

Elektro-Fenton Yöntemi ile Azo Boyar Madde Giderimi ve Süreç Değişkenlerinin
Optimizasyonu

Serhat Karaduman

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Azo Dye Removal with Electro-Fenton Process and Optimization of Process Variables

Serhat Karaduman

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July 2021

Elektro-Fenton Yöntemi ile Azo Boyar Madde Giderimi ve Süreç Değişkenlerinin
Optimizasyonu

Serhat Karaduman

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu danışmanlığında hazırlamış olduğum “Elektro-Fenton Yöntemi ile Azo Boyar Madde Giderimi ve Süreç Değişkenlerinin Optimizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 07/07/2021

Serhat Karaduman

İmza

ÖZET

Küresel sanayileşmedeki hızlanma yüksek derecede toksik refrakter organik kirleticilerin artan salınımına yol açmıştır. Bu kirleticiler, düşük derişimlerde bile insanlar ve su yaşamı üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle oldukça endişe vericidir. Geleneksel atık su arıtma teknolojisinin bu kirleticileri ortadan kaldırmada yeterince etkili olmaması nedeniyle ileri oksidasyon teknikleri arasında yer alan elektro-Fenton (EF) teknolojisi büyük ilgi görmektedir. Elektro-Fenton (EF); elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyonun bir arada gerçekleştiği bir sistemdir. Bu yöntemde, elektrokimyasal bir hücrede H_2O_2 'nin Fe^{3+} iyonlarıyla katalizlenmesi yolu ile OH radikallerinin oluşturulması amaçlanır. Bu çalışmada elektro-Fenton yöntemi ile Summifix Yellow EXF reaktif azo boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi ve yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak süreç değişkenlerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Gerilim, H_2O_2 derişimi, pH, elektrot aralığı ve işlem süresi olarak belirlenen 5 değişken için amaç fonksiyonu olarak boya giderim yüzdesi ve enerji tüketimi seçilmiş; Design Expert 13 programı tarafından çalışma koşulları belirlenen 32 adet deney sonucunda değişkenlerin amaç fonksiyonları üzerinde ayrı ayrı ve birlikte etkisi incelenmiştir. En yüksek giderim olan %99,4 değerine 10 V gerilim; pH 2,5; 1 cm elektrot aralığı; 1 mL H_2O_2 ilavesi ve 70 dk deney süresinde 22,16 Wh/ L enerji tüketimi ile ulaşılmıştır. En yüksek giderim verimi (yaklaşık %93) ve en düşük enerji tüketimini (yaklaşık 3,4 Wh/L) sağlamak için için program tarafından önerilen değişkenlerin optimum değerleri ise yaklaşık 9,4 V gerilim; pH 3,7; 2,5 cm elektrot aralığı; 1mL H_2O_2 ilavesi ve 40 dk işlem süresidir.

Anahtar Kelimeler: Elektro-Fenton, boyar madde, ileri oksidasyon yöntemleri, atıksu arıtımı, yanıt yüzey metodolojisi.

SUMMARY

The acceleration in global industrialization has led to increased release of highly toxic refractory organic pollutants. These pollutants are of great concern due to their harmful effects on humans and aquatic life even at low concentrations. Electro-Fenton (EF) technology, which is among the advanced oxidation techniques, is of great interest because conventional wastewater treatment technology is not effective enough to remove these pollutants. Electro-Fenton (EF); It is a system in which electrooxidation and electrocoagulation occur together. In this method, it is aimed to form OH radicals by catalyzing H₂O₂ with Fe³⁺ ions in an electrochemical cell. In this study, the removal of Summifix Yellow EXF reactive azo dye from aqueous solution by electro-Fenton method and optimization of process variables using response surface methodology. The effects of 5 variables as voltage, H₂O₂ concentration, pH, electrode spacing and treatment time on dye removal efficiency and energy consumption, which were chosen as objective functions, were investigated. The effects of the variables on the objective functions separately and together were examined by performing 32 experiments whose working conditions were determined by the Design Expert 13 program. Values of the variables with the highest removal efficiency of 99.4% (22.16 Wh/ L energy consumption) it was determined as 9.4 V of voltage, pH 3.7, 1 cm of electrode spacing, 1 mL of H₂O₂ addition and 70 min of experiment time. In order to provide the highest removal efficiency (approximately 93%) with the lowest energy consumption (approximately 3.4 Wh/L), the optimum values of the variables suggested by the program are 9.4 V of voltage; pH of 3.7; 2.5 cm of electrode spacing; addition of 1mL H₂O₂ and 40 minutes of treatment time.

Keywords: Electro-Fenton, dyestuff, advanced oxidation methods, wastewater treatment, response surface methodology.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. SU KİRLİLİĞİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ.....	8
3.1.Suda yer alan önemli kirleticiler	8
3.2. Membran Prosesler	9
3.3. Biyolojik Yöntemler	10
3.4. Elektro Kimyasal Arıtma.....	11
3.5. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	13
4. ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ.....	14
4.1. Elektro-Fenton Yönteminde Etkili olan Parametreler	17
4.1.1. pH Etkisi.....	17
4.1.2. Sıcaklık Etkisi.....	18
4.1.3. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi	19
4.1.4. Tamponlayıcı Tipi	19
4.1.5. Demir İyonu Derişimi	19
4.1.6. Akım Şiddeti.....	20
4.1.7. Elektrotlar Arasındaki Mesafe.....	20
4.1.8. Elektrotun Türü	21
4.1.9. Destek Elektrolit Tipi	22
4.1.10. Çözelti İletkenliğinin Etkisi.....	22
5. DENEY TASARIMI.....	23
5.1. Klasik Metodolojiyle Deney Tasarımı.....	23
5.2. İstatistiksel Deney Tasarımı	24
5.2.1. Yanıt yüzey metodolojisi.....	26

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

6. MATERYAL VE YÖNTEM	28
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Boyar Madde.....	28
6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması Ve Boya Analizi.....	29
6.3. Elektro-Fenton Deney Düzenegi	30
6.3.1.Elektro-Fenton Deneyinin Yapılışı	31
6.3.2. Deney Tasarımı	34
6.4. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	36
7. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	37
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1.Elektro-Fenton prosesi ile •OH radikallerinin üretimi (Yazıcı ve Varank 2019)...	14
5.1. Klasik yöntem ile yapılan deney tasarımı ve ölçümü.....	24
6.1. Boya Sumifix Yellow EXF	28
6.2. UV Spektrofotometresi.....	29
6.3. Deney Düzeneği	30
6.4. Boya Çözeltilisi Hazırlama.....	31
6.5. pHmetre ile çözeltili pH'nın ayarlanması.....	32
6.6. Karbon Fiber ve Demir Elektrot.....	33
6.7. Alınan Numuneler	33
7.1. % giderim, gerilim ve pH kontur grafiği	42
7.2. Gerilim ve pH' ın giderim verimine etkisi	42
7.3. % giderim, gerilim ve elektrot aralığı kontur grafiği.....	43
7.4. Gerilim ve elektrot aralığının giderim verimine etkisi	44
7.5. % giderim, gerilim ve H ₂ O ₂ kontur grafiği.....	45
7.6. Gerilim ve H ₂ O ₂ miktarının giderim verimine etkisi	46
7.7. % giderim, gerilim ve arıtma süresi kontur grafiği	47
7.8. Gerilim ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi	47
7.9. % giderim, pH ve elektrot aralığı kontur grafiği	48
7.10. pH ve elektrot aralığının giderim verimine etkisi.....	49
7.11. % giderim, pH ve H ₂ O ₂ miktarının kontur grafiği.....	50
7.12. pH ve H ₂ O ₂ miktarının giderim verimine etkisi	50
7.13. % giderim, pH ve arıtma süresi kontur grafiği	51
7.14. pH ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi.....	52
7.15. % giderim, elektrot aralığı ve H ₂ O ₂ kontur grafiği.....	53
7.16. Elektrot Aralığı ve H ₂ O ₂ miktarının giderim verimine etkisi.....	53
7.17. % giderim, elektrot aralığı ve arıtma süresinin kontur grafiği	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.18. Elektrot aralığı ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi	55
7.19. % giderim, H ₂ O ₂ ve arıtma süresi kontur grafiği	56
7.20. H ₂ O ₂ ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi	56
7.21. Enerji tüketimi, gerilim ve pH kontur grafiği.....	59
7.22. Gerilim ve pH değerinin enerji tüketimine etkisi	60
7.23. Enerji tüketimi, gerilim ve elektrot aralığı kontur grafiği	61
7.24. Gerilim ve elektrot aralığının enerji tüketimine etkisi.....	61
7.25. Enerji tüketimi, gerilim ve H ₂ O ₂ kontur grafiği	62
7.26. Gerilim ve H ₂ O ₂ miktarının enerji tüketimine etkisi	63
7.27. Enerji tüketimi, gerilim ve elektrot aralığı kontur grafiği	64
7.28. Gerilim ve elektrot aralığının enerji tüketimine etkisi.....	64
7.29. Enerji tüketimi, pH ve elektrot aralığı kontur grafiği.....	65
7.30. pH ve elektrot aralığının enerji tüketimine etkisi	66
7.31. Enerji tüketimi, pH ve H ₂ O ₂ kontur grafiği.....	67
7.32. pH ve H ₂ O ₂ miktarının enerji tüketimine etkisi	67
7.33. Enerji tüketimi, pH ve arıtma süresi kontur grafiği.....	68
7.34. pH ve arıtma süresinin enerji tüketimine etkisi	69
7.35. Enerji tüketimi, elektrot aralığı ve H ₂ O ₂ kontur grafiği	70
7.36. Elektrot Aralığı ve H ₂ O ₂ miktarının enerji tüketimine etkisi	70
7.37. Enerji tüketimi, elektrot aralığı ve arıtma süresi kontur grafiği	71
7.38. Elektrot aralığı ve arıtma süresinin enerji tüketimine etkisi.....	72
7.39. Enerji tüketimi, H ₂ O ₂ ve arıtma süresi kontur grafiği	73
7.40. H ₂ O ₂ ve arıtma süresinin enerji tüketimine etkisi	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Çalışılan parametreler ve aralıkları.....	35
7.1. Deneyler sonucu elde edilen % giderim ve elektrik tüketimleri	38
7.2. Giderim için Design Expert programı tarafından önerilen fonksiyonlara ait istatistiksel parametreler	39
7.3. Giderim için ikinci derece polinom fonksiyonuna (Quadratic Model) ait ANOVA Testi	40
7.4. Enerji tüketimi için ikinci derece polinom fonksiyonuna (Quadratic Model) ait ANOVA Testi	57
7.5. Optimizasyon kriterleri	74
7.6. Optimizasyon sonuçları	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

