal damarların zarar görmesine yol açarak şiddetli ağrılara sebep olmaktadır [4].

Bir fenol türevi olan resorsinol, birçok endüstriyel malzemelerin (ilaç, tekstil, plastik, saç boya gibi) ve tarım ürünlerinin üretiminde önemli bir organik kimyasal maddedir [2]. Resorsinolün deride ve gözde meydana getirdiği tahriş fenolün diğer türevlerinden daha fazladır [5]. Literatürde resorsinolu atıksulardan uzaklaştırmak için fizikokimyasal prosesler, kimyasal oksidasyon ve biyokimyasal prosesler uygulanmaktadır [6].

Atıksu arıtımında uzun yıllardan beri uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin birçoğunun karmaşık ve pahalı olması, %100 arıtım verimi sağlayamamaları ve atık sudaki yüksek kirlilik nedeniyle aerobik/anaerobik biyolojik

arıtım sistemlerinde mikroorganizmaların inhibisyona uğramaları, yeni atıksu arıtım tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur [7].

Bu tezde son yıllarda alternatif ileri arıtım yöntemlerinden birisi olan elektrokimyasal oksidasyon uygulanarak biyolojik olarak kolay parçalanmayan ve toksik etkiye sahip resorsinolün elektrokimyasal yöntemle kesikli sistemde degradasyonu araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, resorsinol derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokimyasal degradasyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve işletim koşulları cevap yüzey yöntemi uygulanarak optimize edilmiştir. Optimum koşullarda reaksiyon kinetiği belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. FENOL VE TÜREVLERİ

Demir-çelik endüstrileri, petrol, pestisit, boya, çözücü ve diğer kimyasal proseslerin en önemli hammaddelerinden birisi fenol ve fenol türevleridir. Fenol ve türevleri bilinen en toksik organik kirleticilerdendir. Bu derece önemli bir kirlilik oluşturan fenol ve türevlerinin atıksulardan uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri uygulanmaktadır [8].

Fenol ve türevleri (hidrokinon, resorsinol ve katekol) endüstride, anilinin oksidasyonu, m-benzendisülfonik asidin alkali füzyonu, p- veya m-diisopropilbenzenin oksidasyonu ve hidrojen peroksit tarafından fenolün hidroksilasyonu yoluyla üretilmektedir [9].

Fenol prosesi ve dünyadaki üretim miktarı, endüstriyel atıksulardaki miktarı ve atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.1. Fenol prosesi ve fenolün dünyadaki üretim miktarı [9]

| Fenol ve türevleri | Dünyadadaki kapasitesi | Proses |
|---------------------------|-------------------------------|---|
| Hidrokinon | ~45000 ton 50000 ton | anilin oksidasyon fenol hidroksilasyon |
| Resorsinol | 30000-35000 ton | p-diisopropilbenzen Hidroperoksidasyon benzendisülfonik asit alkali füzyon |
| Katekol | > 25000 ton | m-diisopropilbenzen Hidroperoksidasyon fenol hidroksilasyon |

Çizelge 2.2. Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol miktarı [8]

| Endüstriyel Kaynaklar | Fenol Konsantrasyonu (mg/L) |
|---|-----------------------------|
| Petrol Rafinerisi | 40-185 |
| Petrokimya | 200-1220 |
| Tekstil | 100-150 |
| Deri | 4.4-5.5 |
| Kömür Ocağı (fenolsüzleştirme olmaksızın) | 600-3900 |
| Kömür Dönüşümü | 1700-7000 |
| Demir Endüstrisi | 5.6-9.1 |
| Kauçuk Endüstrisi | 3-10 |
| Selüloz ve Kağıt Endüstrisi | 22 |
| Ahşap Koruma Endüstrisi | 50-953 |
| Fenolik Reçine Üretimi | 1600 |
| Cam Elyafı Üretimi | 40-2564 |
| Boya Üretimi | 1.1 |
| Mineral Yağ Endüstrisi | 50-600 |
| Benzen Saflaştırma | 210 |
| Azot | 250 |
| Kömür Katranı | 300 |
| Plastik Fabrikası | 600-2000 |

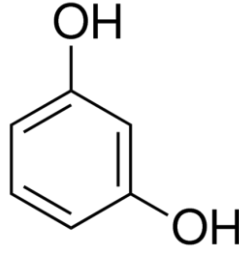
Çizelge 2.3. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

| Parametre | Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde | Kanalizasyon Sistemleri Ön Arıtma+Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde |
|--------------|---|--|
| Fenol (mg/L) | 20 | 10 |

2.2. RESORSİNOL

2.2.1. Resorsinolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fenol türevi olan resorsinol beyaz kristaller halinde bulunur ve resorsinol benzen halkasına bağılı iki hidroksil molekülünden oluşur (Şekil 2.1). Çizelge 2.4 ve 2.5'te resorsinolün kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Resorsinolün moleküler yapısı (C₆H₆O₂)

Çizelge 2.4. Resorsinolün kimyasal özellikleri [10]

| | |
|------------------|--|
| CAS NO | 108-46-3 |
| IUPAC ismi | 1,3-dihidroksibenzen; diğer isimleri 1,3-benzendiol, m-benzendiol, m-dihidroksibenzen, 3-hidroksifenol ve resorsin |
| Kimyasal formülü | C ₆ H ₆ O ₂ |
| Molekül ağırlığı | 110.11 g/mol |

Çizelge 2.5. Resorsinolün fiziksel özellikleri [10]

| ÖZELLİKLERİ | DEĞERLER |
|---|---|
| Erime Noktası | 109-111 ⁰ C |
| Kaynama Noktası (101.3 kPa) | 277 ⁰ C |
| Yoğunluk, katı (g/cm ³ 20 ⁰ C'de) | 1.272 α faz: 1.278 β faz: 1.327 |
| Buhar Basıncı (Pa 25 ⁰ C'de) | 0.065 (tahmini) 0.027 (ölçülen) |
| Sudaki Çözünürlülüğü | 717 g/l (25 ⁰ C de) 141 g/100 g suda (20 ⁰ C de) 1 g/0.9 g suda |

Resorsinolün iki kristal fazı bulunmaktadır. Normal basınçta, α-faz yaklaşık 71°C'nin altında kararlı; β-faz ise yaklaşık erime noktasına yakın sıcaklığa kadar kararlıdır. Kristal resorsinolün rengi ışık ve hava varlığında soluk kırmızıya dönüşür [10].

Resorsinolün neredeyse tamamı suda çözünür. Minimum %99.5 saflıkta teknik resorsinol temin etmek mümkündür. Safsızlıklar fenol, katekol, o-kresol, m-kresol ve p-kresol'den oluşmaktadır (her biri maksimum %0.1) [10].

2.2.2. Resorsinolün Endüstride Kullanım Alanı Ve Tüketim Miktarları

Resorsinol, en yaygın kauçuk endüstrisinde, emniyet kemerleri ve konveyörler gibi diğer elyafla takviye edilmiş kauçuk mekanik ürünlerin üretiminde, binek otomobil ve kamyon tekerleği üretiminde, sentetik kauçuk, lateks ve formaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılır [10].

2000 yılında Batı Avrupa'da resorsinolün sektörlere göre yıllık tüketim miktarları Çizelge 2.6.'da verilmiştir. Resorsinolün 2000 yılında yıllık tüketim miktarının Batı Avrupa'da 13.500 ton, dünyada 44.801 ton olduğu, 2002 yılında alıcı su ortamına atılan resorsinol miktarının 168.7 ton olarak belirlendiği belirtilmiştir. 2002 yılı verilerine göre bu miktar yıllık toplam tüketim miktarının %1.25'ini oluşturmaktadır. Resorsinolün, endüstride %45 saç boyaları üretiminden, %44 ilaç üretiminden, %5 ahşap katkıların üretiminden, %3 kauçuk ürünlerin üretiminden, %2 boyarmaddelerin üretiminden ve %1 alev geciktiricilerin üretiminden atıldığı belirtilmiştir [10].

Çizelge 2.6. 2000 yılında resorsinolün sektörlere göre tüketim oranları [10]

| SEKTÖR | TÜKETİM ORANI (%) |
|--|-------------------|
| Kauçuk sanayi | 50 |
| Yüksek kaliteli ahşap yapıştırıcı uygulamaları | 25 |
| Alev geciktiriciler | 9.1 |
| UV stabilizörleri | 4.3 |
| Boyar maddeler | 3.6 |
| Meta-amino fenoller | 4.2 |
| Saç boyaları | 1.25 |
| İlaçlar | 0.5 |
| Şampuan ve saç losyonları | 0.5 |
| Diğer | 7.6 |

Resorsinol, heksilresorsinol, p-aminosalisilik asit gibi özel kimyasalların üretiminde önemli ara kimyasal maddedir. Tarım kimyasalları, antioksidanlar ve üreteran

elastomerlerinde kullanılan zincir genişletici ajanlar ile kağıt, makine kumaşlarının kimyasal ve mekanik direncinin geliştirilmesinde kullanılan ajanlar da resorsinolün bilinen diğer kullanım alanlarıdır [10].

Nispeten düşük tonajlı kullanılmasına rağmen resorsinol; oksidatif saç boyaları, akne kremleri ve peeling ajanları gibi tüketicinin kullandığı kimyasalların bileşiminde bulunmaktadır. 2000 yılında kozmetik sanayinde yaklaşık 150 ton resorsinol oksidatif saç boyalarında kullanılmıştır. Resorsinol, oksidatif saç boyalarında %5 veya daha düşük derişimlerde bulunabilir, ancak pratik uygulamalarda birçok üretici oksidatif saç boyasında serbest resorsinol derişimini %1.25 olarak kullanmaktadır [10].

Resorsinol ilaç endüstrisinde egzema, sedef ve siğiller gibi deri hastalıklarının tedavisinde de kullanılmaktadır. Günümüzde anti akne ilaçları maksimum %2 resorsinol konsantrasyonunda hazırlanmaktadır, ancak bazı durumlarda resorsinol konsantrasyonu artabilir. Resorsinol kardiyovasküler cerrahisinde de resorsinol-jelatin-formaldehit reçinesi olarak kullanılmaktadır [10].

2.2.3. Resorsinolün Etkileri

İnsanlarda, resorsinola deri yoluyla maruz kalındığında kırmızı kan hücresi değişiklikleri ve tiroid etkileri ile ilgili hastalıklar gözlemlenmiş, deride tahrişe sebep olmuştur. Yüksek resorsinol konsantrasyonları için baş dönmesi gibi merkezi sinir sistemi bozuklukları, oryantasyon bozukluğu, titreme, unutkanlık, siyanoz (morarma), vücut sıcaklığının düşmesi, solunumun yavaşlaması ve durması, akciğer ödemi gibi etkiler rapor edilmiştir.

Hayvanlarda yapılan çalışmalarda tiroidin fonksiyonunu yerine getirememesi, deri ve gözde tahriş gibi toksikolojik etkileri belirtilmiş; yüksek dozda kullanımında zayıflama ve ölüme sebep olduğu belirlenmiştir [10].

Farklı su canlıları ile yapılan testlerin sonuçlarında sucul organizmalarda resorsinolün akut toksisitesi belirlenmiştir. Ayrıca su piresi (daphnia) ve balıkla kronik çalışmalarda yapılmıştır. Sucul bitkilerin toksisitesi için rehber çalışma bulunamamıştır, ancak sucul bitkilerin toksisitesi için mevcut çalışmalar göz önüne alındığında yosunun su piresinden daha yüksek toksisitesinin olduğu belirlenmiştir [10].

2.3. LİTERATÜRDE RESORSİNOLÜN GİDERİM ÇALIŞMALARI

Literatürde fenolik atıkların giderilmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal prosesler uygulanmaktadır [11]. Endüstriyel atıksularda bulunan yüksek derişimli fenolik bileşiklerin biyolojik proseslerde mikroorganizma popülasyonlarının normal fonksiyonlarını inhibe etmesi nedeniyle biyolojik arıtım prosesleri olumsuz etkilenmektedir [11, 12]. Bu nedenle, resorsinol tehlikeli kategorisinde yer alan endüstriyel atıksularda etkili bir yöntemle arıtılmalıdır [13].

Literatürde, resorsinolün degradasyonu için anaerobik biyodegradasyon [14], elektrokimyasal oksidasyon [11, 15, 16], adsorpsiyon [17] ve katalitik oksidasyon [18, 19] yöntemlerinin araştırıldığı bilinmektedir. Oksidasyon prosesleri, fenol ve fenol benzeri organik bileşiklerin degradasyonunda uygulanan etkili ve verimli bir prosestir [20]. İleri arıtım yöntemlerinin su içinde kolay parçalanmayan ve biyodegrade olmayan bileşenlerin hızlı degradasyonu için uygun alternatif yöntemler olduğu literatürde belirtilmektedir [21, 22].

Endüstriyel atıksular çok çeşitli bileşenler içermektedir. Bu nedenle Subramanyam ve Mishra (2008) resorsinol ve katekolün ortak degradasyonunu anerobik reaktörde (UASB) araştırmışlardır [6]. Araştırmacılar biyolojik çamurla şartlandırılmış ortamda yapılan bozunma prosesini farklı resorsinol/katekol oranlarında 1000 mg/L toplam kirletici derişiminde çalışmışlardır. Çamurdaki toplam katı madde 393. güne kadar zamanla artmış daha sonra resorsinol konsantrasyonunun 200 mg/L değerinin üzerine çıkması ile azalmıştır. En yüksek toplam katı madde konsantrasyonu 41.4 g/L olarak 393. günde gerçekleşmiştir. Araştırmacılar en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimini 1/4 resorsinol/katekol oranında %92 olarak elde etmişlerdir [6].

Latkar vd. (2003), resorsinol, katekol ve hidrokinonun biyodegradasyonunu yukarı akışlı sabit film-sabit yatak reaktörde anerobik koşullarda araştırmışlardır. Araştırmacılar, maksimum substrat tüketim hızının resorsinol > katekol > hidrokinon olarak gerçekleştiğini belirlemişlerdir [13]. Latkar vd. (2003), resorsinol ve katekolün, reaktöre birlikte beslendiğinde resorsinolün degradasyonunun katekol tarafından inhibe edildiğini belirlemişlerdir.

Lam vd. (2007), resorsinolün fotokatalitik oksidasyonunda platin (Pt) ve gümüş (Ag) metallerinin etkisini pH 3±0.5'te araştırmışlardır [22]. Araştırmacılar, resorsinolün fotokatalitik degradasyonunun Pt/TiO₂ ile yüksek oranda arttığını, Ag/TiO₂ ile başlangıç

fotokatalitik degradasyon hızının çok düşük oranda arttığını belirlemişlerdir [22]. Benzer biçimde, resorsinolün fotokatalitik mineralizasyonunun Pt/TiO₂ ile daha hızlı, AgTiO₂ ile daha yavaş gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, TiO₂ yüzeyinde biriken Pt ve Ag metalleriyle resorsinolün ve degradasyon ürünlerinin etkileştiğini ve dağılımlarının değiştiğini belirlemişlerdir [22]. Lam vd. (2007), TiO₂ ile fotokatalizin organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde seçici olmayan degradasyon yöntemi olduğunu belirtmişlerdir.

Arana vd. (2006) resorsinol ve katekolün fotokatalitik degradasyonunu TiO₂ ile asetik asit bulunan ortamda araştırmışlardır [18]. Araştırmacılar, 30-50 mg/L derişimlerdeki asidin dihidroksibenzenlerin adsorpsiyonunu ve degradasyonunu etkilediğini belirlemişlerdir. Bununla birlikte, bileşikte gözlenen etkinin asetik asidin derişiminin eşik değerine bağlı olduğunu da belirtmişlerdir [18].

Chien vd. (2009), katekol, hidrokinon ve resorsinolün degradasyonunu ve mineralizasyonunu hava ve azot atmosferi altında d-MnO₂ katalizörü ile araştırmışlardır [19]. 90 saatlik reaksiyon süresi sonunda d-MnO₂'li reaksiyon sistemlerinde fenolik bileşiklerin pH değeri, azot veya hava atmosferi altında d-MnO₂ olmadığı duruma göre önemli ölçüde yüksek bulunmuştur. d-MnO₂ katalizörü varlığında fenolik bileşiklerin katalitik oksidatif bozunmaları, pH'a, fenolik bileşiklerin kimyasal yapısına ve reaksiyon atmosferine (hava veya N₂ atmosferi altında) bağlı olarak birkaç aşamada gerçekleşir. İlk 1 saatte, 3 reaksiyon sistemi içinde reaksiyon hızları çok hızlı gerçekleşmiş ve sonra yavaş yavaş reaksiyon hızları azalmıştır. Fenolik bileşiklerin yapısı d-MnO₂ tarafından katalitik mineralizasyonunu etkilemiştir. Araştırmacılar, havanın olduğu ortamda fenolik bileşenlerin mineralizasyon sırasını CO₂ salımı temelinde katekol > hidrokinon ≥ resorsinol olarak belirlemişlerdir [19].

Pardeshi ve Patil (2009) güneş ışığı altında atıksudaki resorsinolün sulu çözeltilerinin fotokatalitik oksidasyonunu ZnO kullanarak fotokatalizör miktarı ve pH parametrelerine bağlı olarak incelemişlerdir [23]. Araştırmacılar, nötr veya bazik pH değerlerinin resorsinolün kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminde daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerde bazı organik bileşiklerin görünür ışık fotokatalitik degradasyonunda ZnO'nun TiO₂'den daha etkili olduğu belirlenmiştir. ZnO'nun TiO₂'ye göre en büyük avantajı güneş spektrumunun büyük bölümünü absorbe edebilmesidir. ZnO fotokatalizör kullanılmadığında resorsinolün sulu

çözeltide degrade olmadığı gözlemlenmiştir. Resorsinolun maksimum fotokatalitik degradasyonu için gerekli olan optimum fotokatalizör miktarı 50-300 mg/L resorsinol konsantrasyonunda araştırılmıştır. ZnO miktarının 250 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda bulanıklığa sebep olduğu ve güneş ışınları tarafından degradasyonda olumsuz etki oluşturduğu görülmüştür. Bu duruma sebep olan ZnO miktarının çözeltinin bulanıklığını arttırmasıdır. Resorsinolün konsantrasyonu arttıkça degradasyonunun azaldığı görülmüştür. ZnO molekülleri ve ışık şiddeti sabit olduğundan resorsinol konsantrasyonu bozunmayı azaltmış ve optimum koşullar 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Resorsinol konsantrasyonunun artması ile absorblanan foton miktarı arttığından, katalizör yüzeyine ulaşan foton miktarının konsantrasyon ile ters orantılı olarak azalmasından dolayı resorsinolun fotokatalitik degradasyonu azalmaktadır. Asidik ortamda degradasyon az olurken bazik ortamda degradasyonun arttığı görülmüştür. En uygun çalışma pH'sinin 6.8 olduğu belirlenmiştir [23].

Leve'n ve Schnürer (2005) fenolik bileşiklerin havasız ortamda biyodegradasyonunu araştırmışlardır. Leve'n ve Schnürer yaptıkları çalışmada bir biyogaz reaktöründen elde edilen çamurun aşılacağı metanlı ortamlarda bozunmanın gerçekleşmediğini gözlemlenmiştir [24]. Schink (2000)'in çalışmasına göre, anaerobik bir fermente edici bakteri olan Clostridium strain KN245 resorsinolün bozunmasını resorsinol → dihidroresorsinol → sikloheksanedion → 5-ozoheksanoat biçiminde sağlayabilmektedir [25].

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde elektrokimyasal arıtım prosesinin diğer yöntemlere göre daha verimli, kolay ve temiz bir yöntem olduğu literatürde belirtilmektedir. Bu nedenle çalışmada toksik etkiye sahip resorsinolü atıksulardan uzaklaştırmak için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır.

2.4. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIMI

Atıksuların arıtılmasında günümüze kadar biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, koagülasyon ve iyon değişimi gibi geleneksel yöntemler kullanılmıştır. Ancak günümüzde üretilen endüstriyel atıksuların arıtılmasında geleneksel yöntemler yüksek verimle arıtım sağlayamamaktadır. Son yıllarda araştırılan elektrokimyasal degradasyon, yeni ve ekonomik yöntemler ortaya koymakta ve uygulanmakta olan proseslerin yerini almaktadır [26].

Elektrokimyasal teknolojiler, çevre sorunlarının çözümünde uygulanan kimyasal proseslerin aksine atık hacmini artırmadıklarından ideal prosesleri oluşturmaktadır. Elektrokimyasal uygulamalar genellikle oda sıcaklığında çalışır ve kullanılan ana reaktif elektrondur. Elektron aracılığı ile elektrokimyasal oksidasyonun en önemli bileşeni olan anot yüzeyinde oksidasyon gerçekleşmektedir [27]. Reaksiyonlar üzerinde, uygulanan potansiyel farkı veya akım yoluyla kontrol sağlanmakta ve reaksiyonun izlediği yol güç kaynağı kontrolüyle takip edilerek meydana gelebilecek kazalar önlenmektedir. Bu sebeplerden dolayı elektrokimyasal teknoloji çevre temizliği için diğer alternatif yöntemlerden daha fazla kabul görmektedir [28].

Elektrokimyasal proseslerin atıksuların arıtılmasındaki avantajları;

- Çevreye zararlı olmaması ve ana reaktanın elektronun olması,
- Çok geniş kullanım alanına sahip sıvı, katı ve gazlarda uygulanabilir bir yöntem olması,
- Güvenli olması,
- Düşük sıcaklık ve basınçlarda çalışabilmesi,
- Kurulumu kolay ekipmanlarla çalışabilmesidir [29].

Dezavantajları ise;

- Elektrodun atıksu içindeki maddelerin oksidasyonu ile oksitlenebilmesi,
- Atıksudaki askıda katı maddelerin iletkenliğinin yüksek olmasıdır [30].

Elektrokimyasal arıtma yöntemi farklı içerikli atıksuların arıtımında denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalara örnek olarak, deri endüstri atıksuyu [31], restoran atıksuları [32], ağır metal iyonları içeren maden atıksuları [33], tekstil atıksuları [34], kanalizasyon suları [35], nükleer atıksular [36], sigara endüstrisi atıksuyu [37], şekerpancarı atıksuyu [38], peyniraltı atıksuyu [39], zeytinyağı atıksuyu [40] gibi sanayi atıksuları sıralanabilir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri ayrıca sülfidler [41],

lignin, tannik asit, klortetrasiklin, EDTA [42], 4-klorofenol [43], fenol [44, 45], trikloroetilen [46], şekerler [47] ve 1,2-difeniletan [48] gibi kirleticilerin artırılmasında da kullanılmaktadır.

2.5. ELEKTROKİMYASAL HÜCRELER

Elektrokimyasal hücre, katı, sıvı veya çözünerek iyonlarına ayrılmış olan kimyasal maddelerin oluşturduğu elektrolit ve elektrotlardan meydana gelen sisteme uygulanan potansiyel farkı ile ortamdaki iyonların elektrotlara taşınması sonucunda elektrolitteki iyonların ayrışmalarını sağlayan sistemdir [49].

Elektrokimyasal bir hücreden elektrik akımının geçmesi ile kimyasal maddelerin ayrışması elektroliz olarak tanımlanır. Bu olayda elektrik enerjisi kimyasal değişimi sağlamaktadır [50].

Elektroliz hücreleri, dışarıdan uygulanan elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren (-) yüklü elektrot katot ve (+) yüklü elektrot anottan oluşan hücrelerdir. Dış akım kaynağının (-) ucu katoda (+) ucu anoda bağlanarak elektrik akımı verilir. Böylece katotta indirgenme reaksiyonu, anotta oksidasyon reaksiyonu (yükseltgenme) yürütülür [51].

Elektroliz ortamında elektrolit içinde çözülmüş halde bulunan tuzların elektrokimyasal ayrışması gerçekleşir. Anot ve katotta genellikle metal veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır. Elektrolitik hücrede reaksiyon ortamında organik kirleticiler oksitleyiciler aracılığıyla CO₂ ve H₂O'ya dönüşmektedir [50].

Elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde çözeltilerde bulunan katyonlar indirgenerek katotta, anyonlar yükseltgenerek anotta toplanırlar. Elektroliz hücresinde birden fazla katyon bulunuyorsa bu katyonlardan öncelikle indirgenme potansiyeli en büyük olan, diğer bir deyişle en kolay indirgenen olan indirgenir ve daha sonra sırası ile indirgenme süreci devam eder. Hücrede birden fazla anyon bulunuyorsa, anotta öncelikle yükseltgenme potansiyeli büyük olan, diğer bir deyişle en kolay yükseltgenebilen anyonlar toplanır [51].

Faraday (1833) çeşitli elektroliz tepkimelerini inceleyerek Faraday'ın Elektroliz Yasaları olarak bilinen iki genelleştirme geliştirmiştir.

Birinci genelleştirmeye göre, elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişim miktarı çözeltiden geçen elektrik yükü miktarı ile doğru orantılıdır.

$$W \propto Q = i.t \quad (2.1)$$

İkinci genelleştirmeye göre ise, aynı elektrik yükü miktarının etkisiyle ara yüzlerde indirgenen ya da yükseltgenen madde miktarları, o maddelerin eşdeğer kütleleriyle (W_e) orantılı olur. Bu iki ifade birleştirilerek tek bir matematiksel bağıntı yazılabilir.

$$W = i.t.W_e / F = Q.W_e / F. \quad (2.2)$$

Bu bağıntıdaki orantı sabitinin anlamını açıklamak için, ara yüzlerde elektroliz sırasında indirgenen veya yükseltgenen madde miktarının tam 1 eş-g kadar olduğu ($W = W_e$) düşünülür. Böylece,

$$W_e = i.t.W_e / F \rightarrow F = i.t = Q \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte, orantı sabiti F , 1 eş-g madde toplayabilen özel bir elektrik yükü miktarını göstermektedir. Bu kadar elektrik yüküne 1 Faraday (F) denir ve 96487 C'luk elektrik yüküne eşdeğerdir [50].

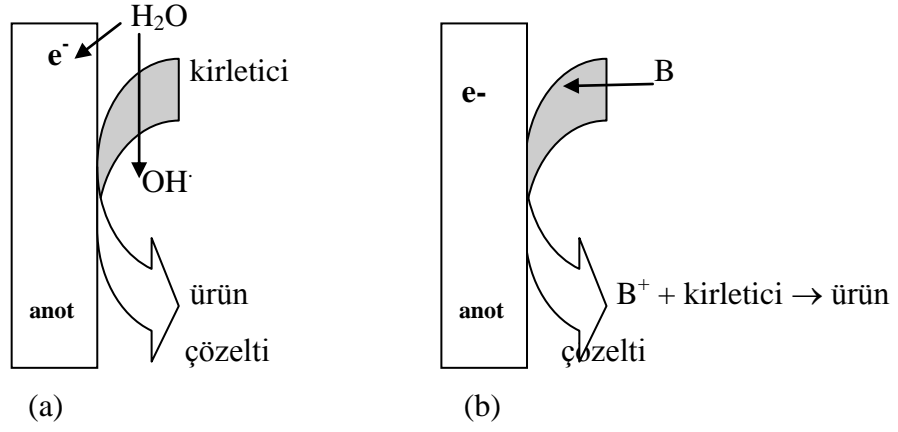
2.6. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLAR

Elektrokimyasal prosesler, anot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan oksidasyondan veya anotta uygun yükseltgeyicilerle meydana gelen dolaylı oksidasyondan oluşmaktadır [52]. Elektrokimyasal prosesler özellikle biyodegradasyona dirençli ve toksik organik kirleticilerin arıtımında etkilidir.

Doğrudan anodik oksidasyon prosesinde kirleticiler ilk olarak anot yüzeyinde adsorplanır, daha sonra anodik elektron transferiyle giderilir [27].

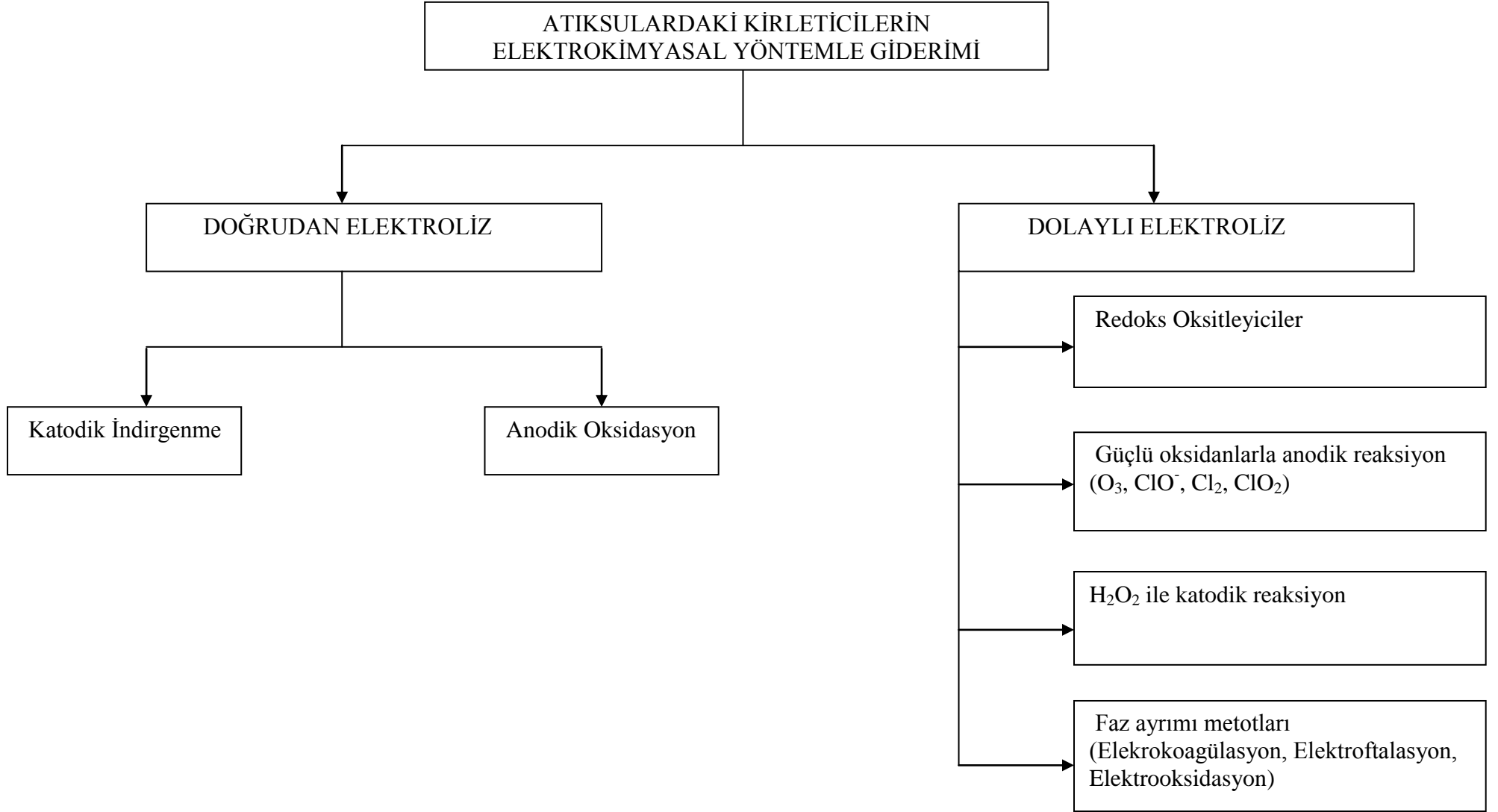
Dolaylı oksidasyonda hidroksil radikali, ozon, hidrojen peroksit, hipoklorit, klor gibi güçlü oksidanlar elektrokimyasal olarak üretilirler ve kirleticiler üretilen oksidanlarla giderilirler [27].

Doğrudan anodik oksidasyon birçok organik ve inorganik karışımlarda kullanılan bir yöntemdir [29]. Doğrudan oksidasyonun verimi anodun aktivitesine, organik bileşiklerin anot yüzeyine difüzyon miktarına ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır. Dolaylı oksidasyon verimi ise çözelti içindeki ikincil oksitleyicilerin difüzyon miktarına, reaksiyon sıcaklığına ve pH değerlerine bağlıdır [49].



Şekil 2.2. (a) doğrudan oksidasyon (b) dolaylı oksidasyon [29]

Tablo 2.7. Kirleticilerin elektrokimyasal yöntemle giderilmesi [29].



Organik moleküllerin parçalanmasında soy metal anotlar veya metal oksit anotlar oksidasyonun daha etkili gerçekleşmesi amacıyla kullanılmaktadır [49].

Eşitlik 2.5-2.6'da R organik maddeyi, S anot yüzeyindeki aktif merkezleri temsil etmektedir. Doğrudan oksidasyonda anot yüzeyinde suyun deşarjı ile hidroksil radikalleri adsorplanmakta ve sonrasında organik maddeleri oksitlemektedir.

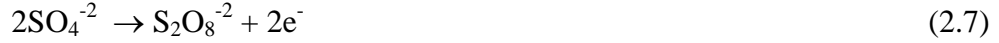


Elektrokimyasal olarak parçalanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için iletkenliğin olmadığı ortama iletkenliği sağlayacak elektrolitler eklenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. Na_2SO_4 'ün sulu çözeltisinin elektrolizinde;

Katotda hidrojen iyonları;



denklemine göre indirgenerek H_2 gazını oluşturmaktadır. BDD elektrot kullanıldığında sulu Na_2SO_4 çözeltisindeki SO_4^- anyonunun,



denklemine göre yükseltgendiği bilinmektedir [48, 53]. Ancak, BDD elektrot kullanılmayan elektrokimyasal proseslerde suyun yükseltgenmesi daha önceliklidir;



Böylece anotta $\text{O}_{2(\text{g})}$ gazı çıkar ve anot civarı asidik özellik gösterir.

BDD elektrot kullanılmadığı durumda, sulu Na_2SO_4 çözeltisinin elektrolizi için toplam tepkime suyun elektrolizidir:



2.6.1. Bor Doplanmış Elmas (BDD) Elektrot

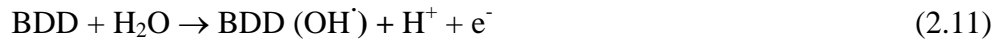
Elektrot seçimi, elektrokimyasal arıtım yönteminde önemlidir. Elektrot, mekanik olarak kolaylıkla işlenebilmeli, yeterli iletkenliğe sahip olmalı, ucuz ve dayanıklı olmalıdır.

İletken bor doplanmış elmas (BDD) elektrotlar yüksek derecede kararlı, düşük akım ve geniş bir potansiyel aralığında çalışmayı sağlayan elektrotlardır. BDD elektrotlar yüksek sıcaklıkta kimyasal buhar depozisyonu yöntemiyle oluşturulmuş

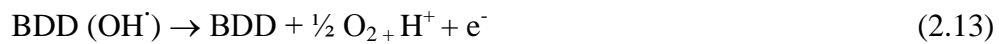
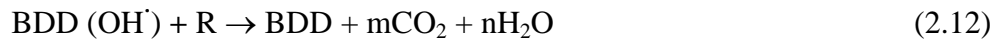
polikristal elmastan elde edilir. BDD elektrotlar bozulmaya karşı dayanıklıdır, gerekli elektriksel iletkenliği sağlar ve anodik oksidasyon için atıksu arıtımı, su dezenfeksiyonu ve sterilizasyonu için uygundur. Doğada pasif olup organik kirleticiler ile etkileşime girmez ya da kirleticilerin oksidasyonunu katalizlemezler. BDD yüksek O₂ gerilimine sahiptir ve elektroliz sırasında fazla miktarda OH[·] radikali üretilebilir. OH[·] radikalleri çok güçlü oksitleyicilerdir ve organik bileşiklerle reaksiyona girerek dehidrojen ve dehidroksil türevler oluşturarak organik moleküllerin parçalanmalarına olanak sağlarlar [53].

İletken BDD elektrodu, grafit veya camsı karbon gibi geleneksel karbon elektrotlardan daha üstün özelliklere sahip bir elektrottur. Elmas elektrotların başlıca özellikleri geniş potansiyellerde çalışma aralığına sahip olması, düşük kapasitans ve kararlılık göstermesidir. Ayrıca elmas filmlerin hidrojen/oksijen çıkışı ile ilgili potansiyel aralığı neredeyse 4 V kadardır. BDD elektrot, platin elektrot ile kıyaslandığında BDD elektrodun potansiyel aralığı platin elektroda göre 2 V kadar daha fazladır.

Asidik çözeltide elektrokimyasal oksijen çıkışının ilk basamağının genellikle suyun ayrışmasıyla oluşan hidroksil radikalinin olduğu düşünülmektedir.



Organik bileşiklerin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonun hidroksil radikallerin olduğu basamağın ardından, hidroksil radikalleri organik bileşiklerle reaksiyona girerek daha fazla oksitlenmiş ürünler verir. Organik bileşiklerin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili mekanizma (2.12) ve (2.13)'de görülebilir.



Aromatik bileşiklerin anodik oksidasyonunda bor doplanmış elmas elektrotların kullanılması konusunda son yıllarda başarılı çalışmalar yapılmıştır. Literatürde araştırmacılar 2,6-dimetoksifenol ve 1,3,5-trimetilbenzen [54], metanol ve formik asit [55], fenol, karboksilik asit, 4-klorofenol, 3-metilpiridin, benzoik asit, 2-naftol, polihidroksi benzen, poliakrilat, 4-klorofenoksiasetik asit [14], pestisit [56] ve yüzey aktif maddeler [57] gibi farklı bileşikler üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmaların sonuçlarında, elmas anotla elektrokimyasal oksidasyonun diğer elektrokimyasal oksidasyon çalışmalarına göre yüksek verime ulaşıldığı ve organik karbon gideriminin yüksek olduğu belirtilmiştir [15]. BDD ile yapılan birçok çalışmada kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

gideriminin %90'dan fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca BDD elektrodun yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteye sahip olduğu literatürde belirtilmektedir [58].

2.7. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE FENOL VE TÜREVLERİNİN GİDERİMİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Son yıllarda fenol, nitrofenol, klorofenol, anilin ve diğer aromatik bileşikler gibi kolaylıkla biyodegrade olmayan organik maddeleri içeren atıksuların parçalanmasında elektrokimyasal yöntem geniş kapsamda uygulanmaktadır [14].