CO	Çözünenin çözeltildeki başlangıç derişimi (mg/L)
C	Çözünenin t anındaki derişimi (mg/L)

Kısaltmalar**Açıklama**

EC	Elektrokoagülasyon
EF	Elektro-Fenton
EO	Elektro-Oksidasyon
YYM	Yanıt Yüzey Metodolojisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su yaşamımız için vazgeçilmez öğelerden biridir. Vücudumuzdaki tüm hücrelere ve beynimize oksijen besleyen besinleri taşınması, vücudumuzdaki toksinleri ve atıkları temizlemesi, vücut ısısının düzenlenmesine yardımcı olması, birçok organımızın çalışmasına yardımcı olması ve daha birçok sebebiyle suyun bizler için önemi büyüktür. Dünyanın yaklaşık olarak %75'i sularla kaplı olsa bile içilebilir su oranı yalnızca %0,74 civarındadır (Akın ve Akın, 2007). Artan nüfus sayesinde aşırı su tüketimi ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksuların içilebilir ve kullanılabilir su kaynaklarını kirletmesi geri dönüşü olmayan sorunlara yol açmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün verilerine göre her yıl yaklaşık 3,2 milyon kişi kirli su kaynakları veya temiz su kaynaklarına erişememe yüzünden ortaya çıkan bulaşıcı hastalıklara bağlı olarak yaşamını yitirmektedir. Suların içerisine karışan birtakım kimyasal maddeler canlı sağlığı açısından zehirli etki yapabildiği gibi sağlığa uygun olmayan atıksular, taşıdığı ve içerdiği birçok madde sebebiyle çeşitli hastalıklara sebebiyet verebilir (Güler ve Çobanoğlu, 1994). Örneğin, farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, insektisitler, pestisitler, gübreler, boyalar ve fenolik bileşikler gibi toksik organik kirleticilerin sıklıkla su kaynaklarına girdiği tespit edilmiştir. Bu organiklerin geleneksel atık su arıtma tesislerinde dekontaminasyonunun oldukça verimsiz olması bu tür kirleticilerin su ekosistemlerinde kademeli olarak birikmesine yol açarak dengesini ciddi şekilde değiştirecek ve besin zinciri ile tüm canlı organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturacaktır (Bui ve Bui, 2019; Sires ve Brillas, 2021). Su kütlelerinde çeşitli kalıcı kirleticilerin ortaya çıkması engellenememekte ve bunların geleneksel arıtma tesislerinin çıkış sularında varlığı doğrulandığından gelişmiş atık su arıtma teknolojisi üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır (Ismail vd., 2021).

Azo boyalar en yaygın kullanılan boya kategorileri olup toplam boyarmaddelerin %60'ından fazlasını oluşturmaktadır. Azo boyalar, bir veya daha fazla azo bağıyla (-N=N-) bağlı iki veya daha fazla aromatik halka olarak tanımlanmaktadır. Tekstil boyama işlemleri

için her yıl yaklaşık 300.000 ton farklı türde azo boyar madde tüketilmektedir. Azo boyar maddelerin yaklaşık %10-15' inin kumaşa tutunmadan atıksular yoluyla çevreye verildiği ve ciddi kirliliğe yol açtığı tahmin edilmektedir. Günümüzde giderek katılan çevre kanunu gereklilikleri nedeniyle bu tür boyaların giderimi için yüksek verimli, çevre dostu ve uygun maliyetli teknolojiler acilen istenmektedir (Cui vd., 2021).

Kompleks organik kirleticilerin atık sularda arıtılması, dünya çapında birçok çevre araştırmacısının ilgisini çekmiştir. Elektrokimyasal ileri oksidasyon süreçleri geleneksel atık su arıtma işlemlerine kıyasla atıksulardan refrakter organik kirleticilerin giderilmesinde daha verimli oldukları tespit edildiğinden güvenilir atık su arıtma işlemleri olarak giderek artan bir popülerlik kazanmaktadır. Elektrokimyasal prensipler kullanılarak tasarlanan bu süreçler çevresel uyumluluk sağlama yetenekleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Ismail vd., 2021). Elektro-Fenton (EF) prosesi, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyonun bir arada gerçekleştiği bir sistemdir. Bu yöntemde, bir elektroliz hücresinde H_2O_2 ' nin Fe^{3+} iyonlarıyla katalizlenmesi yolu ile $OH\cdot$ radikallerinin oluşturulması amaçlanır. Hidroksil radikali standart olarak flordan sonra ikinci en güçlü oksitleyici ajan olarak kabul edilir. Bu nedenle çoğu organik ve organo-metalik kirleticiyi yok etmede olağanüstü performansla sahiptir. Hidroksil radikali organik bileşikleri toplam mineralizasyona ulaşana kadar oksitlemek için güçlü oksitleyici ajan görevi görür, yani organik maddeleri karbondioksit, su ve inorganik iyonlara dönüştürür (Ismail vd., 2021). EF yönteminde gerçekleşen kimyasal tepkimeler oldukça karmaşık ve kontrolü oldukça güçtür. Bu nedenle, EF sürecinin verimine etki eden parametrelerin incelenmesi ve optimum işletme koşullarının belirlenmesinin büyük önemi vardır.

Bu çalışmada elektro-Fenton yöntemi ile Summifix Yellow EXF reaktif azo boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi ve yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak süreç değişkenlerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Gerilim, H_2O_2 derişimi, pH, elektrot aralığı ve işlem süresi olarak belirlenen 5 değişken için amaç fonksiyonu olarak boya giderim yüzdesi ve enerji tüketimi seçilmiş; Design Expert 13 programı tarafından çalışma koşulları belirlenen 32 adet deney sonucunda değişkenlerin amaç fonksiyonları üzerinde ayrı ayrı ve birlikte etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Ahmadzadeh ve Dolatabadi (2018), yaptıkları çalışmada elektro-fenton işlemi kullanarak hastane atık suyundan asetaminofenin verimli bir şekilde uzaklaştırılmasını konu almıştır. Çalışmalarında elektrolit tipinin, elektrolit dozunun, akım şiddetinin, çözelti pH'ının, H_2O_2 dozajının, başlangıç asetaminofen konsantrasyonunun uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisini araştırmış ve optimum koşullar altında %99,5'lik bir uzaklaştırma verimi elde etmiştir. Optimum deneysel koşulları ise; $5,75 \text{ mg L}^{-1}$ başlangıç AC konsantrasyonu, 2,75 pH solüsyonu, 3 cm elektrotlar arası mesafe, 100 mg L^{-1} KCl elektrolit, $122,5 \mu\text{L L}^{-1}$ H_2O_2 , 8 mA cm^2) akım şiddeti ve 8 dakikalık denge süresi olarak belirlemişlerdir (Ahmadzadeh ve Dolatabadi, 2018).

Gökkuş (2009)' un hazırlamış olduğu bu yüksek lisans tez çalışmasında boyarmadde içeren tekstil atıksularında fenton prosesi ve kimyasal koagülasyon uygulayarak renk ve KOİ gideriminin incelenmesini amaçlamıştır. Bu çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve suda çözünebilen direkt, asit ve reaktif boyarmaddelerle hazırlanan boya çözeltilerinin kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma ve Fenton prosesi ile renk giderimi amaçlanmış olup, ayrıca giderim verimini etkileyen parametreler için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu çalışması ile atıksular için etkin çözümler sunan fenton prosesinin başarılı bir şekilde uygulandığını göstermiştir.

Deliktaş (2011), yapmış olduğu yüksek lisans tezinde, kapsamında ülkemiz açısından önemli sanayi kollarından olan kâğıt endüstrisi atıksularının düşük maliyetli demir elektrotlarını kullanan elektro-fenton prosesi ile arıtılabilirliği, bu atıksulara pratikte uygulanabilirliğinin gösterilmesi ve Fenton oksidasyon sistemi kullanılarak yapılan deneysel çalışma ile kıyaslanması gerçekleştirilmiştir. Her iki prosesin verim, maliyet ve oluşan atık çamur hacim miktarlarına göre kıyaslamalarını yapmıştır. Yüksek lisans tez çalışmasının

sonucunda elektro-fenton prosesi hem KOİ giderimi hem de oluşan atık çamur hacim miktarı göz önüne alındığında klasik fenton prosesine oranla daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir.

Kaplan ve Hesenov (2008), yapmış oldukları çalışmada karbon keçe elektrot ve boron yüklenmiş elmas (BDD) yüzeyli çalışma elektrotlarının ve UV ışın desteğinin parçalanma ve mineralizasyon sürecindeki etkinliklerini kıyaslamıştır. Çalışma sonucunda parçalanma hızının birim elektrot yüzey alanı başına normalize edilmesi halinde BDD elektrodun daha etkin olacağını saptamışlardır.