Canizares vd. (2005), fenol, hidrokinon, 4-nitrofenol, 4-klorofenol, 1,2,4-trihidroksibenzen, 2,4-dihidrofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal degradasyonunu farklı pH aralıklarında BDD anot ve paslanmaz çelik katot olarak kullanarak kesikli sistemde araştırmışlardır. Araştırmacılar, aromatik bileşiğin oksidasyonunda okzalik asitin ana ara bileşen olduğunu, klorla veya azotla süstitüye olmayan fenollerin tamamen mineralize olduğunu, klorlu fenol bileşiklerinin karbondioksit'e dönüştüğünü, uçucu organoklorlu bileşiklerin ve nitro-süstitüye fenollerin ise polimerik materyale dönüştüğünü belirtmişlerdir [14].

Nasr vd. (2005) hidrokinon, resorsinol ve katekolün BDD anotla elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlardır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak UV dedektör ile 210 nm dalga boyunda karboksilik asit, 270 nm dalga boyunda aromatik bileşikler izlenmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında BDD anot ve paslanmaz çelik katot kullanmışlardır. 13.5 mM katekol, hidrokinon, resorsinol ve 3333.33 mg/L Na₃PO₄ içeren çözeltinin BDD elektrotla voltametrik çalışmalarında katekol ve hidrokinonun benzer voltametrik davranışlar gösterdiğini, resorsinolün farklı bir davranış gösterdiğini belirlemişlerdir. Her üç bileşik için de %100'e yakın akım verimi değerleri elde etmişlerdir [15].

Pulgarin vd. (1994) gerçekleştirdikleri çalışmada 1,4-benzokinonun elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarında platin spiral katot ve Ti/IrO₂ – Ti/SnO₂ anot kullanmışlardır. 150 mL hacimli kesikli reaktörde gerçekleştirilen çalışmada 50 mA/cm², 2.5 pH değerinde 1,4 benzokinonun tamamı giderilmiştir [26].

Robson vd. (2007) benzenin sulu çözelti içinde bor doplanmış elmas elektrot (BDD) üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlar ve oksidasyon prosesinde

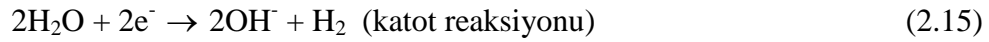
ortaya çıkan temel ürünleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile incelemişlerdir. Voltametik analizler benzenin asidik ortamda BDD yüzeyinde tersinir oksidasyona uğradığını göstermiştir. Elektroliz çalışmaları 2.4 ve 2.5 volt gerilimde ve 10^{-2} M benzen çözeltisi ile 3 ve 5 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda güçlü OH oksidasyon ajanları oluşmuştur. Robson vd. (2007), atıksuların elektrokimyasal oksidasyonunda BDD elektrodun benzen ve türevlerinde, resorsinol, hidrokinon vb. degradasyonunda etkili olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [53].

Bensalah vd. 2009 yılında pyrogallol içeren atık sularda bor doplanmış elmas (BDD) elektrot kullanarak pirogallolun elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlardır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri ile üretilen karboksil asitleri belirlemişlerdir. Araştırmacılar, 13.5 mM pirogallol ve 3333.33 mg/L Na_3PO_4 içeren çözeltinin voltametik sonuçlarında iki anodik oksidasyon pikini (fenol ve dihidroksibenzen) gözlemişlerdir. Pirogallolun bor doplanmış elmas (BDD) elektrodun anot üzerindeki davranışının dihidroksibenzene benzediğini, fakat hangisinin daha çok yükseltgendiğini ayırt edebilmenin zor olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında bor doplanmış elmas (BDD) elektrot ile suyun elektrolizinde yüksek miktarda OH radikallerinin üretildiğini belirlemişlerdir. Bu doğrultuda gerçekleştirdikleri çalışmalarında ilk basamakta karboksilik asitlerin oluştuğunu, en son basamakta ise CO_2 oluştuğunu belirtmişlerdir [58].

Yu-hong vd. (2008) Ti/BDD, Ti/Sb, Ti/RuO₂ ve Pt'den oluşan dört farklı anotla elektrokimyasal bozunmanın mekanizmasını incelemişler ve bisfenol A'nın elektrolizinde anotların etki ve performansları açısından önemli farklar oluştuğunu çalışmalarında gözlemişlerdir. 100 mg/L bisfenol A, 0.1 M Na_2SO_4 , 10 mA/cm² ve 50 mA/cm² akım yoğunluklarında; Ti/BDD, Ti/Sb anotlar bisfenol A'yı tamamen parçalarken Pt anodun orta derecede etkili olduğunu, Ti/RuO₂ anodun ise bisfenol A'yı parçalamada etkili olmadığını çalışmalarında belirlemişlerdir. Araştırmacılar bisfenol A'nın elektrokimyasal bozunması sırasında ara ürünleri tespit etmişler ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanarak ara ürünlerin miktar analizini yapmışlardır. Yu-hong vd. (2008), bisfenol A'nın elektrolizi için Ti/BDD ve Ti/Sb elektrotların Pt ve Ti/RuO₂ anotlarına kıyasla daha yüksek oksijen potansiyeline sahip olduklarını, Ti/Sb anodun hızlı pasivizasyona ve hızlı yapısal bozunmaya uğradığını çalışmalarında tespit etmişlerdir. Çalışmalarında 10 mA/cm² akım yoğunluğunda en iyi sonucu Ti/Sb anoduyla, 50 mA/cm² akım yoğunluğunda en iyi sonucu

Ti/BDD anoduyla elde etmişlerdir. Yu-hong vd. (2008), Ti/BDD'nin diğer anotlara göre bisfenol A'nın vb. organik kirleticilerin elektrokimyasal arıtılmasında daha umut verici olduğunu belirtmişlerdir [59].

Phutdhawong vd. 2000 yılında resorsinol bileşiklerinin giderimini elektrokoagülasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Elektrokoagülasyon yöntemi, organik bileşenleri ve birçok ağır metal iyonlarını endüstriyel atıksulardan uzaklaştırmada etkili bir yöntemdir. Çalışmalarında alüminyum anot kullanan araştırmacılar, elektrokoagülasyon yönteminin oldukça yararlı ve pratik bir yöntem olduğunu, sulu çözeltilerden kimyasal bileşenlerin uzaklaştırılmasında etkili olduğunu belirtmişlerdir [60].



Muruganathan vd. (2008) bor doplanmış elmas (BDD) elektrot kullanarak bisfenol A'nın mineralizasyonunu araştırmışlar ve bisfenol A'nın degradasyonunu yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) cihazı ile tayin etmişlerdir. Araştırmacılar, 25°C sıcaklık, 0.1 M Na₂SO₄ elektrolit derişimi ve 100 mA akımda, pH'nin arttıkça daha hızlı bozunmanın gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Muruganathan vd. (2008), bor doplanmış elmas (BDD) elektrotun, akım yoğunluğunun, pH ve bisfenol A konsantrasyonunun bisfenol A'nın degradasyonunu etkilediğini belirlemişlerdir [61].

Lei vd. 2009 yılında kimyasal atıksularda yaygın olarak bulunan, toksik ve kanserojen etkisi olan klorobenzenin elektrokimyasal degradasyonunu son yıllarda çok yaygın olarak kullanılan bor doplanmış elmas elektrot (BDD) ve platin elektrot kullanarak 5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0.05 M Na₂SO₄ elektrolit derişiminde ve 170 mg/L klorobenzen derişiminde araştırmışlardır. Bor doplanmış elmas (BDD) elektrotla yapılan çalışmada fenolün molar oranı %83; platinle yapılan çalışmada p-benzokinonun ortalama molar oranı %77 bulunmuştur. Bor doplanmış elmas (BDD) elektrotla yapılan çalışmada formik asit %47, oksalik asit %50; platinle yapılan çalışmada formik asit %93 bulunmuştur. Lei vd. (2009), bor doplanmış elmas (BDD) elektrotla 6 saatte toplam organik karbon (TOC) giderimini %94.5; platin elektrotla aynı koşullarda 8 saatte toplam organik karbon (TOC) giderimini %90.3 elde etmişlerdir. Araştırmacılar, platinin katalitik dekloronizasyonda, bor doplanmış elmas (BDD) elektrodun ise klorobenzenin toplam mineralizasyonunda etkili olduğunu ve bor doplanmış elmas (BDD) elektrodun çalışmalarına uygun olduğunu belirtmişlerdir [62].

Yi Jiang vd. 2010 yılında bor doplanmış elmas (BDD) elektrot ile 2-nitrofenol, 3-nitrofenol ve 4-nitrofenolün elektrokimyasal degradasyonunu pH 11’de 0.2 M Na₂SO₄ kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada analizler yüksek performanslı sıvı kromatografisinde DAD dedektör kullanarak yapılmıştır. Araştırmacılar nitrofenollerin voltametrik sonuçlarında çok farklılık olmadığını ve hepsinin bor doplanmış elmas (BDD) elektrotla degrade olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Yi Jiang vd. (2010), bor doplanmış elmas (BDD) elektrotla 5 saat reaksiyon sonunda 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün %93 degradasyonunu, 3-nitrofenolün %78 degradasyonunu elde etmişlerdir. Araştırmacılar, bozunmanın öncelikle aromatik halkadan nitro grubunun ayrılmasıyla başladığını, daha sonra aromatiklerin karboksilik asitlere degrade olduğunu, son olarak karboksilik asitlerin karbondioksit ve suya dönüştüğünü belirlemişlerdir. Yi Jiang vd. (2010), bor doplanmış elmas (BDD) elektrot kullanarak degradasyonun kolay ve kararlı olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [63].

Pablo vd. (2006) bor doplanmış elmas (BDD) elektrot kullanarak endüstriyel atıksuları elektrokimyasal yöntemle fenol türevlerinden arındırmaya çalışmışlardır. Çalışmalarında Na₂SO₄ ve H₂SO₄ elektrolit kullanan araştırmacılar, bor doplanmış elmas (BDD) elektrodun fenolik atıksuların arıtımında çok etkili olduğunu ve düşük enerji tüketimi ile diğer elektrokimyasal yöntemlerden daha başarılı olduğunu belirtmişlerdir. Pablo vd. (2006), çalışmalarında ana reaksiyon ürününü karbon dioksit olarak belirlemişlerdir [64].

Iniesta vd. (2001) elektrokimyasal yöntemle fenol giderimini bor doplanmış elmas (BDD) elektrot kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada düşük akım yoğunluğu ve yüksek fenol konsantrasyonunda fenolün bileşiklerine okside olduğunu belirlemişlerdir [65].

Pierna vd. (2001) hidrokinon, fenol ve p-benzokinonun CO₂ ve H₂O’ya elektrokimyasal yöntemle yükseltgenmesini sağlamak amacıyla Ni-Nb-Pt-Sn alaşım elektrot kullanmışlardır. 100 A/cm² akım yoğunluğunda üç saatlik elektrokimyasal yükseltgenme sonunda fenol, hidrokinon ve p-benzokinon CO₂ ve H₂O’ya dönüştürülmüştür. Araştırmacılar kalay ve platinin çalışmalarında daha etkili olduğunu belirtmişlerdir [66].

Johnson vd. (2000) gerçekleştirdikleri çalışmada organik maddelerin CO₂’ye yükseltgenmesi için uygun elektrolit malzemesini ve elektroliz koşullarını araştırmışlardır.

Bu amaçla, 4-klorofenol ve benzokininonun anodik yükseltgenmesi sırasında ara ürün olan karboksilik asidin oluşumunu incelemişlerdir. Araştırmacılar asidik ortamda sıcaklığın artmasıyla karboksilik asidin bozunma hızının arttığını belirlemişlerdir [67].

Bock vd. (2000) p-benzokininonun anodik yükseltgenmesini farklı anotlar kullanarak araştırmışlar ve uygulanan akım yoğunluğunun p-benzokininon giderim verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Uygulanan akım yoğunluğundaki artışın p-benzokininon giderim veriminde az bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, p-benzokininonun giderim veriminin anot malzemesinin özelliğinden etkilendiğini ve anot malzemesinin elektroaktif yüzey alanı özellikleri ile organiklerin giderilmesi arasında bir ilişki olduğunu belirlemişlerdir. Bock vd. (2000), fenolün p-benzokininona dönüşüm tepkimesinin hızlı gerçekleştiğini ve metal oksit anotların fenolü düşük yapılı alifatik asitlere yükseltgerken, antimon katkılı metal oksit anotların fenolü tamamen CO₂'ye yükseltgediğini çalışmalarında belirtmişlerdir [68].

Panizza vd. (2001) organik bileşiklerin giderimini bor doplanmış elmas (BDD) elektrot kullanarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Araştırmacılar, 27.2 mA/cm² akım yoğunluğu ve 2.2 V hücre potansiyeli çalışma koşullarında kesikli ve geri döngülü olarak işletilen karıştırılmalı bir elektrokimyasal reaktörde fenolün anodik yükseltgenmesini başarıyla gerçekleştirmişlerdir [69].

Comninellis vd. (1998) fenolün elektrokimyasal oksidasyonunu 20-50°C sıcaklıkta, 12.2 pH değerinde ve 0.1-0.05 A/cm² akım yoğunluğunda araştırmışlar ve 10 mM başlangıç derişimindeki fenolün toplam organik karbon giderimini tamamen sağlamışlardır [70].

Palcaro vd. (1997), klorofenol içeren atıksuyun elektrokimyasal arıtımını anot ve katot bölümleri birbirinden membran ile ayrılmış 0.5 dm³ hacmindeki elektroliz hücresinde araştırmışlardır. Araştırmacılar 0.6 mmol/dm³ başlangıç derişimi, 25°C sıcaklık ve 200 mA akım uygulayarak 1 saat reaksiyon süresi sonunda fenolü tamamen gidermişlerdir [71].

2.8. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ (RSM)

Cevap yüzey yöntemi (response surface methodology, RSM) mühendislikle ilgili optimizasyon problemlerinin çözümünde araştırmacılara yardımcı olan; deneysel stratejilerin ve sistemin cevabı üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler ile proses

değişkenlerinin arasındaki ilişkiyi belirleyen optimizasyon tekniklerini içeren bir yöntemdir [72].

Genel olarak cevap yüzey yöntemi, eleme denemeleri, uygun bölge araştırması ve prosesin optimizasyonunu kapsayan üç aşamadan oluşmaktadır. Yöntemin uygulanması için öncelikle bağımsız değişkenler ve bu değişkenlerin değişim aralıkları belirlenmektedir [73]. Bağımsız değişkenlerin etkisi sonucunda incelenecek olan bağımlı değişken seçilir. Yazılım tarafından oluşturulan deney programı uygulanır ve her deneyin cevap değeri ölçülür. Elde edilen veriler ile sistemin modellenmesi yapılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır [74].

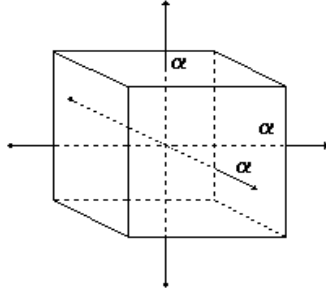
2.8.1. Cevap Yüzey Modelinin Oluşturulması

Cevap yüzey yönteminde sistemin cevabı bağımsız değişkenin doğrusal fonksiyonu olarak iyi uyum veriyorsa birinci dereceden polinom denklem; sistemin cevap yüzeyinde eğrilik varsa ikinci dereceden polinom denklemler kullanılmalıdır. Birinci dereceden polinom modeller gerçek cevap yüzeyindeki eğriliği tanımlamada yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden cevap yüzey modelleri ise, esnekliği nedeniyle çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden cevap fonksiyonunda kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak uygulanabilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolaylıkla belirlenebilmektedir [74].

İki düzeyli faktörler içeren deney tasarımları 2^k faktöriyel deney tasarımları olarak adlandırılır ve birinci dereceden modellerdir. Faktör düzeyi üç olan deney tasarımları ikinci derece modeller olarak adlandırılır. İkinci derece model Eşitlik 2.16'da verilmiştir [75]. Eşitlikte; β_0 kayma, χ bağımsız değişkenler ve ε deneysel hatadır.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \chi_1 + \beta_2 \chi_2 + \beta_1 \chi_1^2 + \beta_{22} \chi_2^2 + \beta_{12} \chi_1 \chi_2 + \varepsilon \quad (2.16)$$

İkinci dereceden bir cevap yüzeyi modelinin oluşturulmasında merkezi kompozit deney tasarımı kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Deney tasarımı, k faktör sayısı olmak üzere, 2^k iki düzeyli faktöriyel deney ile 2k eksenel nokta ve n_c sayıda merkez noktadan oluşur. Modelde yer alan faktörlerin en az üç düzeyli olması gereklidir. Şekil 2.3'te üç değişkenli merkezi kompozit tasarımın geometrik çizimi verilmiştir [75].



Şekil 2.3. Üç faktörlü (k=3) için merkezi kompozit tasarımı

2.8.2. Modelin Uygunluk Tespiti

Modelin uygunluk tespitinde regresyon modelinin tahmininin yapılması, daha sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığı ve bu denklemin kullanılarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağı konusunda araştırma yapılması gerekmektedir [76].

Seçilen modelin matematiksel biçiminin gerçek ortalama cevabı temsil edebildiği yapılan varsayım analizlerinden test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), model uygunsuzluğunun test edilmesi gibi istatistiksel yöntemler uygulanmaktadır [74].

2.8.3. Optimizasyon

Proseslerin optimizasyonu genellikle sistemin performansını veya ürünün kalite ölçütlerini belirleyen çok sayıda cevapla aynı çalışmaktadır. Bu cevapların bazılarının maksimum, bazılarının minimum seviyede tutulması gerekmekte, bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer olması istenmektedir. Birçok durumda, bir cevabın geliştirilmesi diğer bir cevap üzerinde olumsuz bir etki oluşturabilmekte ve bu yüzden, optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm cevapların hep birlikte ele alınması gerekmektedir. Ancak bu durumda, optimizasyon oldukça karmaşık bir hal almakta ve bu problemi çözmek için farklı yaklaşımlar da öne sürülmektedir. Tek cevaplı optimizasyon problemlerinin çözümü durağan noktaların hesaplanması ile yapılabilmektedir. Durağan noktaların hesaplanması iki yolla yapılır:

- Model içinde yer alan bağımsız değişkenlerin her biri için kısmi türevler alınarak sıfıra eşitlenir ve denklem sistemi çözülür. Her bağımsız değişken için elde edilen değerler modelde yerlerine konularak durağan noktalar için cevap hesaplanır.
- Matris yardımı ile durağan noktaların hesaplanması da yapılabilmektedir [74].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KESİKLİ SİSTEM DENEYLERİNİN PLANLANMASI

Kesikli karıştırmalı elektrokimyasal reaktörde resorsinol çözeltisi hazırlanarak elektrolit derişimi, resorsinol derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

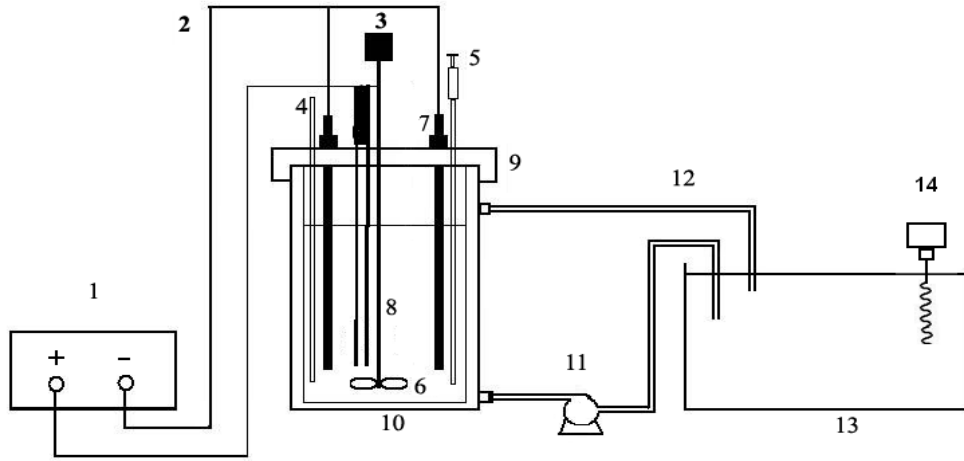
Çizelge 3.1. Deneysel Tasarım

| Bağımsız Değişkenler | Kodlanmış Değişkenler | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 |
| Resorsinol Derişimi (mg/L) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| Elektrolit Derişimi (g/L) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Akım Yoğunluğu (mA/cm ²) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |

3.2. KESİKLİ ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR

Kesikli elektrokimyasal reaktör deney düzeneği Rettberg marka DURAN[®] camdan yapılmış ceketli elektrokimyasal reaktörden, Memmert marka programlanabilir su banyosundan, GW Instek marka PST-3202 model programlanabilir doğru akım güç kaynağından, Heidolph marka 5206 model peristaltik pompadan ve Heidolph marka RZR2021 model mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Kesikli elektrokimyasal reaktör üzerinde farklı sayıda ve uzaklıkta elektrot yerleştirilmesine olanak sağlayan Delrin[®] reaktör kapağı laboratuvarımızda tasarlanmıştır. Reaktör kapağında reaksiyon sıcaklığının kontrolü için termometre mevcuttur. Net reaksiyon hacmi 600 mL olan elektrolitik hücrede elektrot olarak toplam 260 cm² yüzey alanına sahip bor doplanmış elmas anot ve demir katot kullanılmış ve akım programlanabilir doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır.

Reaktörün merkezine mekanik karıştırmayı sağlayan cam karıştırıcı yerleştirilmiştir. Reaktördeki sıcaklık kontrolü, sıcaklığı programlanabilir bir su banyosunda bulunan ısıtma/soğutma suyunun peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaştırılması ile sağlanmıştır. Şekil 3.1’de kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi, Şekil 3.2’de kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi

- 1 Doğru akım güç kaynağı
- 2 Elektrot kabloları
- 3 Mekanik karıştırıcı
- 4 Termometre
- 5 Örnek alma enjektörü
- 6 Cam karıştırıcı
- 7 Fe elektrotlar
- 8 BDD elektrot
- 9 Delrin® reaktör kapağı
- 10 Elektrokimyasal reaktör
- 11 Peristaltik pompa
- 12 Isıtma/soğutma suyu besleme boruları
- 13 Su banyosu
- 14 Isıtıcı



Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi



Şekil 3.3. HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) sistemi

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çalışmada kullanılan sodyum sülfat (Riedel-de Haen) ve resorsinol (Merck) yüksek saflıkta temin edilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan örneklerin kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için Merck (Kod No. 14541) test kitleri, HPLC analizinde HPLC saflıkta Merck Metanol kullanılmıştır. Resorsinol çözeltisi, laboratuvarımızda GFL-2008 ve Merck Millipore® Simplicity UV ile üretilen saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.4. ANALİZLER

Resorsinol çözeltisinin elektrokimyasal yöntemle gideriminin araştırıldığı deneylerde kimyasal oksijen ihtiyacı, HPLC ve pH analizleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal

oksijen ihtiyacı (KOİ), su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir [77].

pH analizleri için Inolab marka WTW 720 model pH metre, kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri için Merck marka Spectroquant® 420 model termoreaktör ile Merck marka Nova 60 model su/atıksu spektrofotometresi kullanılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi Merck marka 14541 kodlu test kiti ile yapılmıştır. Merck marka 14541 kodlu kimyasal oksijen ihtiyacı kiti ile 25-1500 mg/L aralığında analiz yapılabilmektedir. Belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan 10 mL örneklerin önce pH analizi yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için 3 mL örnek kullanılmıştır. Örnek, kimyasal oksijen ihtiyacı kiti üzerine eklenmiştir. Test kiti karıştırılarak 148°C'de iki saat süresince oksidasyon reaksiyonu için termoreaktöre yerleştirilmiştir. İki saat sonunda termoreaktörden alınan kitler 10 dakika sonra şiddetli olarak karıştırılmış ve oda sıcaklığına soğuyana kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğuyan kitlerin kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi Merck Nova 60 su/atıksu fotometresinde ölçülmüştür. Kimyasal oksijen ihtiyacı, su ve atıksuların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir örneğe ait kimyasal oksijen ihtiyacı değeri, biyolojik oksijen ihtiyacından farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Bu sebeple kimyasal oksijen ihtiyacı değeri biyolojik oksijen ihtiyacı değerine eşit veya daha büyük olmaktadır. Kimyasal oksijen ihtiyacı organik maddelerin oksidasyon basamağının bir göstergesidir [77].

HPLC analizleri için Shimadzu Prominence marka sıvı kromatografi cihazı kullanılmıştır. Analiz 75/25 metanol/su mobil fazında, 40°C kolon sıcaklığında, 270 nm dalga boyunda ve 1mL/dak akış hızında yapılmıştır. Belli aralıklarda optimum şartlarda gerçekleştirilen reaksiyondan alınan örneklerin kromatografi cihazında konsantrasyonu ölçülmüştür. 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L resorsinol konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler ile kromatografi cihazında kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş belli aralıklarda alınan örneklerin konsantrasyonu bu kalibrasyon doğrusu yardımıyla belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada resorsinol başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin resorsinol giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler cevap yüzey yöntemi uygulanarak değerlendirilmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullarda reaksiyon kinetiği belirlenmiştir.

4.1. KESİKLİ SİSTEM ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR ÇALIŞMALARI

Kesikli sistem çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kesikli sistem çalışmasında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi %5.9-92; akım verimi %1-56.72 ve enerji tüketimi 38.954-260.278 kWh/kg KOİ giderimi aralığında hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal proseslerde elektrotlarda bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Akım verimi, elektrokimyasal reaksiyonlar ile ilişkilidir ve elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki önemli ölçütlerden birisidir. Akım verimi, Eşitlik 4.1’de kimyasal oksijen ihtiyacı temelinde hesaplanmaktadır [70]. Eşitlik 4.1’de, i akım şiddetini (A), Δt reaksiyon süresini (dakika), $KOİ_{t+\Delta t}$ $t+\Delta t$ süre sonunda kimyasal oksijen ihtiyacı derişimini (g/L), $KOİ_t$ t süre sonunda kimyasal oksijen ihtiyacı derişimini (g/L), F Faraday sabitini (96487 C/mol), V reaksiyon hacmini (L) belirtmektedir.

$$\text{Akım verimi} = \frac{(KOİ_t - KOİ_{t+\Delta t})FV}{8i\Delta t} \quad (4.1)$$

Çalışmada enerji tüketimi Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlik 4.2’de V_{ort} ortalama uygulanan potansiyel farkını (V), i akım şiddetini (A), t reaksiyon süresini (saat), V reaksiyon hacmini (L), C_o başlangıç anındaki KOİ derişimini (mg/L) ve C_t t süre sonundaki KOİ derişimini (mg/L) belirtmektedir.

$$\text{Enerji tüketimi (kWh/kg KOİ giderimi)} = \frac{V_{ort}it}{(C_o - C_t)V} \quad (4.2)$$

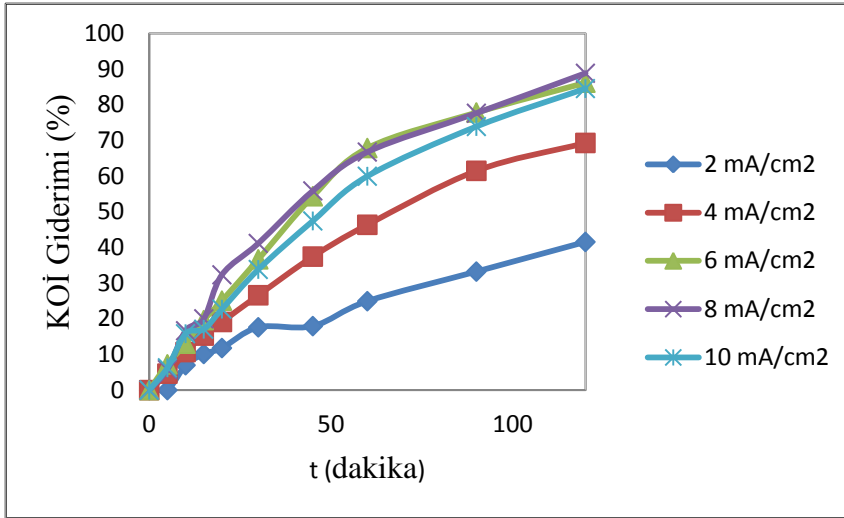
Tablo 4.1. Kesikli sistem çalışma sonuçları (t:120 dakika)

| NO | BAŞLANGIÇ DERİŞİMİ (mg/L) | ELEKTROLİT DERİŞİMİ (g/L) | SICAKLIK (°c) | AKIM YOĞUNLUĞU (mA/cm²) | pH | KOİ GİDERİMİ | AKIM VERİMİ (%) | ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/kg KOİ giderimi) |
|-----------|--|--------------------------------------|--------------------------|---|-----------|-------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | 300 | 10 | 35 | 6 | 7.06 | 87 | 33.15 | 89.742 |
| 2 | 400 | 5 | 40 | 4 | 7.40 | 57.2 | 42.99 | 66.124 |
| 3 | 300 | 10 | 45 | 6 | 6.62 | 72 | 27.52 | 104.744 |
| 4 | 400 | 15 | 30 | 4 | 6.68 | 64.7 | 51.07 | 38.954 |
| 5 | 300 | 10 | 25 | 6 | 5.32 | 76.7 | 30.52 | 124.573 |
| 6 | 200 | 15 | 40 | 4 | 7.01 | 78.6 | 31.32 | 59.659 |
| 7 | 500 | 10 | 35 | 6 | 3.75 | 84.4 | 53.91 | 52.961 |
| 8 | 200 | 5 | 30 | 4 | 4.77 | 67 | 26.75 | 104.032 |
| 9 | 200 | 5 | 30 | 8 | 6.90 | 74.2 | 15.35 | 302.728 |
| 10 | 300 | 10 | 35 | 6 | 7.19 | 88.8 | 32.25 | 87.252 |
| 11 | 200 | 5 | 40 | 8 | 7.49 | 88.2 | 17.14 | 260.278 |
| 12 | 400 | 15 | 40 | 8 | 5.68 | 74 | 27.60 | 99.106 |
| 13 | 300 | 10 | 35 | 6 | 7.35 | 87.1 | 34.28 | 76.621 |
| 14 | 400 | 5 | 30 | 8 | 4.78 | 74.4 | 27.06 | 183.063 |
| 15 | 200 | 15 | 40 | 8 | 6.03 | 82.9 | 16.16 | 151.242 |
| 16 | 200 | 15 | 30 | 8 | 6.78 | 86.9 | 16.33 | 163.917 |
| 17 | 400 | 5 | 30 | 4 | 6.79 | 70.9 | 56.72 | 64.040 |
| 18 | 300 | 10 | 35 | 6 | 7.47 | 90.3 | 32.19 | 94.909 |
| 19 | 300 | 10 | 35 | 2 | 3.51 | 41.5 | 44.88 | 48.705 |
| 20 | 300 | 10 | 35 | 6 | 6.99 | 88.4 | 33.45 | 76.667 |
| 21 | 300 | 20 | 35 | 6 | 7.26 | 85.3 | 32.19 | 75.100 |
| 22 | 200 | 5 | 40 | 4 | 6.32 | 78.8 | 30.07 | 91.751 |

| | | | | | | | | |
|----|-----|----|----|----|------|------|-------|---------|
| 23 | 400 | 15 | 40 | 4 | 5.98 | 67.8 | 50.17 | 39.698 |
| 24 | 300 | 0 | 35 | 6 | 6.94 | 5.9 | 1 | 46.758 |
| 25 | 400 | 5 | 40 | 8 | 6.32 | 87.2 | 30.83 | 163.495 |
| 26 | 100 | 10 | 35 | 6 | 4.20 | 92 | 11.97 | 232.288 |
| 27 | 300 | 10 | 35 | 6 | 7.24 | 57.3 | 26.87 | 97.994 |
| 28 | 200 | 15 | 30 | 4 | 4.83 | 74.2 | 29.17 | 75.069 |
| 29 | 400 | 15 | 30 | 8 | 6.47 | 85.7 | 31.28 | 101.898 |
| 30 | 300 | 10 | 35 | 10 | 7.38 | 84.5 | 19.39 | 212.282 |
| 31 | 200 | 10 | 35 | 6 | 7.27 | 85.5 | 22.50 | 121.502 |
| 32 | 400 | 10 | 35 | 6 | 3.83 | 90.2 | 45.35 | 71.470 |
| 33 | 300 | 10 | 35 | 4 | 4.51 | 69.3 | 39.04 | 54.962 |
| 34 | 300 | 10 | 35 | 8 | 6.65 | 81.4 | 24.91 | 119.897 |
| 35 | 300 | 5 | 35 | 6 | 7.23 | 59.6 | 22.62 | 176.830 |
| 36 | 300 | 15 | 35 | 6 | 6.36 | 80.7 | 31.53 | 76.020 |
| 37 | 300 | 10 | 30 | 6 | 6.12 | 69.3 | 34.40 | 71.563 |
| 38 | 300 | 10 | 40 | 6 | 6.14 | 77.7 | 32.79 | 80.505 |

4.1.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğu elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinde etkili en önemli parametredir [78]. Akım yoğunluğunun etkisinin araştırılması için akım yoğunluğu 2-10 mA/cm² aralığında değiştirilmiş, diğer koşullar 35°C sıcaklık, 300 mg/L resorsinol konsantrasyonu ve 10 g/L Na₂SO₄ elektrolit derişiminde sabit tutulmuştur. Şekil 4.1'de akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir.

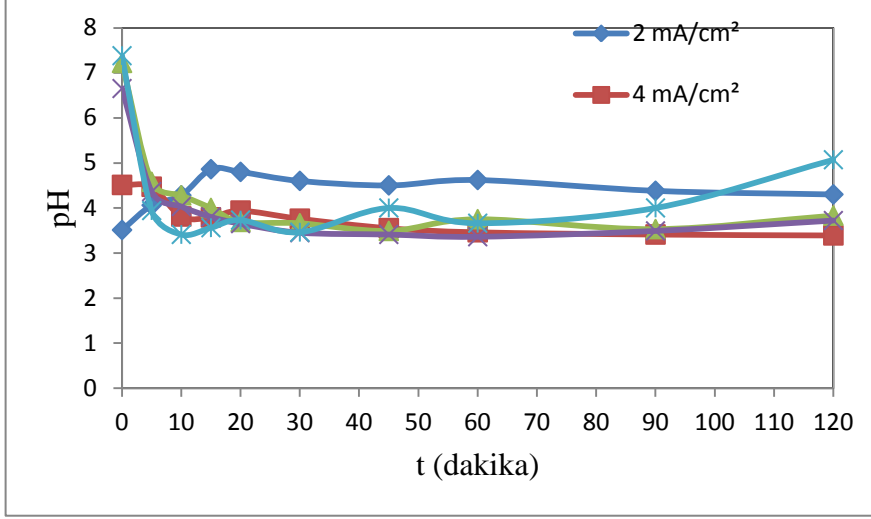


Şekil 4.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin akım yoğunluğu ile değişimi (sıcaklık: 35°C; Na₂SO₄: 10 g/L; resorsinol: 300 mg/L)

Akım yoğunluğunun artması ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderim yüzdesi artmıştır. 2 mA/cm², 4 mA/cm², 6 mA/cm², 8 mA/cm² ve 10 mA/cm² akım yoğunluklarında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi 120 dakika sonunda sırasıyla %41.5, %69.3, %86.2, %88.8 ve %84.5 olarak elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun artması reaksiyon ortamından daha fazla miktarda akım geçmesini sağlamış ve OH[•] radikallerinin üretiminin artması ile bileşiklerin degradasyon verimini de artırmıştır [79, 80].

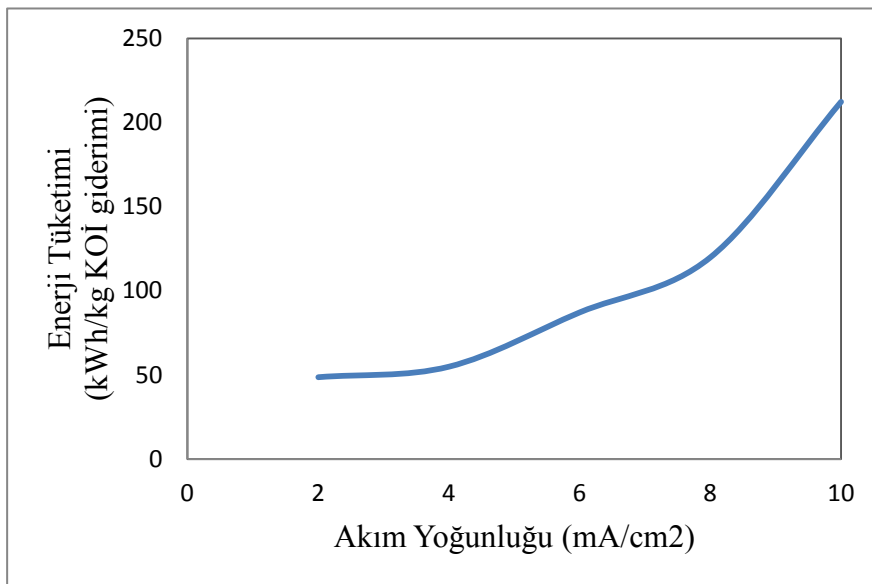
Yüksek akım yoğunluğunda kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin yüksek olması oksidasyon mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir [81]. Faraday kanununa göre çözelti içerisindeki elektrotta ortaya çıkan madde miktarı, çözülden geçen akım ile orantılı olduğundan akım yoğunluğuyla degradasyon verimi doğru orantılı olarak artış göstermektedir [82].

Asaithambi vd. (2011) akım yoğunluğunun etkisini 1-5 A/dm² akım yoğunluğu aralıklarında incelemişler ve akım yoğunluğunun arttırılmasının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimini arttırdığını çalışmalarında belirtmişlerdir. 5 A/dm² akım yoğunluğunda ve 5 g/L elektrolit derişiminde %80.74 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi elde etmişlerdir [83].



Şekil 4.2. Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.2.'de akım yoğunluğunun pH üzerindeki etkisi görülmektedir. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda pH 3.5-5.0 değerleri arasında elde edilmiştir.