Jin vd. (2018), yapmış oldukları çalışmada OH ve H_2O_2 radikallerinin oluşumunu artırmak amacıyla şeker kamışından aktif karbon (RSAC) hazırlamışlardır. Örnekleri XRD, Raman, SEM, TEM ve XPS yöntemleriyle incelemişlerdir. Sonuçlar hazırlanan RSAC'ın yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğunu, yüzeyinin oksijen içeren fonksiyonel gruplarca zengin olduğu ve iyi bir bozunma performansı göstereceği gözlenmiştir.

Şahinkaya (2017), çalışmasında plastik geri kazanım tesislerinde yıkamadan kaynaklanan atıksuların fenton ve elektro-fenton prosesleri ile arıtımını konu almıştır. Çalışma kapsamında, fenton prosesi için pH, ferro demir (Fe^{2+}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) dozlarının optimizasyonu; elektro-fenton prosesi için ise pH, elektriksel akım ve H_2O_2 dozunun optimizasyonunu gerçekleştirmiştir. Fenton prosesi için optimum şartları: pH = 3, $[Fe^{2+}] = 250$ mg/L ve $[H_2O_2] = 250$ mg/L olarak belirlerken; elektro-fenton prosesi için optimum şartları: pH = 3, elektriksel akım = 1,25 A ve $[H_2O_2] = 200$ mg/L olarak belirlemiştir. Bu optimum şartlar altında fenton prosesinin KOİ giderim verimi %79,6 iken, elektro-Fenton prosesinin verimini %81,2 olarak hesaplamıştır.

Altın ve Yıldırım (2008), Kraft kağıt fabrikalarından kaynaklanan atıksuların Elektro-Fenton yöntemiyle arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada doğru akım, başlangıç pH değeri, arıtım süresi ve başlangıç H_2O_2 derişiminin uzaklaştırma verimine etkisini araştırmış ve değerlerini optimize etmeye çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, sabit doğru akımını 1,0 A, başlangıç H_2O_2 derişimini 1000 mg/L ve başlangıç pH'ını 2,5 belirleyerek, KOİ giderimini %91,7 olarak hesaplamışlardır.

Malakootian ve Moridi (2017) yapmış oldukları çalışmada elektro-fenton işleminin Asit Kırmızısı 18 azo boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasındaki etkinliğini incelemiştir. Çalışmada 500 mL hacmi olan bir reaktör ve 2 adet demir elektrot kullanmışlardır. Boya giderimi üzerinde etkisi olan faktörleri (pH, voltaj, H_2O_2 derişimi, başlangıç boya derişimi, elektrolit tipi ve derişimi, elektrotlar arası mesafe ve zaman) incelemiştirler. Çalışma sonucunda sentetik ve gerçek çözeltiler üzerindeki boya giderim verimini optimum koşullar altında (pH 3, voltaj 30V, hidrojen peroksit derişimi 1 ml/L, elektrolit derişimi 100mg/L ve 1 cm elektrotlar arası mesafe) sırasıyla $99,9 \pm 0,2$ ve $90,5 \pm 1,7$ olarak bulmuşlardır. Boya bileşiklerinin endüstriyel atık sulardan yüksek verimlilikle uzaklaştırılmasında demir elektrotlu elektro-fenton işleminin hızlı ve etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Marquez, Sires, Brillas ve Nava (2020) ekibinin yapmış olduğu çalışmada, yaygın olarak kullanılan Metil Oranj azo boyasının teknolojilerle mineralizasyonunu ele alarak 3D benzeri bir hava difüzyon katodunda H_2O_2 elektrojenasyonunu incelemiştir. Burada iki adet Fe^{+2} içeren katalize süreç kullanılmıştır. Bunlar elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton yöntemleridir. Yığın elektrolitler resirkülasyonlu akış modunda çalışılarak Eco - Cell filtre press elektrokimyasal reaktörü kullanılarak UVA fotoreaktörüyle seri olarak bağlanmıştır. İkinci reaktör Ti|Ir-Sn-Sb kaplı bir plakadan oluşmaktadır. Karşı tarafındaki katot ise 3D benzeri hava difüzyon katodu ele alınarak grafit keçe ve hidrofobik karbon kumaş ile oluşturulmuştur. Bu şekilde H_2O_2 elektrokimyasal üretmek için kullanılmıştır. Akım yoğunluğu, hacimsel akış hızı ve ilk Metil Oranj konstantrasyonu incelenmiştir. En fazla oksidasyon fotoelektro - Fenton tarafında gözlemlenmiştir. Fotoelektro - Fenton ile 50 mM Na_2SO_4 solüsyonunda 30 mg L^{-1} toplam organik MO karbonunu muamele etmek için en iyi çalışma koşulları, 0,50 mM Fe^{+2} , pH 3,0, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $Q = 2,0 \text{ L min}^{-1}$ olarak bulunmuştur ve bu koşullarda %100 boya giderimine 30 dakikada ulaşılmış ve toplam organik karbon giderimi 240 – 300 dakikayı bulmuştur. Bu elektrolizin sonunda %35'lik mineralizasyon akım verimliliğine ulaşılmış ve 0,12 kWh (g TOC) $^{-1}$ enerji tüketimi olmuştur. EF ve Fotoelektro - Fenton 'un oksidasyon gücü, anodik oksidasyon (AO) ile

karşılaştırılmış ve elde edilen sekans ise şu şekilde olmuştur: PEF > EF > AO. Boya, Fe (III) kompleksleri olan maleik, fumarik, formik, oksalik ve oksamik gibi toksik olmayan kısa karboksilik asitler vererek yavaş yavaş bozundurulurak hızlı bir şekilde fotolizlenmiştir.

Santos vd. (2020), yaptıkları çalışmada elektrokimyasal fenton esaslı proseslerde heterojen katalizör olarak vermiulite kullanılması ve Ponceau SS boyasının yükseltgenmesi için uygulaması incelenmiştir. Yeni heterojen elektrokimyasal fenton esaslı arıtım için demirce zengin bir kil minerali olan modifiye sodyum vermikülit, kullanılmışlardır. Bunlar (PEF)-vermikülit ve güneş fotoelektro-Fenton (SPEF)-vermikülit., elektro-Fenton (EF)vermikülit, UVA fotoelektro-. (PEF)-vermikülit ve güneş fotoelektro-Fenton (SPEF)-vermikülittir. Deneyde diazo boya olarak Ponceau SS seçilmiş bu boyada 0,150Mm derişiminde 130 mL'si için arıtım yapılmış. Elektrolit olarak 0,050 M Na₂SO₄ kullanılmış. Çözelti pH'ı 3 ve 1g/L katalizör mikro tanecikleri kullanılmışlar.

Elektrolizler, 33,3 mA cm⁻²'de H₂O₂ üretimi için bir bordoplanmış elmas anot (BDD) ve hava difüzyon katodu ile bölünmemiş bir hücrede yapılmış. Renk giderimi ve mineralizasyon iki basamakta gerçekleştirilmiş. Bunlar EF-vermikülit < PEF-vermikülit < SPEF-vermikülit idir. Organiklerin uzaklaştırılması, BDD yüzeyinde oluşan OH oksidanının homojen ve heterojen Fenton reaksiyonlarının, UVA ışığı veya güneş ışığından kaynaklanan fotolizle birlikte hareket ederek meydana gelmiştir. Homojen fentonun reaksiyonu, demir iyonları sızıntısıyla sonuçlanmıştır. Ancak heterojen mekanizma daha önce gerçekleşmiş. H₂O₂ ve homojen EF varlığında anodik oksidasyon ile karşılaştırmalı arıtmalarda EF-vermikülitten daha az etkili olmuştur. Diazo boya absorbanı, birinci mertebe kinetiğine uyduğunu kabul edilmiş. SPEF-vermikülit 300 dakika sonra toplam renk giderimi ve 360 dakika % 84,1 mineralizasyon sağlayan en güçlü süreç olarak görülmüştür. Katalizör derişimi, akım yoğunluğu ve diazo boya içeriğinin PEF-vermikülit performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deney sonunda karboksilik asitler olarak oksalik, oksamik, malik, tartronik ve asetik asitler tespit etmişlerdir.

Afanga vd.(2021), bu çalışmada elektrojenlenmiş H₂O₂ (AO-H₂O₂) ve Elektro-fenton (EF) ile anodik oksidasyon yöntemiyle Naftol Mavi Siyahı (NMS) çözeltisinin

elektrokimyasal oksidasyonu çalışılmıştır. Elektrolit olarak Bor Doplanmış Elmas (BDE) ve Karbon Keçe Hücresi (KKH) kullanılmıştır. Deneylerde 0,1 mM konsantrasyonda NMS ve destekleyici elektrolit olarak ise NaCl ve Na₂SO₄ kullanılmıştır. Deneylerde izlenen parametreler pH, uygulanan akım, Fenton katalizörünün konsantrasyonu, destekleyici elektrolitlerin konsantrasyonu ve Cl⁻/SO₄²⁻ karışımıdır. Elektro-oluşum aktif klor (HClO / ClO⁻) sayesinde NaCl Na₂SO₄'e kıyasla NMS'nin neredeyse tamamen bozunmasını sağlamıştır. AO-H₂O₂ sürecine kıyasla EF ile daha yüksek bozunma görülmüştür, NMS'nin bozunma kinetiği her zaman sözde birinci dereceden bir reaksiyonu izler. NMS'nin mineralizasyonu için optimum koşullar (0,1 mM NMS, 3 pH'da 50 mM Na₂SO₄, 0,1 mM Fe²⁺ ve 300 mA akım) belirlendi. Bu koşullar altında 10 dakikadan kısa sürede rengin tamamını ve 120 dakika elektroliz ile Toplam Organik Karbonun (TOK) %98'ini giderildi. Aynı zaman ölçeklerinde Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı / Kimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ/KOİ) oranı 0,5'ten 0,3'e düşmüştür. Bununla beraber, 15-120 dakikalık zaman aralığında elektroliz esnasında Mineralizasyon Akım Verimliliği (%MAV) %21,5'ten %0,05'e düşmüştür; sebebinin elektroliz esnasında gerçekleşen parazitik reaksiyonlar olduğu düşünülmüştür. Nitrit NO₂⁻, nitrat NO₃⁻, amonyum NH₄⁺ ve sülfat SO₄²⁻ konsantrasyonlarının değişimleri de elektrolizin son ürünleri olarak izlenmiştir.

3. SU KİRLİLİĞİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

Bu bölümde genel olarak su kirliliği ve bazı arıtım yöntemleri üzerinde durulmuştur.

3.1.Suda yer alan önemli kirleticiler

Su kaynaklarının kısıtlı olması su kirliliği konusundaki çalışmalar için ana motivasyon olmaktadır. Sularda organikve anorganik kimyasallar olmak üzere farklı tipte kirleticiler mevcuttur. Bunların çoğu suda yaşayan canlılar ve insanlar için zararlı etkiye sahip hatta öldürücü olabilmektedir.

- Su kirletme potansiyeli bakımından kirletici kaynaklar:
- Endüstriyel kaynakalı organik atıklar,
- Endüstriyel kaynaklı inorganik atıklar,
- Endüstriyel kaynaklı atık ısı,
- Şehir kanalizasyon atıkları,
- Tarımsal atıklar, gübre, pestisitler
- Erozyon kaynaklı sedimentler,
- Asidik maden suları,
- Petrol ve yağ olarak sıralanabilir.

Sularda yer alan kirleticiler kaynaklarına göre farklı özelliklere sahiptir. Genel kirletici göstergesi olarak biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri izlenir. Özellikle boya içeren atıksuların KOİ derişimleri yüksektir. Bu nedenle alıcı ortamda doğrudan verilmesi yasal olarak uygun değildir. Bu tür atıksuların uygun arıtım işlemlerinden geçirilmesi gereklidir. Arıtım yöntemleri kirletici bileşenlerin türüne göre farklı uygulamalar içerir.

Su kirliliği günümüzde tüm dünyada en ciddi çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Her yıl birçok endüstriyel proseste büyük miktarlarda atık su üretilmekte ve su ortamına salınmaktadır. Sentetik boyalar endüstriyel atıksularda bulunan en önemli kirleticilerden biridir. Gıda, tekstil, kağıt, plastik, kozmetik, kauçuk ve deri gibi birçok endüstriyel alanda üretilen ürünleri renklendirmek için farklı tipte sentetik boyalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretilen endüstriyel atık sularda büyük miktarlarda sentetik boya kirleticileri, çevre sağlığı ve insan için büyük bir risk oluşturmaktadır. Birçok sentetik boya molekülü, insan ve diğer organizmalar üzerinde alerjenik, toksik, mutajenik ve kanserojen etkilere sahiptir. Genel olarak sentetik kökenleri ve karmaşık yapıları onları parçalanamayan kalıcı bileşikler haline getirir. Bu nedenle sentetik boya maddeler içeren atıksuların arıtılması zordur. Renkli endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan çok çeşitli biyolojik, fiziksel ve kimyasal teknikler bulunmaktadır (Deniz, 2021).

3.2. Membran Prosesler

Temel olarak bir membran, bileşenlerin hareketini seçici bir tarzda kısıtlayarak iki fazı birbirinden ayıran bir engeldir. Günümüzde membranları birçok farklı uygulama için daha uygun hale getirmek için birçok iyileştirme yapılmıştır. Özellikle polimerik membranlar pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Karakteristik olarak, membranlar izotropik veya anizotropik olarak sınıflandırılabilir. İzotropik mikro gözenekli membranlar, mikrofiltrasyon membranlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Anizotropik membranlar ise üniform yapıda değildir, farklı yapı ve bileşime sahip farklı katmanlardan oluşur. Bu membranlar, daha kalın ve oldukça geçirgen bir tabaka tarafından desteklenen ince bir seçici tabakaya sahiptir. Özellikle ters ozmoz (RO) işlemlerinde uygulanırlar. Membran malzemesi açısından organik veya inorganik olarak sınıflandırılır. Organik membranlar sentetik organik polimerlerden yapılır. Çoğunlukla, basıncın yürütücü güç olduğu membran ayırma işlemleri (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nano filtreleme ve ters ozmoz) sentetik organik polimerler ile yapılır. Bunlar arasında polietilen (PE), politetrafloretillen (PTFE) ve polipropilen bulunur. İnorganik membranlar seramik, metal, zeolit veya silika gibi malzemelerden

yapılır. Atıksu arıtımında yaygın olarak mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ kullanılır (Obotey Ezugbe vd., 2020). Gözenek boyutuna bağlı olarak membranlar kolloidleri, partikülleri ve makromolekülleri uzaklaştırabilir.

3.3. Biyolojik Yöntemler

Özellikle büyük ölçekte atıksu arıtımında kullanılan biyolojik yöntemler kirleticileri gidermek için mikroorganizmaların kullanıldığı süreçlerdir. Çevre dostu, güvenilir ve uygun maliyetli olan biyolojik arıtmada, organik madde ve inorganik nütrientlerin giderimi sağlanmaktadır (Musa ve İdrus, 2021) . Biyolojik yöntemler çevre dostudur, fizikokimyasal sistemlerden daha az çamur üretir ve nispeten ucuzdur. Bununla birlikte, biyolojik arıtmanın geniş bir arazi alanına ihtiyaç duyması, belirli kimyasalların toksisitesine karşı duyarlılığı ve arıtma süresinin çok uzun olması nedeniyle uygulamaları sınırlıdır. Ayrıca, bazı boyalar genellikle toksiktir ve biyolojik olarak kolayca parçalanamazlar (Brillas ve Martinez-Huitle, 2015) . Aerobik ve anaerobik olmak üzere başlıca iki türde uygulanır.

3.3.1. Aerobik arıtma

Aerobik biyolojik süreçler aerobik mikroorganizmaların oksijen varlığında kirlilikleri okside ederek parçalanması esasına dayanır. Aerobik süreçler genellikle atıksudaki düşük derişimlerde bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikleri arıtır. Kanalizasyon sularının arıtılmasında ve çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan en yaygın tekniktir. Aerobik biyolojik arıtma sonunda ortaya çıkan çamurun çok fazla olması bu sistemin dezavantajı olsada son yıllarda arıtma çamurlarının enerji üretiminde değerlendirilmesi konusunda uygulamalar hız kazanmıştır.

3.3.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik çürütme, mikroorganizmaların biyobozunur organik maddeleri serbest oksijen (O_2) olmadan parçaladığı; esas olarak metan (CH_4) ve karbondioksitten (CO_2) oluşan biyogaz üreten biyoprosesdir. Bu süreç, atığı enerjiye dönüştürmek için mükemmel bir yol olarak kabul edilir. Anaerobik süreç, hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz olmak üzere dört adımdan oluşur. Organik madde, uçucu yağ asitlerine dönüştürülür ve ilk üç adımda asetat, hidrojen (H_2) ve CO_2 oluşumu daha fazla gözlenir. CH_4 ise son adımda üretilir. Düşük enerji gereksinime sahip olan bu metotta, az çamur üretilir ve oluşan metan gazı enerji üretiminde kullanılır. Anaerobik proseste farklı organizma çeşitleri kullanılmaktadır. Bu da proses kontrolünün daha kolay olmasını sağlamaktadır. Ancak belirli sıcaklık aralıklarında süreç daha verimlidir (Sillapacharoenkul ve Sinbuathong, 2020).

3.4. Elektro Kimyasal Arıtma

Elektrokimyasal teknolojiler, sudan çok çeşitli organik kirlenmelerin ortadan kaldırılması için yeni arıtma teknolojileri olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek enerji verimliliği, otomasyona yatkınlık, gereken basit ekipman nedeniyle kolay kullanım, ılıman koşullar altında (ortam sıcaklığı ve basıncı) çalıştıkları için güvenlik ve çok yönlülük gibi birçok avantajı içerir. 0,1 ila yaklaşık 100 g/dm^3 arasında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olan atık sulara uygulanabilirler (Brillas ve Martinez-Huitle, 2015).

3.4.1. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyonda (EC) atık suya daldırılan Fe veya Al anotları akımın geçişiyle çözünür ve ortam pH değerine göre sırasıyla hidroksit iyonları ile farklı Fe(II) (ve/veya Fe(III)) veya Al(III)) türleri verir. Bu türler, boya ların ve diğ er yüklü kirleticilerin atık sudan ayrılması için pıhtılaştırıcı/flokülant görevi görür. Ayrıca, katotta açığ a çıkan H₂ gazı kabarcıkları, pıhtıla şmış parçacıkları çözelti yüzeyine taşır (Brillas ve Martinez-Huitle, 2015). EC prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya bir kaçına dayanır (Özyonar ve Karagözoğ lu, 2012).