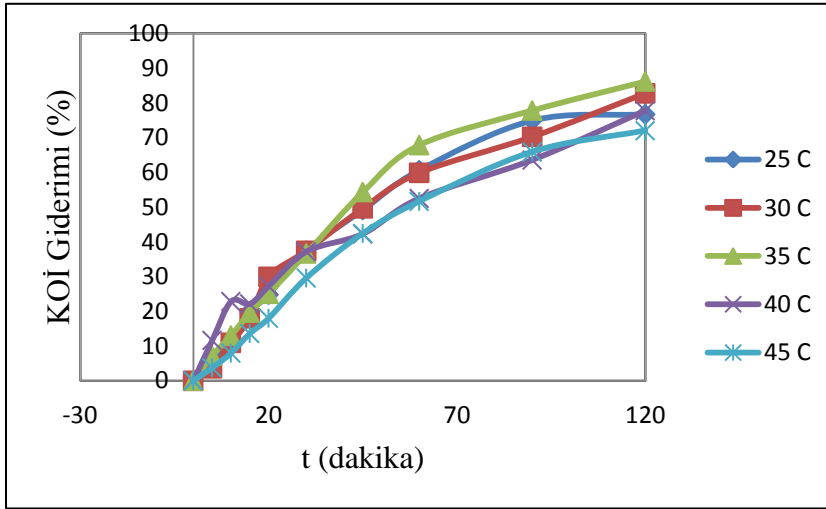


Şekil 4.3. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.3'te akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektroliz sırasında artan akım yoğunluğu ile enerji tüketimi artmaktadır. Akım şiddetinin yüksek değerlerde uygulanması elektroliz işleminde hidrojen ve oksijen çıkışının artmasına ve dolayısıyla da maliyetin artmasına sebep olmaktadır. Akım şiddeti düşük değerlerde uygulandığında ise elektroliz süresi uzamakta ve yine maliyet artışına sebep olmaktadır [50]. Bu nedenle elektroliz işleminde akım şiddeti çok iyi ayarlanmalıdır.

4.1.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının resorsinolün degradasyonu üzerindeki etkisi 25-45°C aralığında incelenmiştir. 300 mg/L resorsinol derişiminde, 6 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 10 g/L elektrolit derişiminde farklı reaksiyon sıcaklıkları için gerçekleştirilen çalışmanın kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (akım yoğunluğu: 6 mA/cm²; Na₂SO₄: 10 g/L; resorsinol: 300 mg/L)

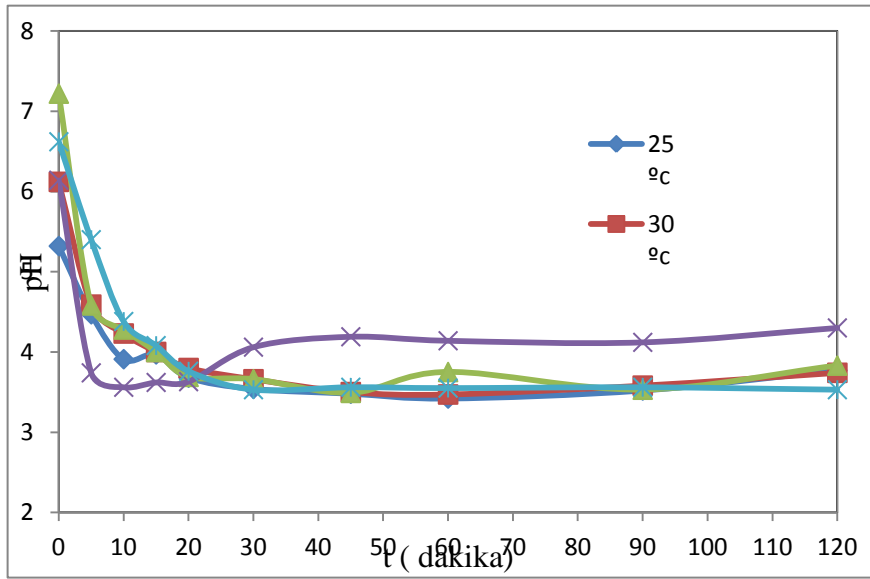
25°C, 30°C, 35°C, 40°C ve 45°C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerde 120 dakika sonunda kimyasal oksijen giderimi ihtiyacı sırasıyla %76.7, %82.7, %86.2, %77.7 ve %72 olarak elde edilmiştir.

Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde BDD anot kullanıldığında, elektrot yüzeyinde aktif oksitleyici olan OH[•] radikalleri adsorplanmaktadır [81].

Santos vd. (2006), organik maddelerin oksidasyonunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça elektroliz veriminin artmasının nedenlerini aşağıdaki biçimde belirlemişlerdir:

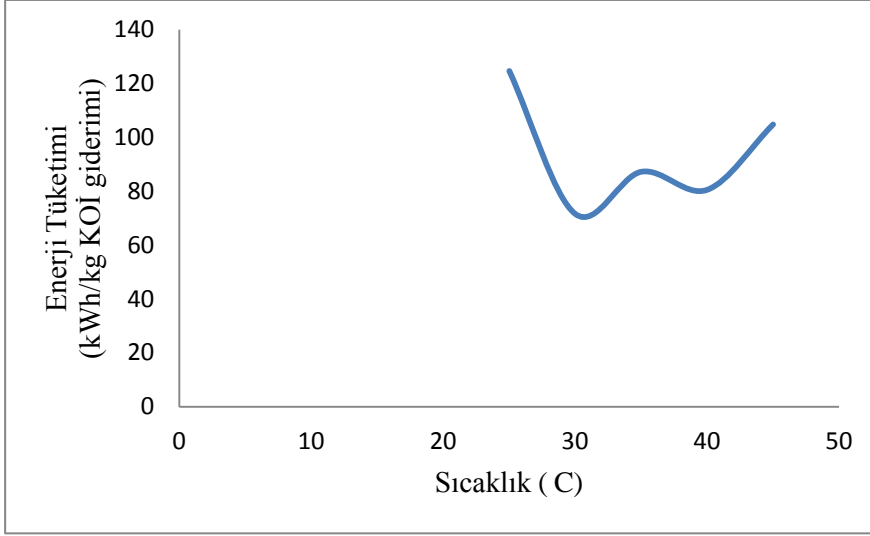
- i. organik bileşenlerin oksidasyon reaksiyonunun kinetik karakterine bağlı olarak verimi artırması,
- ii. yüksek reaksiyon sıcaklıklarında toplam askıda organik maddelerin daha kolay çözünmeleri ile oksidasyonu kolaylaştırması ve bu nedenle verim artışının olması,
- iii. yüksek sıcaklıkta elektroliz sırasında meydana gelen gaz ürünlerin elektroliz verimini artırması [81].

Sourour vd. (2010) çalışmalarında sıcaklığın kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi üzerinde etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar sıcaklık arttığında ortamda oluşan güçlü oksitleyicilerle KOİ gideriminin arttığını ve %97'ye yakın verim elde ettikleri çalışmalarında belirtmişlerdir [84].



Şekil 4.5. Reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.5.'de reaksiyon sıcaklığının pH üzerindeki etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artması pH değerlerinde belirgin bir etki göstermemiştir. Elektrokimyasal degradasyon sırasında ilk 20 dakikada reaksiyon ortamında pH çok hızlı düşmüştür. Şekil 4.5'de 120 dakika reaksiyon süresi sonunda pH değerleri 3.53-4.3 arasında elde edilmiştir.



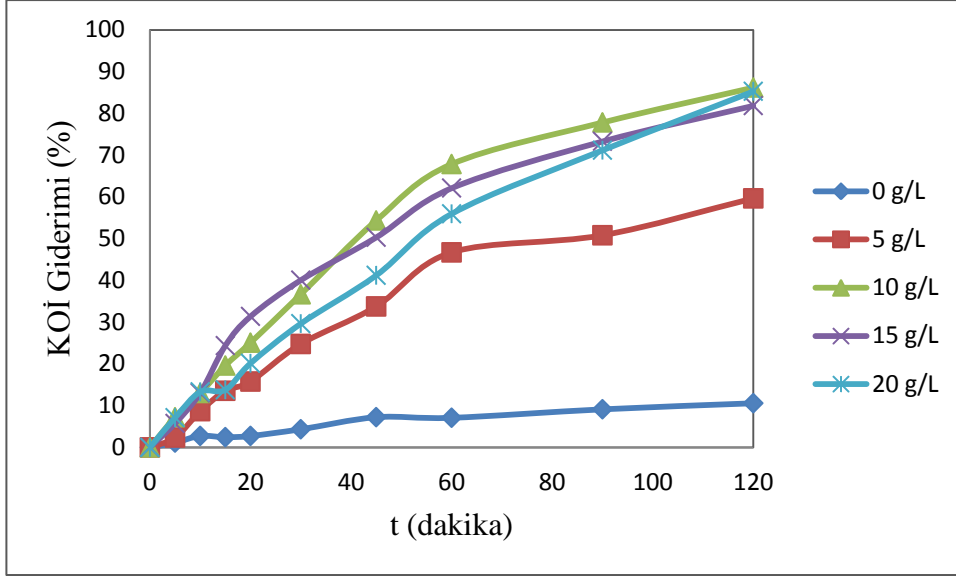
Şekil 4.6. Reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.6’da reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En yüksek enerji tüketimi 25°C ve 45°C reaksiyon sıcaklığında belirlenmiştir.

4.1.3. Elektrolit Derişiminin Etkisi

Elektrokimyasal hücrelerde elektrik akımı elektrolit içerisinde bulunan iyonlar aracılığı ile iletildiğinden, elektrolit derişimi elektrokimyasal oksidasyonda önemli bir etki göstermektedir [71, 83].

Elektrolit derişimin elektrokimyasal reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla elektrolit derişimi 0-20 g/L arasında değiştirilmiş ve diğer koşullar 6 mA/cm² akım yoğunluğu, 35°C sıcaklık ve 300 mg/L resorsinol derişiminde sabit tutulmuştur. Şekil 4.7.’de elektrolit derişiminin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi (KOİ) üzerindeki etkisi görülmektedir. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sırasıyla %10.6, %59.6, %86.2, %81.8 ve %85.3 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin elektrolit derişimi ile değişimi (akım yoğunluğu: 6 mA/cm²; sıcaklık: 35°C; resorsinol: 300 mg/L)

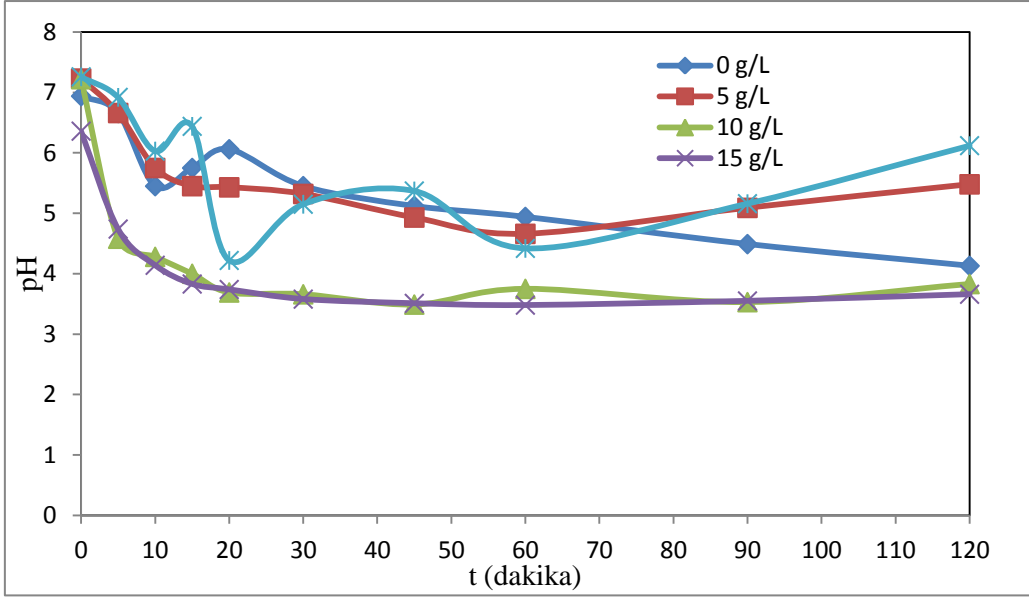
Elektrolit derişiminin artmasıyla giderim verimi artmış, ancak 10 g/L elektrolit derişiminin üzerinde verim azalmaya başlamıştır. Destek elektrolit bulunmayan koşullarda ise kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi çok düşük verimle elde edilmiştir. Bunun nedeni, atıksu içindeki iyonlaşabilen bileşiklerin belirli ölçüde elektrolit işlevi görmesine rağmen elektroliz işleminin yeterli seviyede gerçekleşmemesidir. Elektrolit eklenmesiyle oluşan negatif ve pozitif iyonlar reaksiyon ortamının iletkenliğini artırarak reaksiyonu hızlanmasını sağlamıştır [85].

Elektrokimyasal oksidasyonda BDD anot ve destek elektrolit olarak Na₂SO₄ kullanıldığında SO₄⁻² iyonlarının oksidasyonu ile persülfat iyonlarını oluşturur. Bununla birlikte, ortamda destek elektrolitin fazla miktarda bulunması OH[•] radikallerinin oluşum miktarını arttırarak KOİ giderimini arttırmaktadır [79].



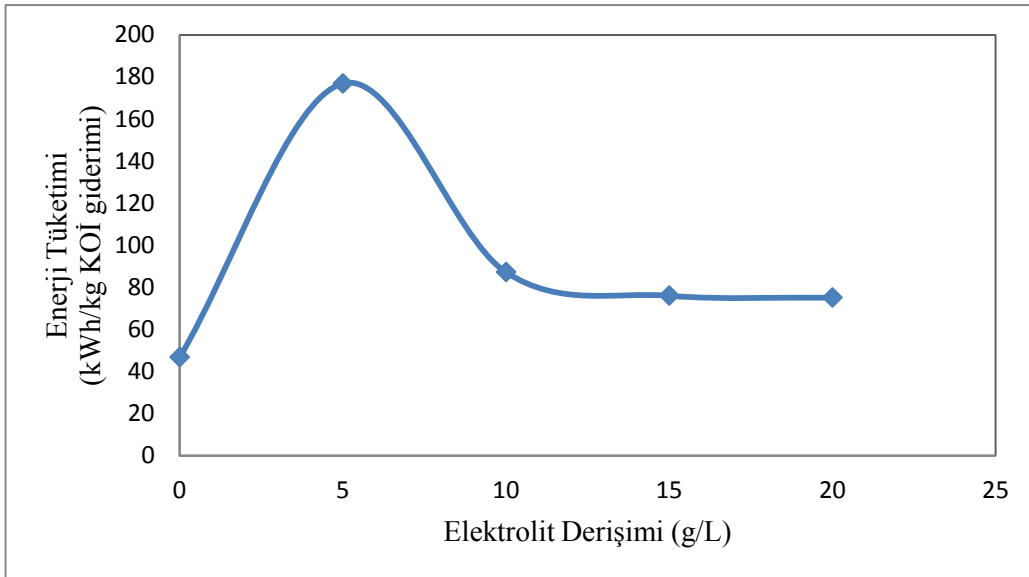
Palma vd. (2010) BDD anot kullanarak Na₂SO₄ derişiminin elektrokimyasal degradasyon üzerindeki etkisini 7.1-50 g/L aralığında araştırmışlar ve elektrolit derişimi

arttıkça kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminin arttığını belirlemiştir[86].



Şekil 4.8. Elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.8'de elektrolit derişiminin pH üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında reaksiyon ortamında aşırı miktarda oluşan H^+ iyonları ile pH çok hızlı düşmüş, reaksiyon koşullarına bağlı olarak 120 dakika reaksiyon süresi sonunda pH 3.83-6.12 aralığında elde edilmiştir.

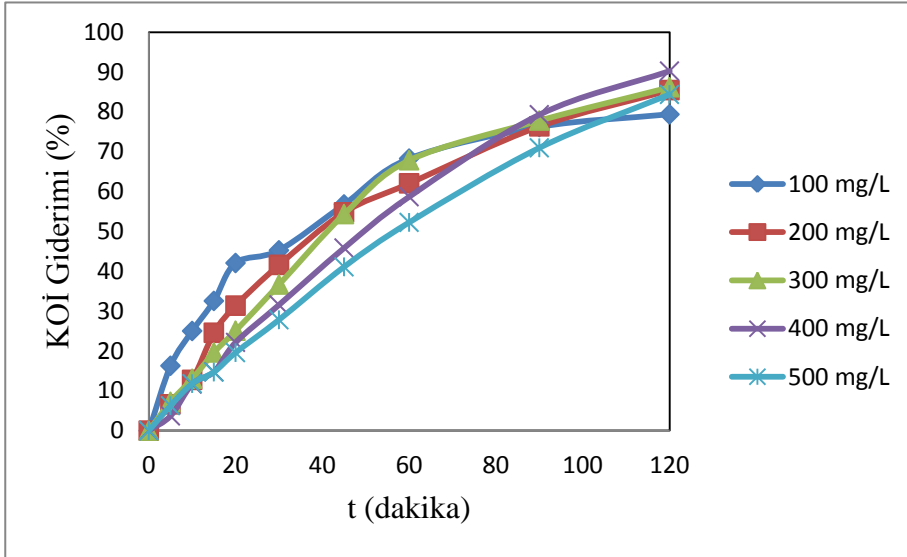


Şekil 4.9. Elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.9’da elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon ortamında iletkenliği sağlayacak elektrolit bulunmadığı durumda en düşük enerji tüketimi 46.75 kWh/kg KOİ giderimi olarak, en yüksek enerji tüketimi 5 g/L elektrolit derişiminde 176.83 kWh/kg KOİ olarak elde edilmiştir.

4.1.4. Resorsinol Derişiminin Etkisi

Resorsinol başlangıç derişiminin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi 35°C sıcaklık, 10 g/L Na₂SO₄ elektrolit derişimi ve 6 mA/cm² akım yoğunluğunda incelenmiştir. 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L resorsinol başlangıç derişimlerinde kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sırasıyla %79.4, %85.5, %86.2, %90.2 ve %84.4 olarak elde edilmiştir.