3.4.2. Mikroelektroliz

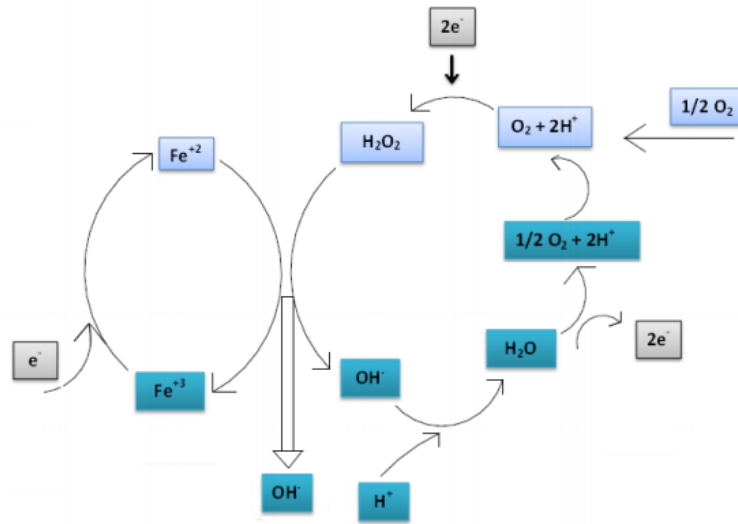
Mikroelektroliz yöntemi dışarıdan bir güç kaynağına ihtiyaç duymayan bir elektrokimyasal yöntemdir. ME ile kirleticilerin giderim mekanizmasında elektrokoagülasyon, elektroforez ve redoks tepkimeleri gibi birden fazla olay etkilidir. Ancak dış elektrik kaynağı olmaması nedeniyle bu yöntemdeki tepkimeler elektrolize göre oldukça yavaştır. ME genellikle demir talaşı ve granül aktif karbon ile doldurulmuş bir kolonda uygulanır. Bu malzemeler belirli oranda karıştırıldığında ve uygun pH'da bir çözelti veya atıksu kolondan geçirildiğinde çok sayıda makroskopik galvanik hücre. Elektron akışı dış güç kaynağı yerine bu galvanik hücreler tarafından oluşturulur. Demir talaşı hücrenin anodu, aktif karbon ise katodu olarak davranır. Anot ve katotta aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir. (Karabacak oğ lu vd., 2015)

3.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon süreçleri son yıllarda boyaların verimli bir şekilde bozunması için büyük ilgi görmüştür (Martínez-Huitle ve Brillas, 2009). Bu prosesler, esas olarak hidroksil radikali OH olmak üzere oldukça reaktif oksidanların üretimine dayanmaktadır. Bu radikal, 2.8 V redoks potansiyeline sahip flordan sonra ikinci en güçlü oksitleyici ajandır. Bu radikaller yerinde üretildikten sonra, organik kirleticilere yüksek reaksiyon hızlarıyla üç farklı yoldan saldırırlar: elektron transferi (redoks reaksiyonu); H atomu uzaklaştırılması (dehidrojenasyon) ve π sistemlerine elektrofilik ekleme (hidroksilasyon). Bu reaksiyonlar organik radikaller üretir ve oksijen ile reaksiyonları (peroksi radikallerinin oluşumu) içeren bir radikal zinciri başlatır. Oluşan reaksiyon ara ürünleri, organik kirleticilerin tam mineralizasyonuna kadar üretilen oksitleyici ajanlarla (OH, HO₂, H₂O₂) daha fazla oksidasyon reaksiyonlarına girer (Nidheesh vd., 2018).

4. ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ

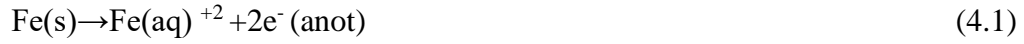
Son on yılda daha fazla ilgi gören electro-Fenton süreci, toksik ve/veya kalıcı organik kirleticileri sudan verimli bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılabilir ekonomik ve çevre dostu bir süreçtir. Kalıcı organik kirleticileri yüksek parçalama etkinliği, hızlı kirletici giderme oranı ve çevresel uyumluluktan kaynaklanmaktadır. Temeli elektrokimyaya dayanan ve ileri oksidasyon metodu olan Elektro-Fenton prosesinde; Fe elektrottan sisteme verilen akım yardımıyla çözünerek çözeltiye karışan Fe^{2+} iyonları ile hidrojen peroksitin katalizlenmesi vasıtasıyla hidroksil radikallerinin üretimi yapılmaktadır. Organik maddeleri kolayca parçalayabilen hidroksil radikalleri oldukça iyi bir oksidant özelliği göstermektedirler (Nidheesh vd., 2018). Elektro-Fenton prosesiyle hidroksil radikallerinin (OH^\bullet) üretimi Şekil 4.1’de şematize edilmiştir (Yazıcı ve Varank, 2019):



Şekil 4.1. Elektro-fenton prosesi ile $\bullet OH$ radikallerinin üretimi (Yazıcı ve Varank 2019)

Genel olarak organik maddelerin hidroksil radikalleriyle oksidasyonu çeşitli eşitliklerle tanımlanan tepkimeler vasıtasıyla meydana gelmektedir (Nidheesh vd., 2018; Yazıcı ve Varank, 2019).

Elektro-fenton sürecinde anotta Fe kullanıldığı zaman, Fe' in yükseltgenme tepkimesi gerçekleşmektedir.



Katotta asidik ortamda oksijen gazının (havalı ortamda) hidrojen iyonuyla 2e^- olarak tepkimeye girer ve tepkime sonucunda H_2O_2 oluşur.



Nötral ya da bazik ortamda doğrudan suyun indirgenme tepkimesi H_2 ve OH^- şeklinde gerçekleşebilir.



Çözeltide ise anotta yükseltgenen (açığa çıkan) Fe^{2+} , katotta oluşan H_2O_2 tepkimesiyle hidroksil radikalleri üretilir.



Çözeltide oluşan Fe^{3+} katotta Fe^{2+} ye indirgenebilir. Fe^{2+} nin rejenerasyonu sağlanmış olur.



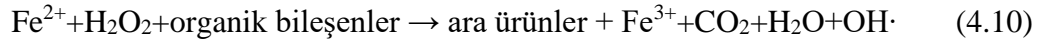
Bunların dışında aşağıdaki tepkimelerde gerçekleşmektedir:



Hidroksil radikalleri ile organik bileşenlerin parçalanması sonucu çeşitli ara ürünler, karbondioksit ve su açığa çıkar.



Fe^{2+} , H_2O_2 ve organik bileşiklerle girdiği tepkime sonucunda organik bileşikler yükseltgenbilir.



4.1. Elektro-Fenton Yönteminde Etkili olan Parametreler

Elektro-Fenton prosesinde etkili olan parametreler; pH, sıcaklık, hidrojen peroksit miktarı, tamponlayıcı tipi, demir iyonu derişimi, akım şiddeti, elektrotlar arasındaki mesafe, elektrodun türü, destek elektrolit tipi ve çözelti iletkenliği olarak verilebilir.

4.1.1. pH Etkisi

Reaksiyon ortamının pH'ı, fenton proseslerinde optimize edilmesi gereken en önemli parametrelerden birisidir. Çünkü ortam pH'ı, katalizör vazifesi gören demirin türünü değiştirerek üretilen OH radikali miktarını, yani sürecin oksidasyon potansiyelini doğrudan etkilemektedir (Gogate ve Pandit, 2004).

Yapılan araştırmalarda fenton reaksiyonlarının diğer oksidasyon proseslerine göre düşük pH değerlerinde gerçekleştiği bilinmektedir. Zhang vd. (2005) yaptıkları çalışmaya göre sızıntı sularının arıtımında etkili bir fenton oksidasyonu için etkili pH aralığının 2–4 arasında olması gerektiğini ifade etmiştir. Ancak, en iyi oksidasyon verimlerinin gözlemlendiği kesin pH değeri, atıksuların türüne göre değişim göstermektedir. (Altın ve Yıldırım, 2008) Altın ve Yıldırım (2008) yapmış oldukları çalışmada başlangıç pH değeri yükseldikçe oksidasyon veriminin de azaldığını gözlemlemiştir.

Fenton prosesi için asidik koşullar giderim verimi açısından daha iyidir. Bazik pH değerlerinde; Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} kolloidlerine dönüşerek katalizör etkinliğini kaybetmektedir. Gökkuş (2009)'a göre 3,5'tan düşük pH değerlerinde, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} daha kararlıdır ve 4'ün üzerindeki pH değerlerinde Fe^{2+} daha kararsızdır. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır ve oksidasyon kapasitesi daha düşük hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olurlar. Dolayısıyla Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksidin kararsızlığı Fenton prosesi etkinliğini düşürmektedir (Brillas ve Martinez-Huitle, 2015).

4.1.2. Sıcaklık Etkisi

Kuo (1992) yüksek sıcaklıklardaki renk giderim verimleri genellikle düşük sıcaklıklardakine göre daha iyi olduğunu bildirmiş ve bu sonucun aynı zamanda redoks reaksiyonu ve renksizleştirmenin sıcaklığın artması ile hızlandığını gösterdiğini bildirmiştir. Sıcaklığın 40-50 °C'nin üstüne çıkması H_2O_2 'yi H_2O ve O_2 'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. (Kuo, 1992)

Sıcaklık hidrojen peroksitin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Fakat sıcaklık 40-50 °C nin üzerine çıktığında H_2O_2 'den verimli bir şekilde yararlanma oranı azalmaktadır. Bu yüzden birçok ticari uygulamada Fenton reaksiyonları 20-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir. Fenton prosesinde 20°C veya 40°C iyi bir sıcaklık seçimidir. (Deliktaş, 2011)

Sıcaklığın 10 °C'dan 40 °C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas vd., 2001).