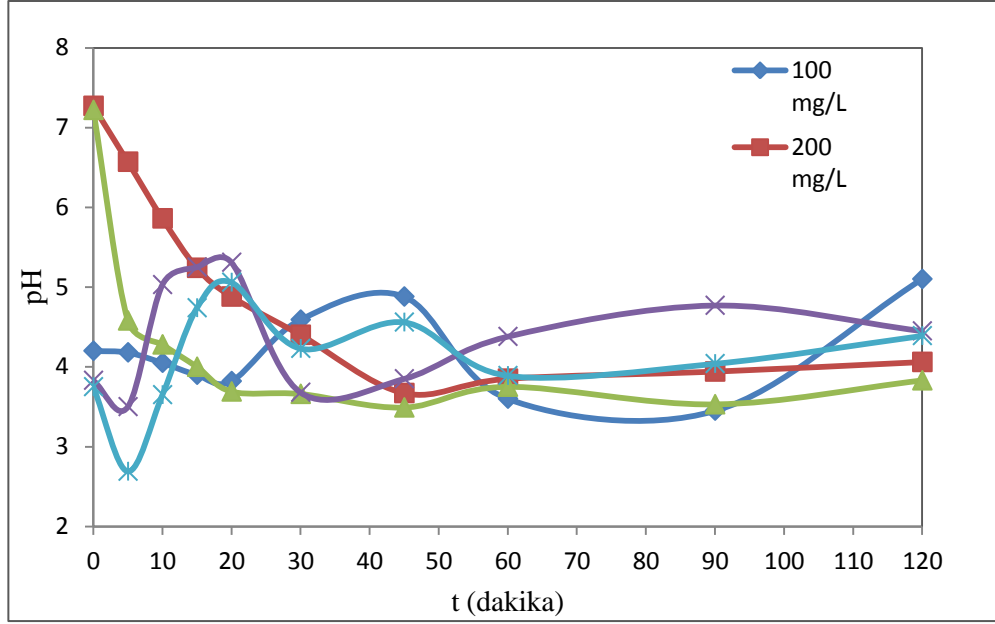
Şekil 4.10. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin resorsinol derişimi ile değişimi (akım yoğunluğu: 6 mA/cm²; sıcaklık: 35°C; Na₂SO₄: 10 g/L)

Şekil 4.10’da en yüksek KOİ gideriminin 400 mg/L resorsinol derişiminde %90.2 verimle elde edildiği görülmektedir. Derişim arttıkça aynı koşullarda verimin arttığı ancak 400 mg/L başlangıç derişiminin üzerinde verimin azalmaya başladığı belirlenmiştir.

Nejmeddine vd. (2012) BDD anot kullanarak 25°C sıcaklıkta ve 50-200 mg/L derişim aralığında salisilik asidin elektrokimyasal degradasyonunu incelemişler ve çalışmalarında salisilik asidin derişiminin artmasıyla renk gideriminin arttığını, oksidasyon

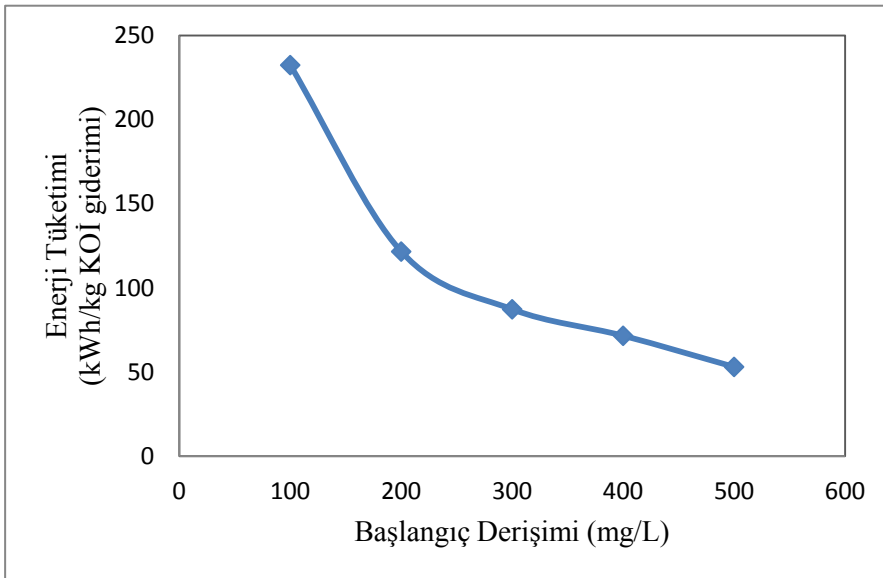
ürünleri olarak katekol, 2,3-dihidroksil benzoik asit ve hidrokinonun oluştuğunu belirlemişlerdir [80].

Brinzila vd. (2012) BDD anot kullanarak tetrasisklinin elektrokimyasal degradasyonunda başlangıç derişiminin etkisini 100 mg/L ve 150 mg/L’de araştırmışlar; başlangıç derişimi arttırıldığında %93 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi elde etmişlerdir [87].



Şekil 4.11. Resorsinol derişiminin pH değışimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.11’de resorsinol derişiminin pH üzerindeki etkisi görülmektedir. pH, 120 dakika reaksiyon süresi sonunda 3.83-5.10 aralığında elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Resorsinol derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.12’de resorsinol derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Enerji tüketimi resorsinol derişimi arttıkça 232.29 kWh/kg KOİ giderimi değerinden 52.96 kWh/kg KOİ giderimi değerine düşmüştür.

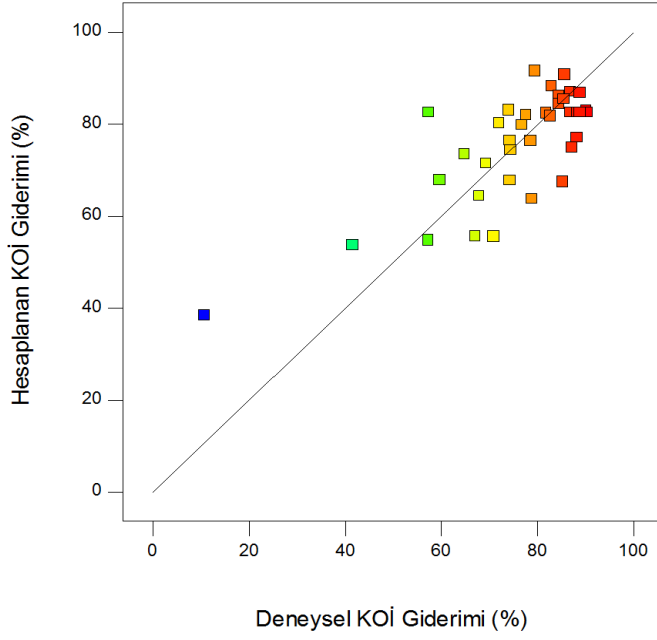
4.2. İŞLETİM PARAMETRELERİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Çalışmada işletim parametrelerinin optimizasyonu cevap yüzey yöntemi ile yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında elde edilen yaklaşım fonksiyonlarından \hat{y}_1 KOİ giderimini, \hat{y}_2 enerji tüketimini; x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 ’de sırasıyla resorsinol derişimi, akım yoğunluğu, Na₂SO₄ derişimini ve reaksiyon sıcaklığını göstermektedir.

4.2.1. KOİ Giderimi İçin Cevap Yüzey Modeli

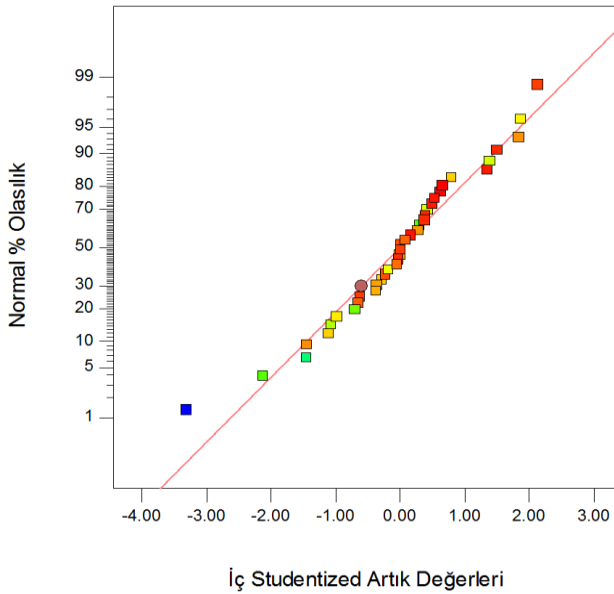
Resorsinolün elektrokimyasal degradasyonunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.6’da verilmiştir.

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 = & -87,73641 + 0,010955 x_1 + 10,55437 x_2 + 10,92951 x_3 + 3,72522 x_4 \\ & + 8,46875 \times 10^{-1} x_1 x_2 - 1,48750 \times 10^{-1} x_1 x_3 - 4,46250 \times 10^{-1} x_1 x_4 - 0,036875 x_2 x_3 + \\ & 0,034375 x_2 x_4 - 0,082750 x_3 x_4 + 1,60235 x_1^2 - 0,84059 x_2^2 - 0,29579 x_3^2 - \\ & 0,024965 x_4^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$



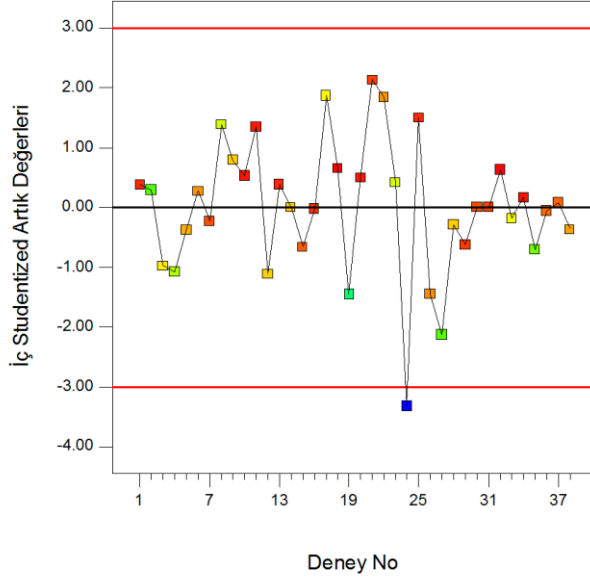
Şekil 4.13. KOİ giderimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı

Şekil 4.13’de hesaplanan ve deneysel KOİ değerlerinin grafiği görülmektedir. Deneysel değerler deneyden elde edilen verilerden, hesaplanan değerler ise yaklaşım fonksiyonları kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.13’de KOİ giderimi için R^2 değeri 0.60 olarak hesaplanmıştır.

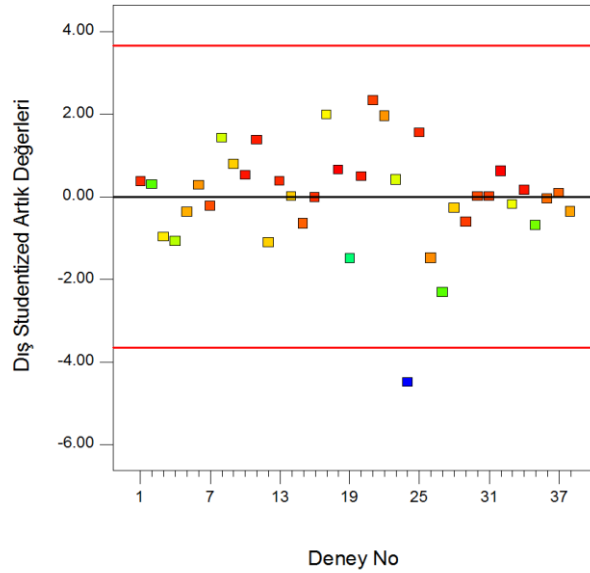


Şekil 4.14. KOİ giderimi için normal % olasılık ve iç studentized artık değerlerinin dağılımı

Şekil 4.14’de KOİ giderimi için normal olasılık ve iç student artık değerlerinin dağılımı görülmektedir. Normal olasılık grafiğinde verilerin doğru üzerinde bulunması artık değerlerin normal dağılım izlediğini, modelin kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

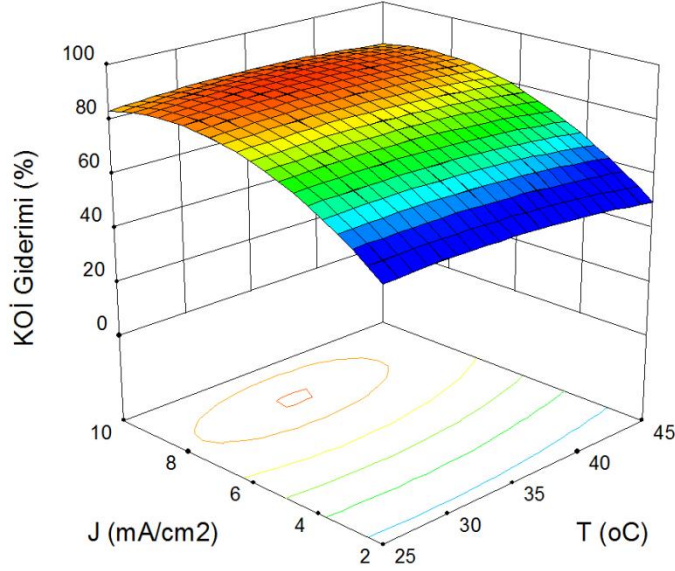


Şekil 4.15. KOİ giderimi için iç studentized artık değerlerinin dağılımı



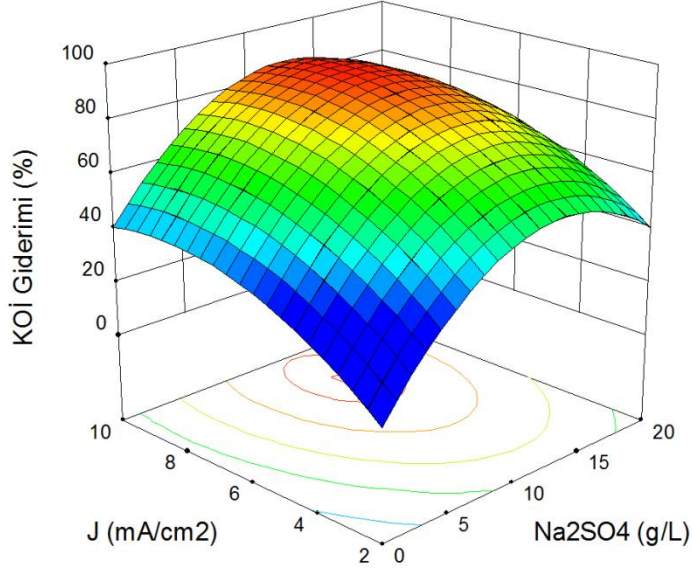
Şekil 4.16. KOİ giderimi için dış studentized artık değerlerinin dağılımı

Şekil 4.15 ve 4.16 iç ve dış studentized artık değerlerinin ± 3.50 arasında yer alması ve verilerin grafikte gelişigüzel dağılımları modelin cevap yüzeylerine iyi uyum sağladığını belirtmektedir.



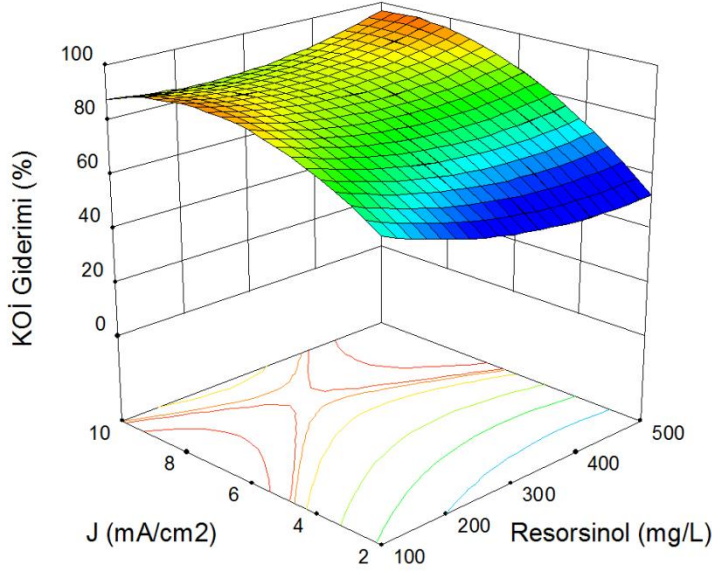
Şekil 4.17. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi ($T_{opt} = 34^{\circ}\text{C}$, $J_{opt} = 8 \text{ mA/cm}^2$, resorsinol = 300 mg/L, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 12 \text{ g/L}$)

Şekil 4.17’de akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Optimum KOİ giderimi 120 dakika reaksiyon süresi sonunda 34°C reaksiyon sıcaklığında ve 8 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %88.5 olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun artması KOİ giderimini arttırmaktadır. Elektroliz sırasında akım yoğunluğu artışının reaksiyon ortamında oksitleyici bileşenlerin oluşum hızını arttırması elektrokimyasal oksidasyonu hızlandırmakta ve KOİ giderimini arttırmaktadır.



Şekil 4.18. Na₂SO₄ derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (Na₂SO_{4opt} = 12 g/L, J_{opt} = 8 mA/cm², resorsinol = 300 mg/L, T = 34°C)

Şekil 4.18’de akım yoğunluğu ve Na₂SO₄ derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Optimum KOİ giderimi 120 dakika reaksiyon süresi sonunda 8 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 12 g/L Na₂SO₄ elektrolit derişiminde sağlanmıştır. Akım yoğunluğunun ve elektrolit derişiminin artması KOİ giderimini arttırmaktadır. Elektrolit derişiminin arttırılması reaksiyon ortamında iletkenlik sağlayan iyonların derişimini arttırmıştır.



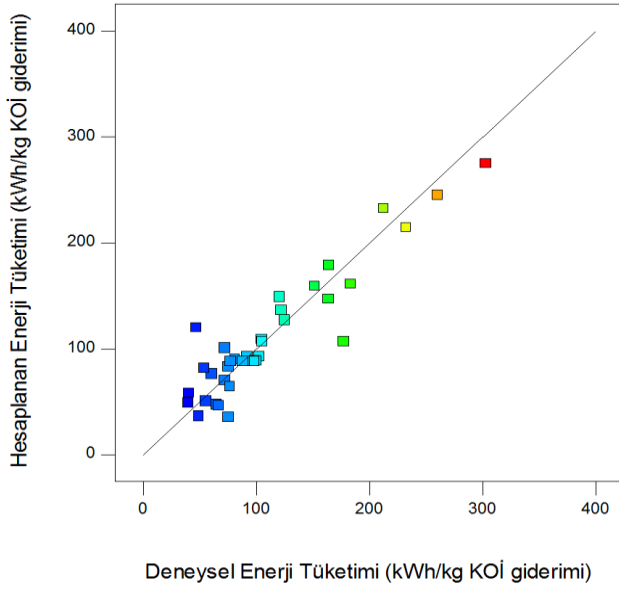
Şekil 4.19. Resorsinol derişimi ve akım yoğunluğunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi (resorsinol_{opt} = 300 mg/L, J_{opt} = 8 mA/cm², Na₂SO₄ = 12 g/L, T = 34°C)

Şekil 4.19’da akım yoğunluğu ve resorsinol derişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Optimum KOİ giderimi 120 dakika reaksiyon süresi sonunda 8 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 300 mg/L resorsinol derişiminde sağlanmıştır. Akım yoğunluğunun ve resorsinol derişiminini artırılması KOİ giderimini artırmıştır.