4.1.3. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi

Elektro-Fenton oksidasyonunda sistemde üretilecek OH[·] radikallerinin ana kaynağı H₂O₂'dir. Fenton reaksiyonlarında H₂O₂ tüketilmesi, yöntemin verimini sınırlayan en önemli etkenlerdendir. Fenton prosesinin bileşenlerinden ikincisi olan H₂O₂ konsantrasyonunun optimum değerinin belirlenmesi bu yüzden önemlidir. Eğer ortamda yeterince H₂O₂ bulunmuyorsa proses esnasında istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. (Deliktaş, 2011) Ancak aşırı miktarda kullanılması hem arıtma maliyetini arttırmakta hem de oksidasyonu gerçekleştiren OH radikallerinin süpürülmesine neden olduğu için verimi azaltmaktadır (Özdemir vd., 2010). Arıcı (2000)'e göre ise, artan oksidan konsantrasyonu arıtımı belli bir değere kadar olumlu etkilerken; belli bir konsantrasyondan sonra aşırı H₂O₂'nin OH radikalleri ile reaksiyona girerek oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü bilinmektedir (Arıcı, 2000).

4.1.4. Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir (Benitez vd., 2001).

4.1.5. Demir İyonu Derişimi

Demir iyonu derişiminin artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli derişimin üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Demir derişimi ile renk ve KOİ giderimi arasında pozitif bir ilişki den bahsedilebilir. Ancak öyle bir derişime ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu verimi artırıcı etkide bulunamaz (Duman, 2006). Hatta fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

4.1.6. Akım Şiddeti

Elektro-Fenton yönteminde bir diğer etkili işletme parametresi, sistem içerisinde elektrotlara uygulanan akımın şiddetidir. Deliktaş (2011)'e göre yüksek akım koşullarında, yöntemin enerji tüketimi artarken, elde edilen verim belli bir noktadan sonra çok fazla değişim göstermemektedir. Enerjiden kaynaklanan maliyetin artmaması için sistemde kullanılacak akım değerinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir. (Deliktaş, 2011)

Akımın şiddeti elektro-Fenton prosesinin işletme maliyetini, kurban anot elektrottan demirin çözünürlüğünü, Fe^{2+} 'nin katot elektrot üzerinde rejenerasyonunu ve elektrokimyasal olarak H_2O_2 üretimini etkileyerek arıtma verimine tesir eden önemli bir parametredir (Güçlü vd., 2013). Şahinkaya (2017) yapmış olduğu çalışmada, 1,5 A ve üzerindeki akım şiddetlerinde KOİ giderim veriminin azaldığını bulmuştur. Bu azalmanın nedenini ise, reaksiyon ortamına uygulanan yüksek akım şiddetinden dolayı çözünmüş faza geçen Fe^{2+} konsantrasyonunun radikalleri süpürmesi olarak belirtmiştir. (Şahinkaya, 2017).

Deliktaş (2011) yapmış olduğu çalışmada, optimum akıma kadar KOİ giderim verimi artma gösterirken optimum akımdan sonra verimde düşme olduğunu gözlemlemiştir. Bunun nedenini ise H_2O_2 'nin katot ara yüzeyinde birikmesi ve belki kısmen bozunabilmesi olarak yorumlamıştır (Deliktaş, 2011).

4.1.7. Elektrotlar Arasındaki Mesafe

Elektrotlar arasındaki mesafe ne kadar büyükse, Elektro-Fenton sırasında voltaj veya akımda daha büyük bir düşüşe neden olur. Esasen, bir elektron veya iyon arasındaki mesafenin (boşluğun) artışı, zıt elektroda ulaşmayı zorlaştırır, bu da sonuç olarak bir çözeltideki voltajı ve akımı azaltır.

Mesafenin azaltılması, ohmik düşüşe yol açarak hücre potansiyelini düşürür ve enerji harcamasını da azaltır. Hücre potansiyelinin azalması da katot potansiyelini etkileyeceğinden elektrotlar arasındaki mesafede bu şekilde bir rol oynar. Mesafenin

artmasıyla elektriksel direnç (R) artmaktadır, buda Ohm yasasına göre ($V=I \cdot R$) akımda düşüşe yol açmaktadır.

Malakootian ve Moridi (2017) yaptıkları çalışmada, endüstriyel atık sulardan azo boyar madde giderimini araştırırken elektrotlar arasındaki mesafeyi de göz önünde bulundurmuşlardır. Elektrotlar arasındaki mesafeyi 1 cm'den 4 cm'ye kadar değiştirmişlerdir. Deney sonucunda en yüksek giderim verimini elektrotlar arasındaki mesafe 1 cm iken elde etmişlerdir. Elektrotlar arasındaki mesafeyi 1 cm'den 4 cm'ye artırmanın giderim verimi üzerinde %11,35'lik bir düşüşe yol açtığını bulmuşlardır. Elektrotlar arasındaki mesafeyi artırınca oluşan giderim verimi üzerindeki düşüşü de elektrik direncinin artması ve çözelti iletkenliğinin azalmasına bağlamışlardır. Ayrıca elektrotlar arasındaki mesafenin artması ile üretilen demir iyonları ile hidroksil iyonları arasında daha az çarpışma olması dolayısıyla boya giderim veriminin azaldığını belirtmişlerdir.

4.1.8. Elektrotun Türü

Elektrokimyasal prosesin işletilmesinde elektrot seçimi oldukça önem arz etmektedir. Literatürde demir elektrotlar için optimum pH 6–9 arasında iken alüminyum için ise pH 6 olarak verilmektedir. Optimum pH'nın belirlenmesi amacıyla alüminyum elektrotlar ile yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlarda en yüksek KOİ giderme verimleri asidik pH değerlerinde gözlenmiştir.

Kaplan ve Hesenov (2008) yapmış oldukları çalışmada, model olarak kullanılan maddelerin (VA, PA, CA) her üçü için yapılan deneylerde karbon-keçe elektrodun (108 cm²) bor katkılı elmes (BDD) elektrot (6,25 cm²)'a göre daha etkin olduğunu gözlemlemiştir. Ancak elektrotların yüzey alanları göz önünde tutulduğunda daha büyük yüzey alanına sahip BDD elektrodun etkinliğinin daha etkin olabileceği görüşünü de belirtmişlerdir.

4.1.9. Destek Elektrolit Tipi

Bayar vd. (2012), yapmış oldukları çalışmada destek elektrolit tiplerinin renk giderim verimi üzerine etkisini araştırmıştır. Kullandıkları dört farklı destek elektrolitlerden (Na_2SO_4 , NaNO_3 , CaCl_2 , NaCl) en iyi renk giderim verimini NaCl ile yapılan deneylerde elde etmişlerdir. Bunun sebebini ise, ortamda elektrolit olarak NaCl bulunduğunda, elektrokoagülasyon işlemi sırasında klor (Cl_2) ve hipoklorit (OCl^-) oluşması olarak bulmuşlardır. Yapılan çalışmalarda, NaCl 'nin çözelti iletkenliğini artırdığı ve asidik koşullarda oksidant oluşumuna yol açtığı görülmüştür. (Bayar vd., 2012)

Yılmaz vd., (2012) yapmış oldukları çalışmada elektrokoagülasyon işlemi ile kadmiyum giderimini araştırmışlardır. Artan destek elektrolit konsantrasyonunun giderim verimine olumsuz etki ettiğini ve enerji tüketiminin artırdığını bulmuşlardır.

4.1.10. Çözelti İletkenliğinin Etkisi

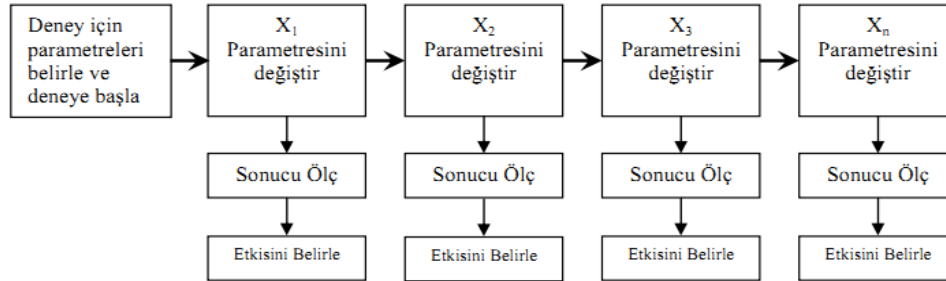
Elektrokimyasla süreçlerde çözelti iletkenliği artırmak için NaCl , Na_2SO_4 gibi tuzlar kullanılmaktadır. Bu tuzlar çözeltilerde iyonlarına ayrışarak elektrik akımının taşınmasına yardımcı olur. Karabacakoğlu vd., (2015) azo boya içeren atık suyun arıtımı için yapmış oldukları çalışmada yüksek çözelti iletkenliğinin elektron akışını hızlandırmakta olduğunu ancak bu çalışma için giderim üzerinde fazla etkisi olmadığını belirtmiştir. Ayrıca yüksek iletkenliği sağlamak için daha fazla kimyasal madde gerektireceğinden ekonomik açıdan tercih edilmez (Karabacakoğlu vd., 2015).

5. DENEY TASARIMI

Deneyle, araştırmacılar tarafından bir sistemi ya da belirli bir sureci tanımlamak ve anlamak için kullanılır. Bir süreç ya da sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir. Mühendislikte, ürün ve süreç geliştirmede deneysel çalışmalar önemli bir rol oynar (Gökçe ve Taşgetiren, 2009). Deneysel çalışmalarda daha az sayıda deneyle sonuca ulaşma açısından deney tasarım yöntemlerinin kullanılması oldukça etkilidir.