4.2.2. Enerji Tüketimi İçin Cevap Yüzey Modeli

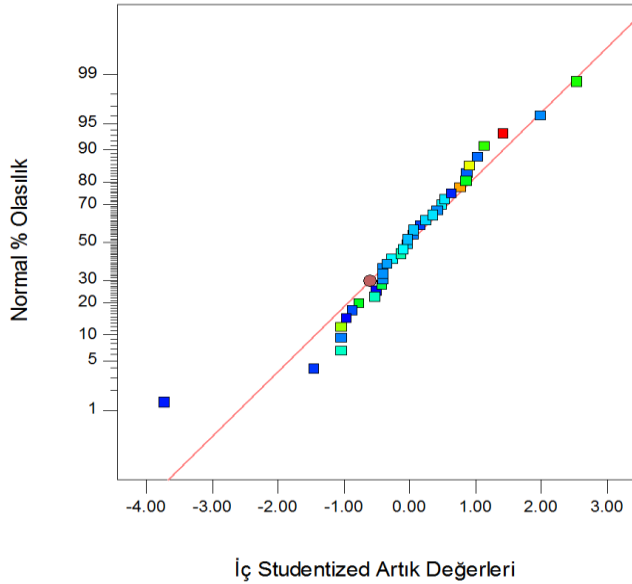
Resorsinolin elektrokimyasal degradasyonunda enerji tüketimi yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.17’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \hat{y}_2 = & 571,36412 - 1,25669 x_1 + 38,36969 x_2 + 0,45101 x_3 - 22,70344 x_4 \\ & - 0,065281 x_1x_2 + 0,013980 x_1x_3 + 7,91250 \times 10^{-1} x_1x_4 - 1,75525 x_2x_3 - 0,32888 \\ & x_2x_4 + 0,10520 x_3x_4 + 1,50082 \times 10^{-1} x_1^2 + 2,90536 x_2^2 - 0,10089 x_3^2 + 0,28896 x_4^2 \end{aligned} \quad (4.17)$$



Şekil 4.20. Enerji tüketimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı

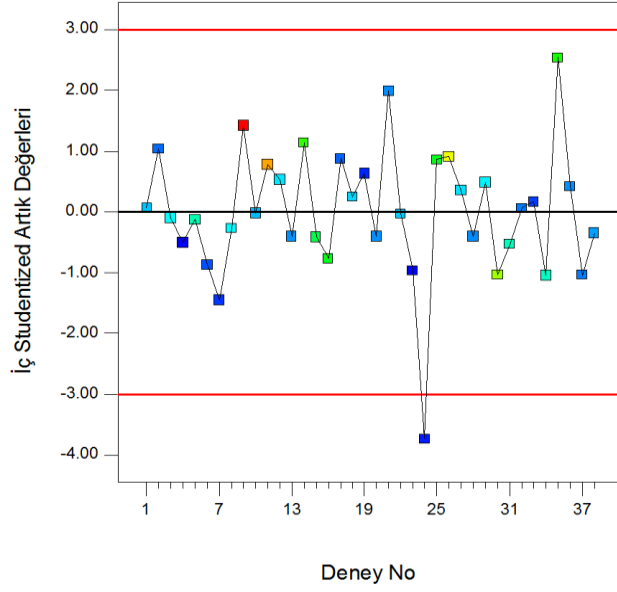
DeneySEL ve hesaplanan harcanan enerji miktarı Şekil 4.20’de görülmektedir. DeneySEL değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir. Şekil 4.20’de harcanan enerji miktarı için R^2 ’si 0.86 olarak hesaplanmıştır.



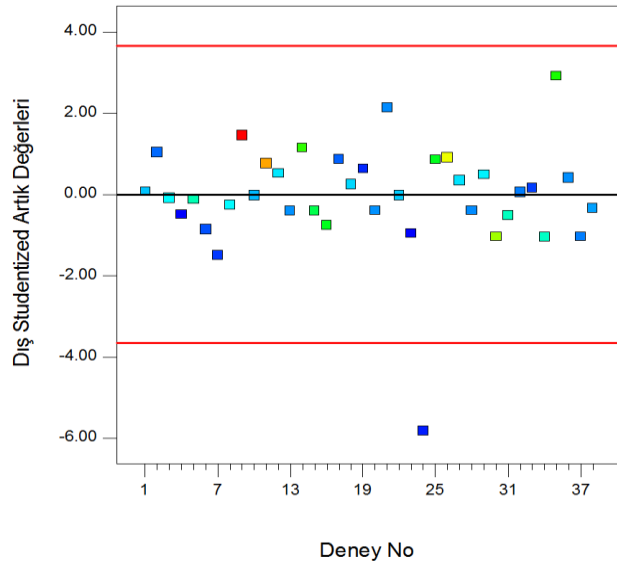
Şekil 4.21. Enerji tüketimi için normal % olasılık ve iç studentized artık değerlerinin dağılımı

Şekil 4.21’de enerji tüketimi için normal % olasılık ve iç student artık değerlerinin dağılımı görülmektedir. Normal olasılık grafiğinde değerlerin doğru üzerinde bulunması

artık değerlerin normal dağılım izlediğini, S şeklinde eğrinin oluşmaması, normalitede sorun bulunmadığını ve cevap dönüştürmesi gerekmediğini göstermektedir.

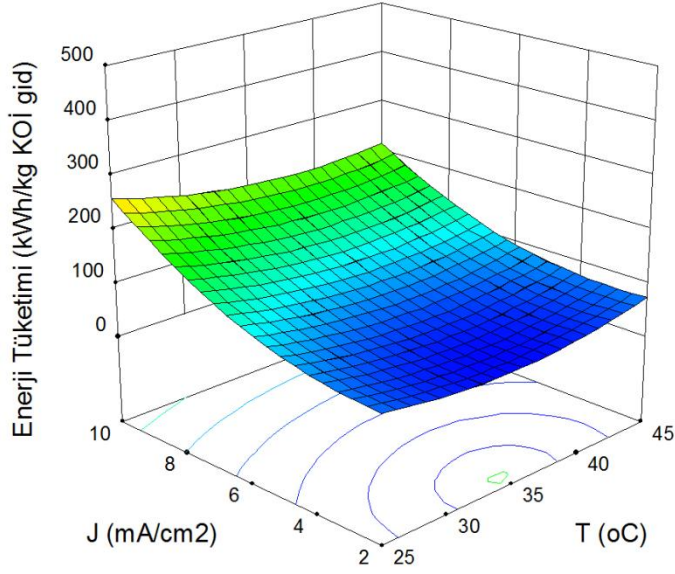


Şekil 4.22. Enerji tüketimi için iç studentized artık değerlerinin dağılımı



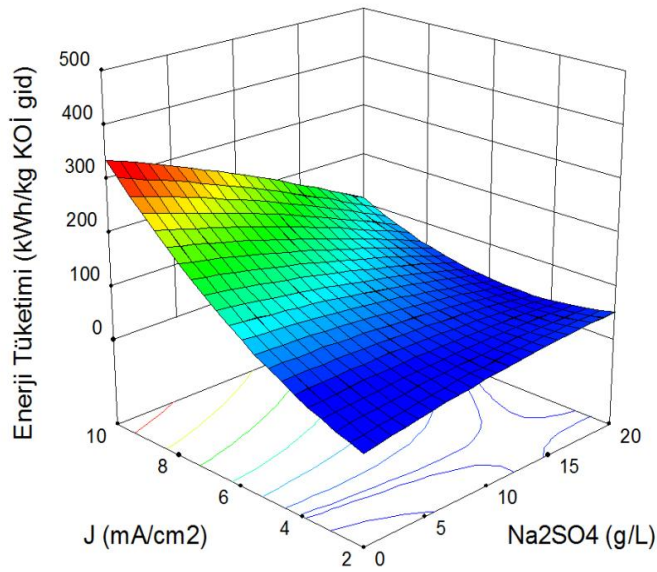
Şekil 4.23. Enerji tüketimi için dış studentized artık değerlerinin dağılımı

Şekil 4.22 ve 4.23'de enerji tüketimi için iç ve dış studentized artık değerlerinin dağılımı görülmektedir. Çalışmada, ± 3.50 aralığında hesaplanan iç ve dış studentized artık değerleri elde edilen modellerin cevap yüzeylerine çok iyi uyum sağladığını belirtmektedir.



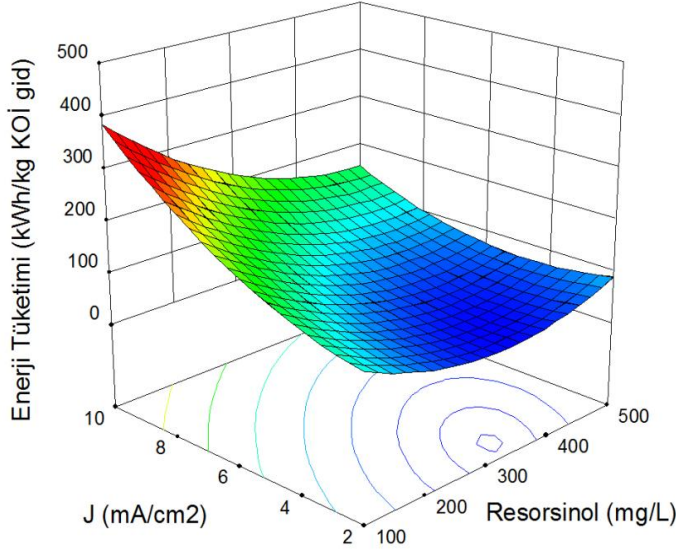
Şekil 4.24. Reaksiyon sıcaklığı ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($T_{opt} = 34^{\circ}\text{C}$, $J_{opt} = 8 \text{ mA/cm}^2$, resorsinol = 300 mg/L, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 12 \text{ g/L}$)

Şekil 4.24’de akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun artırılması ile enerji tüketimi artmıştır. En düşük enerji tüketimi 120 dakika reaksiyon süresi 34°C sıcaklıkta ve 2 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 41.5 kWh/kg KOI giderimi olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.25. Na_2SO_4 derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi ($\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{opt}} = 12 \text{ g/L}$, $J_{\text{opt}} = 8 \text{ mA/cm}^2$, resorsinol = 300 mg/L, $T = 34^\circ\text{C}$)

Şekil 4.25’de akım yoğunluğu ve Na_2SO_4 elektrolit derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması enerji tüketimini artırmaktadır.



Şekil 4.26. Resorsinol derişimi ve akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi (resorsinol_{opt} = 300 mg/L, $J_{\text{opt}} = 8 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 12 \text{ g/L}$, $T = 34^\circ\text{C}$)

Şekil 4.26’da akım yoğunluğu ve resorsinol derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi görülmektedir. En düşük enerji tüketimi 120 dakika reaksiyon süresi, 300 mg/L resorsinol derişimi ve 3 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 41.8 kWh/kg KOİ giderimi olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Deney Sonuçlarının Optimizasyonu

İşletim koşullarının optimizasyonu, matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin birlikte kullanıldığı cevap yüzey yöntemi uygulanarak yapılmıştır. Optimum işletim koşulları 300 mg/L başlangıç resorsinol derişimi, 8 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 12 g/L Na_2SO_4 derişimi ve 34°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Optimum işletim

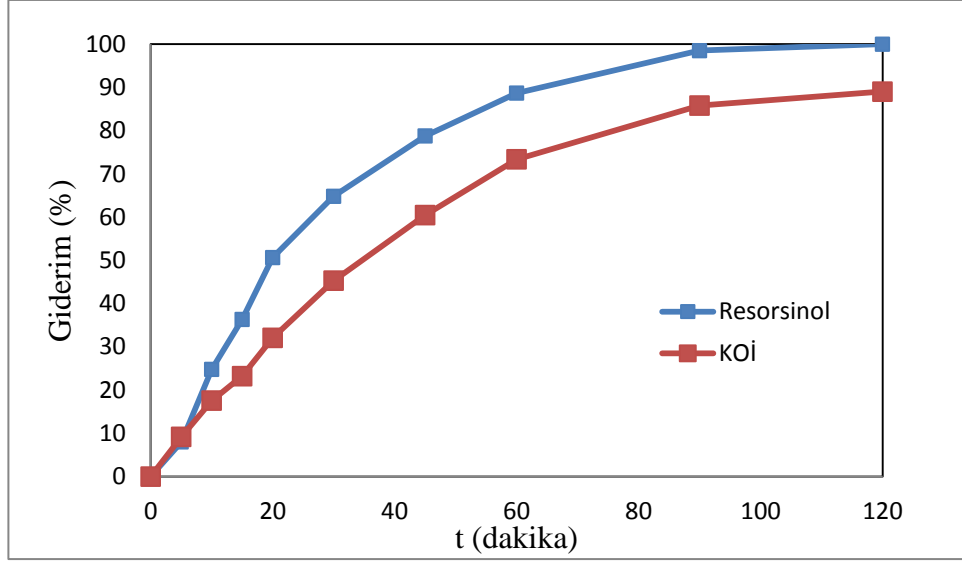
koşullarında resorsinolün elektrokimyasal degradasyonu için gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçlarının RSM modeli ile karşılaştırılması

| | Deneysel Sonuç | RSM Modeli | % Bağıl Hata |
|--------------------------------------|----------------|------------|--------------|
| KOİ Giderimi (%) | 89.0 | 88.5 | 0.5 |
| pH | 4.6 | 4.4 | 4.6 |
| Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ gid.) | 139.7 | 134.7 | 3.7 |

Çizelge 4.2.’de hesaplanan hata oranlarından uygulanan RSM modelinin deneysel sonuçlar ile çok iyi düzeyde uyum sağladığı belirlenmiştir.

Şekil 4.27.’de optimum koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve HPLC sonuçları ile karşılaştırılması verilmiştir. 120 dakika sonunda resorsinol konsantrasyonu 0 mg/L HPLC analizinde ortaya çıkmıştır. Optimum koşullarda %89.0 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.27. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerin kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin ve HPLC sonuçlarının resorsinol konsantrasyonuna etkisi

4.3. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Resorsinolün elektrokimyasal degradasyonunda reaksiyon derecesi ve aktivasyon enerjisi kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi temelinde başlangıç hızları yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Resorsinol konsantrasyonu 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L, Na₂SO₄ 12 g/L, 34°C reaksiyon sıcaklığı ve 8 mA/cm² optimum koşullarda yürütülen deneylerden reaksiyon derecesinin hesaplanması amaçlanmıştır.

Reaksiyon hız ifadesi;

$$-\frac{d[\text{KOi}]}{dt} = k[\text{KOi}]^n \quad (4.18)$$

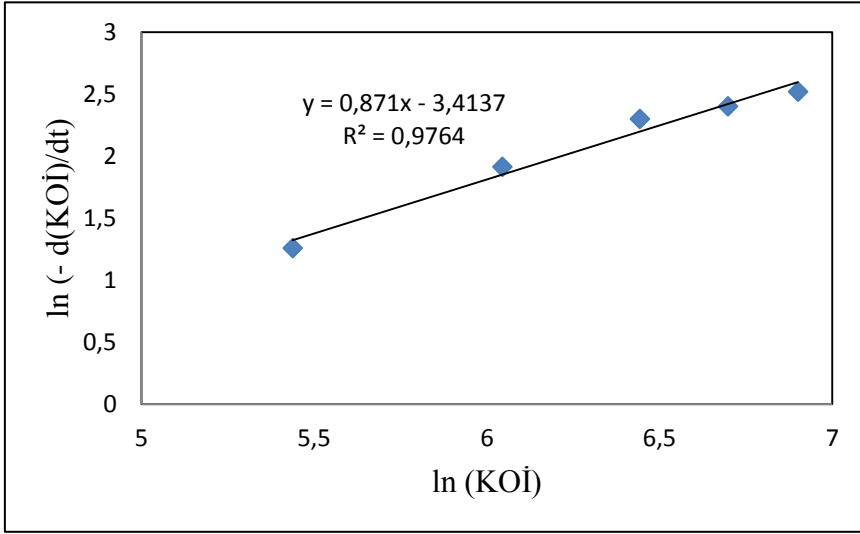
$$\ln\left(-\frac{d[\text{KOi}]}{dt}\right) = \ln(k) + n \cdot \ln([\text{KOi}]) \quad (4.19)$$

biçiminde yazılarak doğrusallaştırılabilir.

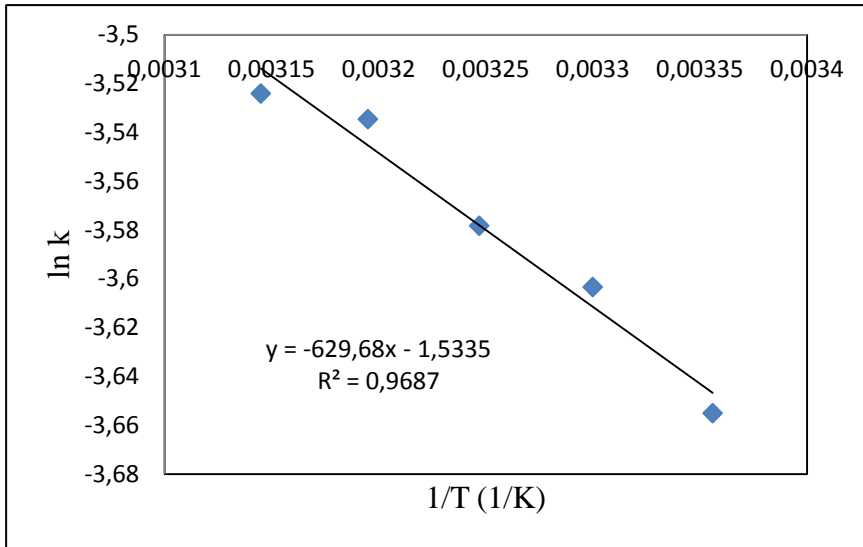
Aktivasyon enerjisi, Arrhenius eşitliğinin (Eşitlik 4.20) doğrusallaştırılması ile belirlenebilir:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.20)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.21)$$



Şekil 4.28. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi

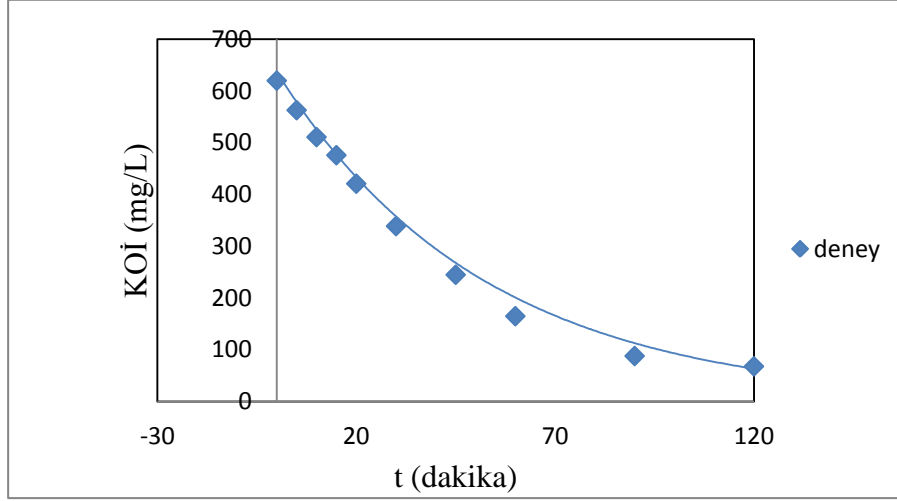


Şekil 4.29. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Şekil 4.27’de ln(KOİ) - ln(-d(KOİ)/dt) grafiğindeki doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi, doğrunun kayma değerinden reaksiyon hız sabiti belirlenir. Resorsinolün elektrokimyasal degradasyonunda KOİ giderimi için reaksiyon derecesi 0.9, 34°C’de reaksiyon hız sabiti $0.0329 \text{ mg}^{0.1} \text{ L}^{-0.1} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyon sıcaklığının etkilerini araştırmak ve reaksiyon aktivasyon enerjisini belirlemek için 25°C, 30°C, 35°C, 40°C ve 45°C sıcaklıklarında resorsinol konsantrasyonu 300 mg/L, Na₂SO₄ 12 g/L ve akım yoğunluğu 8 mA/cm² olan optimum koşullarda deneyler yapılmıştır.