5.1. Klasik Metodolojiyle Deney Tasarımı

Klasik ya da geleneksel yöntem ile yapılan deney çalışmalarında, her seferinde bir parametre değiştirilir ve diğer bağımsız parametreler sabit tutulur. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi bir ürün geliştirmede ya da üretim problemini çözmek için klasik metodoloji ile yapılan deney tasarımında, deney için parametreler belirlenir ve deneye başlanır. Deneyde X_1 parametresi değiştirilir, deneyin sonucu ölçülür ve deneye etkisi belirlenmeye çalışılır bu sırada diğer parametreler sabit tutulur. Klasik metodoloji ile yapılan deney çalışmasında deneyi etkileyen dış faktörler (kontrol edilemeyen) çok fazla hesaba katılmaz (Taylan, 2009).



Şekil 5.1. Klasik yöntem ile yapılan deney tasarımı ve ölçümü

Klasik metodoloji ile yapılan deney çalışmasında, deneyin parametreleri niceliksel ise o zaman deneyin seviye skalasının dışındaki bir değer deneye olan etkisi hesaplanabilir. Ancak deney parametresi niteliksel ise parametreye ait seviye skalasının dışındaki bir değeri tahmin etmek mümkün değildir. Geleneksel yöntemler ile yapılan deneysel çalışmalarda parametreler arasındaki etkileşim göz ardı edilmektedir. Aynı zamanda çok zaman harcanmakta ve daha pahalıya mal olmaktadır (Taylan, 2009).

5.2. İstatistiksel Deney Tasarımı

İstatistikte deney, yeni gerçekler elde etmek, önceki sonuçları doğrulamak veya reddetmek için planlanmış bir iş olarak algılanmaktadır. Gerçekleştirilen deney belirli bir sürecin devamının veya değiştirilmesinin önerilmesi konusunda bir karara ulaşılmasında yardımcı olacaktır. Deneyler bir veya birkaç soruya yanıt bulmak için gerçekleştirilebilir.

Deney tasarımı; bağımlı faktördeki değişikliğin nedeni olarak ele alınan bağımsız faktörün etkilerinin ölçülmesi işlemini yürütmek için kullanılan tekniktir. Deney tasarımı, bir prosesteki girdi faktörleri üzerine istenilen değişikliklerin sistematik bir şekilde

yapılmasıyla cevap değişkeni üzerindeki değişkenliğin gözlenmesi ve yorumlanması olarak da tanımlanabilir (Şanyılmaz, 2006).

Deney tasarımı diğer bilimsel disiplinlere benzer ve kendine has terminoloji ve metodolojiye sahiptir. Bilindiği gibi deneysel çalışmalarda çok sayıda deneyler yapılır. Bu deneyler laboratuvar ortamında, pilot uygulama, tam uygulama ya da klinik olarak yapılabilir. Deney alışmaları bilimin merkezinde yer almaktadır. Deney tasarımı sebep ve etki ilişkisini belirlemek için planlanmış bir yaklaşımdır. Deney tasarımı için şunlar gereklidir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

1. Toplam deney sayısını azaltmak,
2. Tasarımcının formüle ettiği etkinliği es zamanlı olarak değiştirebilmek,
3. Doğru bir deney stratejisi belirlemek.

İstatistiksel deney tasarımının amacı minimum zaman, kaynak ve harcama ile maksimum anlamlı verileri toplamaktır. Geleneksel deney tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir.

Sonuç olarak geleneksel yöntemlerle yapılan deney çalışmalarında eř zamanlı analiz mümkün olamamaktadır. Bütün bu problemler istatistiksel deney tasarım yöntemleri ile giderilebilir, aynı zamanda 25 deney ve istenilen tekrar sayısı ile çok yakın sonuçlar elde edilebilir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

5.2.1. Yanıt yüzey metodolojisi

Yüzey yanıt metodolojisinde (YYM), deneysel tasarımla elde edilen verilere dayandırılarak elde edilen matematiksel modeller, bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi belirler. Bu modeller; bağımsız değişkenlerin yanıt üzerindeki etkilerini ve onlarla nasıl bir ilişkide olduklarını incelerken aynı zamanda süreci de optimize etmektedirler. Sonuçlar genellikle 2 boyutlu kontur veya 3 boyutlu grafiklerle sergilenirler. YYM, istatistiksel deneysel tasarım, doğrusal regresyon modellemesi ve optimizasyon metodlarının kullanımını gerektirir. YYM'nin bir optimizasyon aracı olarak kullanılmasında birçok adım mevcuttur.

Bunlar adımlar başlıca;

- Bağımsız değişkenlerin ve aralıklarının belirlenmesi,
- Deneysel tasarımın seçilerek deneylerin yapılması,
- Deneysel sonuçlara dayanarak doğrusal regresyon modeline ait denklemin oluşturulması,
- Modelin yeterliliğinin doğrulanması,
- Modelin grafik olarak gösterimi ve en uygun koşulların elde edilmesidir.

Yüzey yanıtları, maksimum-minimum yanıtları elde etmek ve optimum koşulları saptamak için analiz edilebilir. Birden çok yanıt ile, tüm parametrelerin aynı anda istenen kriteri sağlaması sayesinde optimum koşullar bulunabilir. Optimum koşullar grafiksel olarak cevap yüzeylerinin regresyon modellerinin kontur ile gösterimiyle de elde edilebilir. Grafiksel optimizasyon bağımsız değişken alanı içerisindeki optimizasyon kriterine uyan cevap değerlerini gösterir (Nair vd, 2014).

Birçok yanıt yüzey yöntemi probleminde, yanıt ve bağımsız değişken arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahminlenmesi gerekmektedir. Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yanıt

yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır. Birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminlemede yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır: Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahminlenmesinde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir. Yanıtların temsilinde kübik veya daha yüksek dereceli polinomiyal modellerin de çok sık olmasa da kullanıldıkları fakat biyolojik terimlerin açıklanmasında güçlüklerin olduğu rapor edilmiştir.

Yanıt yüzey yöntemi ayrıca gıda sanayinde; püskürtmeli kurutma, çeşitli ürünlerin osmotik dehidrasyon koşullarının optimizasyonu, akışkan yatak kurutma, çeşitli enzimlerin üretim koşullarının optimizasyonu, pastörizasyon, ekstrüzyon, fırında pişirme, kavurma, yeni ürün formülasyonu gibi işlemlerde 2000 yılından itibaren yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Koç ve Kaymak, 2010).

Yukarıda da bahsedildiği gibi günümüzde bu metot, bazı endüstriyel proseslerde, sonuçları ve işlemlerin etkinliğini değerlendirmek için rutin olarak kullanılmaktadır. Prosesin optimum koşullarının belirlenebilmesi ve faktörler arasındaki etkileşimin tanımlanabilmesi için gerekli deneysel çalışmaların belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon, elektrokoagülasyon, elektrodializ gibi farklı yöntemler için deney tasarımı metodu olarak YYM kullanılabilir. .

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada elektro-Fenton yöntemiyle azo boyar maddenin giderimi ve süreç değişkenlerinin optimizasyonu incelenmiştir.

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Boyar Madde

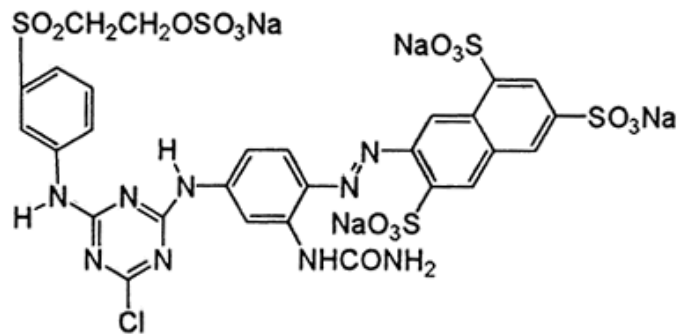
Bu çalışmada kullanılan boyar madde bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Kullanılan boyar maddenin molekül formülü Şekil 6.1' de verilmiştir.

Deneyslerde kullanılan reaktif boyar maddenin rengi; kırmızı açık sarıdır. Esas olarak selüloz lifi boyamada, polyester / pamukta, banyoda polyester / çubuk karışımli kumaş boyamada kullanıma uygundur.

Moleküler Formülü: $C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$

Molekül Ağırlığı: 1026,25

CAS Numarası: 93050-80-7



Şekil 6.1. Boya Sumifix Yellow EXF

6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltinin Hazırlanması Ve Boya Analizi

Stok boya çözeltisi 1 g boyar maddenin 1 L distile suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneyselerde ise stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan 100 mg/L derişimin de çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin pH' ı 0,1 M sülfirik asit çözeltisiyle ayarlanmıştır. Destek elektrolit olarak Na₂SO₄ kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiden 200 mL alınarak deneyler kullanıldı.