Şekil 4.28'deki doğrunun eğiminden reaksiyon aktivasyon enerjisi, doğrunun kayma noktasından Arrhenius sabiti belirlenmiştir. Resorsinolün elektrokimyasal degradasyonunda reaksiyon aktivasyon enerjisi 5.24 kJ/mol, Arrhenius sabiti $0.216 \text{ mg}^{0.1} \text{ L}^{-0.1} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.30. Optimum şartlarda gerçekleştirilen kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin deney ve model verilerine etkisi

Reaksiyon derecesi ve özgül reaksiyon hız sabiti Eşitlik 4.18'de yerleştirilirse Eşitlik 4.22 elde edilir:

$$-\frac{d[\text{KOİ}]}{dt} = 0.0329[\text{KOİ}]^{0.9} \quad (4.22)$$

Berkeley Madonna 8.3 yazılımı kullanılarak Eşitlik 4.22'deki diferansiyel denklem çözüldüğünde, elde edilen eğrinin (Şekil 4.30) optimum koşullarda gerçekleştirilen deney verilerine $R^2=0.99$ regresyon katsayısı ile çok iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fenol türevlerinden olan resorsinol plastik, kauçuk, kimya endüstrisi, ilaç endüstrisi, kozmetik ürünler ve boyarmaddeler gibi çok farklı endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır. Fenol ve türevlerinin çok düşük konsantrasyonlarda bile insanlar için toksik bir etkiye sahip olmasından dolayı atıksuların deşarj edilmeden önce uygun bir yöntemle arıtılması gerekmektedir.

Bu çalışmada toksik bir kimyasal madde olan resorsinolün elektrokimyasal yöntemle degradasyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmada elektrot olarak demir katot ve BDD anot kullanılmıştır. BDD anot düşük adsorbsiyon özelliği, inert bir yüzeye sahip olması, elektrokimyasal kararlılığı ve korozyon dayanıklılığı nedeniyle çalışmada tercih edilmiştir.

Resorsinol başlangıç derişimi, akım yoğunluğu, reaksiyon sıcaklığı ve Na₂SO₄ derişimi işletim parametrelerinin resorsinolün elektrokimyasal degradasyonu üzerindeki etkileri kesikli elektrokimyasal reaktörde araştırılmıştır. Çalışmada, kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi ve enerji tüketimi değerleri hesaplanmış, deneysel veriler cevap yüzey yöntemi ile değerlendirilerek ikinci derece modellerin uygunluğu karşılaştırılmıştır. Resorsinolün elektrokimyasal degradasyonunda optimum işletim koşulları 300 mg/L başlanıç resorsinol derişimi, 8 mA/cm² akım yoğunluğu, 12 g/L Na₂SO₄ derişimi ve 34°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiş; optimum işletim koşullarında %89.0 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi sağlanmış ve enerji tüketimi 139.7 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır.

Optimum işletim koşullarında gerçekleştirilen kinetik çalışmada, resorsinolün elektrokimyasal degradasyon reaksiyonunun derecesi 0.9, 34°C'de reaksiyon hız sabiti 0.0329 mg^{0.1}L^{-0.1}dak⁻¹, reaksiyonun aktivasyon enerjisi 5.24 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 0.216 mg^{0.1}L^{-0.1}dak⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar, resorsinolün atıksulardan uzaklaştırılmasında elektrokimyasal yöntemin başarılı olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmada elde edilen yüksek giderim değerlerinden elektrokimyasal yöntemin biyolojik ve kimyasal oksidasyon yöntemlerine kıyasla daha etkili bir arıtım yöntemi olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak atıksulardan resorsinolü uzaklaştırmak ve kirliliği ortadan kaldırmak için tasarlanan elektrokimyasal proseslerin umut verici olduğu; çok kısa işletim sürelerinde

yüksek giderim verimlerinin sağlanması; gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmesi; kimyasal madde eklenmesine gereksinim duyulmaması gibi avantajlarından dolayı endüstriyel uygulamalara ve endüstriyel atıksu arıtım proseslerine kolaylıkla entegre edilebileceği öngörülmektedir. Elektrokimyasal proseslerin yeni ürünlerin geliştirilmesine ve atıkların daha az zararlı hale gelmesine olanak sağlaması, bu yöntemin gelecek yıllarda daha da önem kazanacağını ve yeni ufuklar açacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kumar, S., Upadhyay, S.N., Upadhyay, Y.D., "Removal of phenols by adsorption on fly ash", *J.Chem.Tech.Biotechnol*, 37, 281-290 (1987).
- [2] Körbahti, B.K. ve Tanyolaç, A., "Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor", *Water Research* 37, 1505-1514 (2003).
- [3] Körbahti, B.K., Tanyolaç, A., "Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal", *Chemical Engineering Communications*, 190:5, 749-762 (2003).
- [4] Rao, J.R., Viraraghavan, T., "Biosorption of phenol from an aqueous solution by aspergillus niger biomass", *Bioresource Technology*, 85, 165-171 (2002).
- [5] Sharma, V., Srivastava, V.C., Kushwaha, J.P., Mall, I.D., "Studies on biodegradation of resorcinol in sequential batch reactor", *International Biodeterioration&Biodegradation*, 64, 764-768 (2010).
- [6] Subramanyam, R. ve Mishra, I.M., "Co-degradation of resorcinol and catechol in an UASB reactor", *Bioresource Technology* 99, 4147-4157 (2008).
- [7] Körbahti, B.K. "Su Bazlı Boya Endüstrisi Atıksuyu ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması için Sistem Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi", Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2003).
- [8] Güler, İ., "Atıksulardan Fenol ve Türevlerinin Biyolojik Yöntemlerle Gideriminin İncelenmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [9] Varagnat, J., Rhodone Poulenc, " Hidrokinon, Resorsinol, Catechol", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4th Edition).

- [10] World Health Organization, "Resorsinol", Concise International Chemical Assessment Document 71, Germany, (2006).
- [11] Fawell, J.K., Hunt, S. "Environmental Toxicology Organic Pollutants", Ellis Horwood Publishers, England (1998).
- [12] Lam, S.W., Chiang, K., Lim, T.M., Amal, R., Low, G.K.C., "Effect of charge trapping species of cupric ions on the photo catalytic oxidation of resorsinol", Applied Catalysis B.Environmental 55:123-132 (2005).
- [13] Latkar ,M., Swaminathan, K., Chakrabarti, T., "Kinetics of anaerobic biodegradation of resorcinol catechol and hydroquinone in upflow fixed film-fixed bed reactors", Bioresource Technology, 88:69-74 (2003).
- [14] Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C., "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes", Water Research 39:2687-2703 (2005).
- [15] Nasr, B., Abdellatif, G., Canizares, P.S., Lobato, C.J., Rodrigo, M.A., "Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorsinol and catechol on boron doped diamond anodes", Environmental Science & Technology, 39:7234-7239 (2005).
- [16] Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., "Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics", Carbon 41:3015-3025 (2003).
- [17] Arana, J., Rodriguez, C.F., Diaz, O.G., Melian, J.A.H., Pena, J.P., "Role of Cu in the Cu-TiO₂ photocatalytic degradation of dihydroxybenzene", Catalysis Today, 101:261-266 (2005).
- [18] Arana, J., Rodriguez, J.M.D., Diaz, O.G., Melian J.A.H., Rodriguez, C.F., Pena, J.P., "The effect of acetic acid on the photocatalytic degradation of catechol and resorcinol", Applied Catalysis A: General, 299:274-284 (2006).
- [19] Chien, S.W.C., Chen, H.L., Wang, M.C., Sessaiah, K. "Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by birnessite", Chemosphere, 74: 1125-1133 (2009).
- [20] Dalmazio, I., Almeida, M.O., Augusti, R., Alves, T.M.A., "Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric

- pressure ionization mass spectrometry”, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 18:679-687 (2007).
- [21] Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., “Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effects”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 187:33-39 (2007).
- [22] Lam, S.W., Chiang, K., Lim, T.M., Amal, R., Low, G.K.C., “The Effect of platinum and silver deposits in the photocatalytic oxidation of resorsinol”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 72:363-372 (2007).
- [23] Pardashi, S.K., Patil, A.B., “Solar photocatalytic degradation of resorsinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide”, *Journal of Hazardous Materials*, 163:403-409 (2009).
- [24] Leve'n, L., Schnürer, A., “Effects of temperature on biological degradation of phenols, benzoates and phthalates under methanogenic conditions”, *International Biodeterioration&Biodegradation* 55, 153–160 (2005).
- [25] Schink, B., Philipp, B., Muller, J., “Anaerobic degradation of phenolic compounds”, *Naturwissenschaften* 87, 12–23 (2000).
- [26] Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., “Electrochemical detoxification of a 1,4-Benzoquinone solution in wastewater treatment”, *Water Research*, 28(4):887-893 (1994).
- [27] Rajkumar, D., Palanivelu, K., “Electrochemical treatment of industrial wastewater”, *Journal of Hazardous Materials B* 113:123-129 (2004).
- [28] Dziejewski J., Marczak S., Smith W., “Electrochemical destruction of mixed wastes”, *Chemtech*, 4:30-33 (1996).
- [29] Brillas, E., Cabot, P.L., Casado, J., "Electrochemical Method for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media".
- [30] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., “Elektrokimyasal arıtım uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması”, AB. Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul (2007).
- [31] Rao, N.N., Somasekhar, K.M., Kaul, S.N., Szpyrkowicz, L., “Electrochemical oxidation of tannery wastewater”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 1124-1131 (2001).

- [32] Guohua, C., Xueming, C., Po, L.Y., “Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater”, *Environmental Engineering* 196 (9) 858-863 (1999).
- [33] Ninova, K.V., “Electrochemical Treatment of Mine Wastewaters Containing Heavy Metal Ions”, *50 Years University of Mining And Geology St Ivan Rilski, Sofia* (2003).
- [34] Körbahti, B.K., “Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 277-286 (2007).
- [35] Feng C., Sugiura N., Maekawa, T., “Performance of two new electrochemical treatment systems for wastewaters”, *Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic / Hazardous Sunbstances & Environmental Engineering*, 39(9), 2533 – 2543 (2004).
- [36] Bockris, J.O’M., Kim, J., “Electrochemical treatment of low level nuclear wastes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 623-634 (1997).
- [37] Bejankiwar, R.S., “Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study”, *Water Research*, 36(17), 4386 – 4390 (2002).
- [38] Vlyssides, A. G., Israilides, C. J., Loizidou, M., Karvouni, G., Mourafeti, V., “Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses”, *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 271-278 (1997).
- [39] Güven G., “Peyniraltı Atıksuyunun Arıtılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 128s (2004).
- [40] Israilides, C. J., Vlyssides, A. G., Mourafeti, V. N., Karvouni G., “Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system”, *Bioresource Technology*, 61, 163-170 (1997).
- [41] Rajalo, G., Petrovskaya, T., “Selective electrochemical oxidation of sulphides in tannery wastewater”, *Environ. Technol.*, 17, 605 – 612 (1996).
- [42] Chiang, L.C., Chang, J.E., Tseng, S.C., “Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants”, *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 123-130 (1997).

- [43] Boudenne, J.L., Cerclier, O., “Performance of carbon blackslurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation”, *Water Res.*, 33, 494 – 504 (1999).
- [44] Alvarez-Gallegos A., Pletcher D., “The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell”. Part II: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents, *Electrochimica Acta*, 44, 2483-2492 (1999).
- [45] Körbahti, B. K., Salih, B., Tanyolaç, A., “Electrochemical conversion of phenolic wastewater on carbon electrodes in the presence of NaCl”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 70-76 (2002).
- [46] Chen, G., Betterton, E.A., Arnold, R.G., “Electrolytic oxidation of trichloroethylene using a ceramic anode”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 961-970 (1999).
- [47] Aoun, S., Bang, G.S., Koga, T., Nonaka, Y., Sotomura, T., Taniguchi, I., “Electrocatalytic oxidation of sugars on silver – UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions”, *Electrochemistry Communications*, 5, 317 –320 (2003).
- [48] Comminellis, C., “Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode”, *Electrochimica Acta*, (2004).
- [49] Artut, K., “Sintine Suyunun Elektrokimyasal Yöntemle Arıtımının Araştırılması”, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 15 s., (2008).
- [50] Köleli, F., “Elektrokimya”, *Saray Yayınları, İzmir*, 400 s., (1996).
- [51] Yalçın, H., Koç, T., “Elektrokimya”, *Palme Yayıncılık, Ankara* 177 s., (1999).
- [52] Hege, V., “Bottlenecks of sustainable water reuse: Advanced treatment of municipal wastewater and membrane concentrates”, *Academiejaar*, (2002).
- [53] Oliveira, R.T.S., Salazar-Banda, G.R., Santos, M.C., Calegari, M. L., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., “Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes”, *Chemosphere*, 66: 2152-2158 (2007).
- [54] Suryanarayanan, V., Noel, M., “A comparative evaluation on the voltammetric behavior of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2010).

- [55] Kapalka, A., Foti, G., Comninellis, C., "Investigations of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes", *Electrochimica Acta*, 53: 1954-1961 (2007).
- [56] Samet, Y., Agengui, L., Abdelhedi, R., "Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes", *Chemical Engineering Journal* 161:167-172 (2010).
- [57] Louhichi, B., Ahmadi, M.F., Bensalah, N., Gadri, A., Rodrigo, M.A., "Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes", *Journal of Hazardous Materials* 158: 430-437(2008).
- [58] Nasr, B., Hsen, T., Abdellatif, G., "Electrochemical treatment of aqueous wastes containing pyrogallol by BDD- anodic oxidation", *Journal Environmental Management*, 90: 523-530 (2009).
- [59] Cui, Y.H., Li, X.Y. Chen, G., "Electrochemical degradation of bisphenol-A on different anodes", *Water Research* 43:1968-1976. (2009).
- [60] Phutdhawong, W., Chowwanapoonpohn, S., Buddhasukh, D., "Electro coagulation and subsequent recovery of phenolic compounds", *Anal Science* 16, 1083-1084 (2000).
- [61] Muruganathan M., Yoshihara S., Rakuma T., Shirakashi T., "Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode", *Journal Hazardous Materials* 154:213-220 (2008).
- [62] Liu, L., Zhao, G., Wu, M., Lei, Y. ve Geng, R., " Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes", *Journal of Hazardous Materials* 168:179-186 (2009).
- [63] Jiang, Y., Zhu, X., Li, H. Ve Ni, J., "Effect of nitro substituent on electrochemical oxidation of phenols at boron-doped diamond electrodes", *Chemosphere*, 78:1093-1099 (2010).

- [64] Canizares, P., Saez, Cristina, Lobato, J., Rodrigo, M.A., "Detoxification of Synthetic Industrial Wastewaters Using Electrochemical Oxidation with Boron-Doped Diamond Anodes", *Chemosphere*, (2006).
- [65] Iniesta, J., Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, Ch., "Electrochemical Oxidation of Phenol at BDD Anodes", (2001).
- [66] Pierna, A.R., Sistiaga, M., Navascues, C., Lorenzo, A., "Electrochemical treatment of toxic compounds on the surface of amorphous Ni-Nb-Pt-Sn Alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287,432-436 (2001).
- [67] Johnson, D.C., Feng, J., Houk, L.L., "Direct electrochemical oxidation of organic wastes in aqueous media", *Electrochimica Acta*, 46:323-330 (2000).
- [68] Bock, C., Macdougall, B., "The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491: 48-54 (2000).
- [69] Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., Comninellis, Ch., "Electrochemical treatment of wastewaters containing pollutant on boron doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area", *Electrochemistry Communications*, 3 336-339 (2001).
- [70] Comninellis, C., Nerini, A., "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, 25:23-28, (1998).
- [71] Palcaro, A.M., Palmas, S., "Electrochemical Oxidation of Chlorophenols", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36:1791,179 (1997).
- [72] Eren İ., "Pateteslerin Osmotik Dehidrasyonunun Response Surface Metodu Kullanılarak Optimizasyonu", *Ege Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Müh. Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir*, (2004).
- [73] Montgomery, G.C., "Design and Analysis of Experiments", *John Wiley and Sons, New York*, (1997).
- [74] Koç, B., Ertekin, F.K., "Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları", *Ege Üniv., İzmir*, (2009).

- [75] Myers, R.H., Montgomery, D.C., "Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments" John Wiley ve Sons, New York, İkinci Basım, 798s., (2002).
- [76] İkiz, F., Püskülcü, H., Eren, Ş. "İstatistiğe Giriş" Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, 6. baskı, İzmir, (2000).
- [77] Şengül, F., Türkman, A., "Su ve Atıksu Analizleri", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayınları, İzmir, Altıncı Baskı, 152 s., (1998).
- [78] Öğütveren, Ü.B., Törü, E., Koparal, S., "Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment", Water Research, 33(8):1851- 1856,(1998).
- [79] Wang, Y., Shen, Z., Chen, X., "Effects of Experimental Parameters on 2,4-dichlorophenol Degradation Over Er-chitosan-PbO₂ Electrode", Journal of Hazardous Materials, 178 (2010) 867-874, (2010).
- [80] Rabaaoui, N., Allagui, M.S., "Anodic Oxidation of Salicylic Acid on BDD Electrode: Variable Effects and Mechanisms of Degradation", Journal of Hazardous Materials, (2012).
- [81] Santos, M. R. G., Goulart, M. O. F., Tonholo, J., Zanta, C. L. P. S., "The Application of Electrochemical Technology to The Remedition of Oily Wastewater", Chemosphere, 64:393-399, (2006).
- [82] Kobya, M., Can, O.T., Bayramoğlu, M. "Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagulyasyonla Arıtımı" (2002).
- [83] Asaithambi, P., Matheswaran, M., "Electrochemical Treatment of Simulated Sugar Industrial Effluent: Optimization and Modeling Using a Response Surface Methodology" Arabian Journal of Chemistry, (2011).
- [84] Elaoud, S.C., Panizza, M., Cerisola, G., Mhiri, T., "Electrochemical degradation of sinapinic acid on BDD anode" Desalination 272 148-153, (2011).
- [85] Özdemir, K., "Meyve suyu Fabrikası Atıksularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılması" Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [86] Goyes, R.E.P., Duque, F.L.G., Penuela, G., Gonzalez, I., Nava, J.L., Palma, R.A.T., "Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products", Chemosphere 81 (2010) 26-32, (2010).

- [87] Brinzila, C.I., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Ciobonu, R.C., Lopes, A. “Electrodegradation of tetracycline on BDD anode” *Chemical Engineering Journal* 209 54-61, (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: PELİN DEMİR BÜKEN

Doğum Tarihi: 24/02/1985

Öğrenim Durumu:

| Derece | Bölüm/Program | Üniversite | Yıl |
|---------------|--------------------|---------------------------------|-----------|
| Lise | | Abdulkerim Bengi Anadolu Lisesi | 1999-2003 |
| Lisans | Kimya Mühendisliği | Cumhuriyet Üniversitesi | 2004-2008 |
| Yüksek Lisans | Kimya Mühendisliği | Mersin Üniversitesi | 2008-2013 |

Görevler:

| Görev Unvanı | Görev Yeri | Yıl |
|--------------------------------------|-----------------------------------|------|
| Kalite Kontrol Laboratuvar Sorumlusu | Astranova Tarım San. ve Tic. A.Ş. | 2008 |