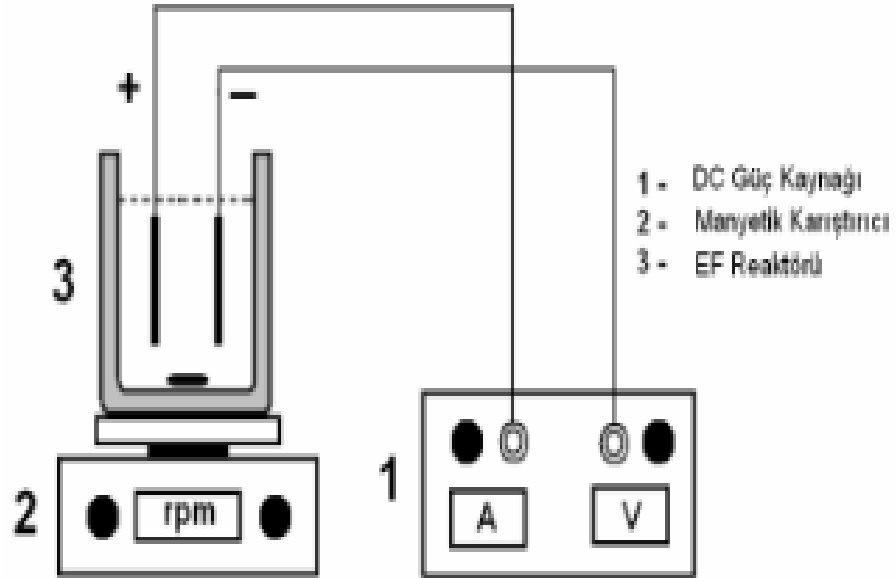
Boyar maddenin analizi UV-VIS spektrofotometre kullanılarak yapıldı (Şekil 6.2). Bunun için öncelikle çözeltinin maksimum absorbans değeri belirlendi. 423 nm olarak ölçülen absorbans değerinde farklı derişimde çözeltiler kullanılarak çalışma doğrusu hazırlandı ve mg/L cinsinden boya derişimleri ölçüldü.



Şekil 6.2. UV Spektrofotometresi

6.3. Elektro-Fenton Deney Düzenegi

Çalışmada kullanılan düzenek, güç kaynağı, manyetik karıştırıcı, EF reaktörü olmak üzere üç ana birimden oluşmaktadır (Şekil 6.3). EF reaktöründe 1 adet demir (anot) ve bir adet karbon fiber (katot) elektrot kullanıldı. Akım ve voltaj kontrolü doğru akım (DC) güç kaynağı ile sağlanmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. EF deneylerinde kullanılan reaktör 250 mL'lik beher ve elektrot bağlantı sisteminden oluşmaktadır.

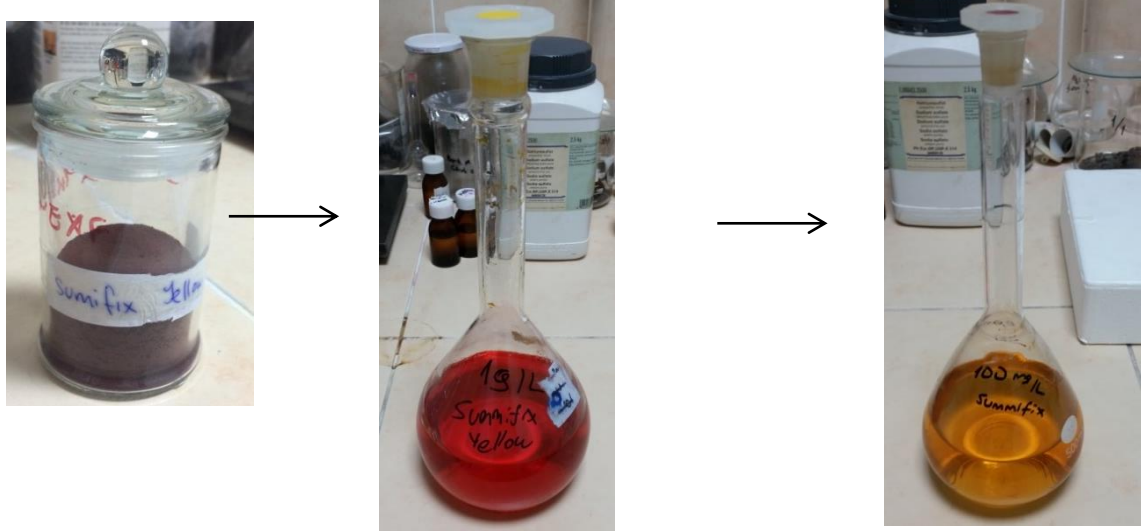


Şekil 6.3. Deney Düzenegi

Deneyler oda sıcaklığında, sabit karıştırma hızı ve sabit başlangıç boya derişiminde (100 mg/L) yürütülmüştür.

6.3.1. Elektro-Fenton Deneyinin Yapılışı

Öncelikle toz halindeki boyar maddenin 1g/L' lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm deneylerde 100 mg/L derişiminde kullanılan boya çözeltisi stok çözeltinin distile su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır (Şekil 6.4). Boyanın sudaki çözünürlüğü yüksektir.



Şekil 6.4. Boya Çözeltisi Hazırlama

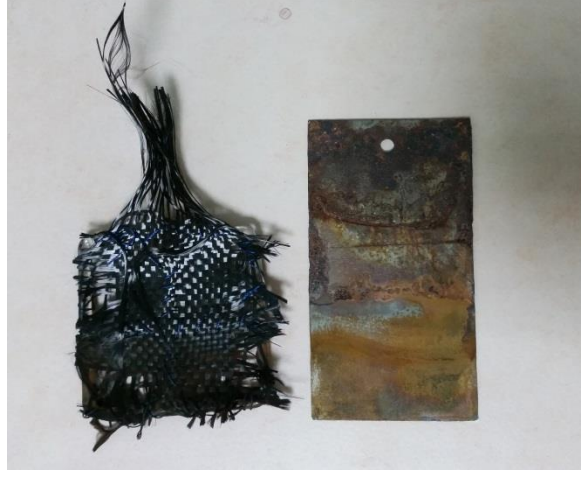
Hazırlanan boya çözeltisinden 200 mL behere alındı. Çözeltinin pH'ı 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi ile pHmetre kullanılarak istenen değere ayarlandı (Şekil 6.5). pH'ı ayarlanan çözelti deney düzeneğine yerleştirildi. Çözelti iletkenliğini arttırmak için kullanılan Na_2SO_4 'ün tartımı yapıldı. Tüm deneylerde 200 mL çözeltiye 0,25 g destek elektrolit ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldü.



Şekil 6.5. pH metre ile çözelti pH'ının ayarlanması

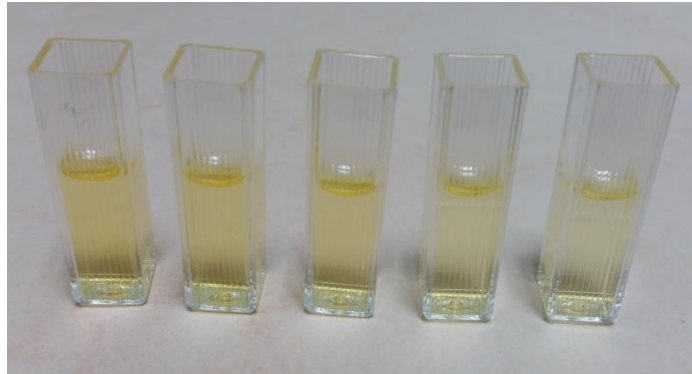
Fe elektrot ve karbon fiber elektrot düzeneğe yerleştirildi. Deney koşullarında belirtilen elektrot arası mesafe ayarlandı. DC güç kaynağının (+) ucu Fe elektroda, (-) ucu karbon fiber elektroda bağlandı (Şekil 6.6), hücreye istenen voltaj uygulanarak deneyler başlatıldı. Program tarafından verilen süre boyunca elektroliz işlemine devam edildi.

Deneyler potansiyotatik olarak yani sabit gerilimde yürütülmüştür. DC güç kaynağından deney boyunca hücreden geçen akım şiddeti de ölçülmüştür. Deneyler sırasında akım değerinde çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Çalışılan gerilim aralığında akım şiddeti 50 mA ve 380 mA değerleri arasında kalmıştır. Bu değerler enerji tüketiminin hesaplanmasında kullanılmıştır. Enerji tüketimi hesabında her deneyde farklı olan değişkenler uygulanan gerilim, akım şiddeti ve arıtım süresidir.



Şekil 6.6. Karbon Fiber ve Demir Elektrot

Elektro-Fenton deneyi başladıktan 1 dakika sonra herbir deney için o deney için belirlenen miktarda %35'lik H_2O_2 eklendi. H_2O_2 ilave edilerek anottan çözünen Fe^{2+} iyonları Fenton tepkimelerinin oluşması sağlandı. Öngörülen deney süresi sonunda numune alımı gerçekleştirildi (Şekil 6.7) ve UV Spektrofotometresinde analizi gerçekleştirildi. Her deney öncesi elektrotların yüzeyleri zımparalanmış, seyreltik HCl ve saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 6.7. Alınan Numuneler

6.3.2. Deney Tasarımı

Bu çalışmada, elektro-Fenton sürecinin deneysel optimizasyonu için Yanıt Yüzey Metodolojisinin (YYM) yaygın olarak kullanılan bir formu olan Merkezi Kompozit Tasarım (Central Composite Design) seçilmiştir. Deney tasarımında Design Expert 13 programının deneme versiyonu kullanılmıştır. YYM, seçilen yanıtlar ve kontrol değişkenleri arasında uygun fonksiyonel ilişki geliştirmek için kullanılır. YYM genel olarak beş aşamadan oluşur (Bezerra vd., 2008):

- (1) Hedeflenen yanıtları etkileyen değişkenlerin seçimi ve ön deneylere göre her bir değişkenin alt ve üst seviyelerinin belirlenmesi,
- (2) Deneysel tasarımı türünün seçimi; tasarım modeli tarafından deney koşullarının belirlenmesi,
- (3) Programın önerdiği matematiksel fonksiyonunun uydurulması yoluyla elde edilen deneysel verilerin matematiksel ve istatistiksel olarak yorumlanması,
- (4) ANOVA ile model uygunluğunun değerlendirilmesi,
- (5) Hedeflenen tepki seviyeleri için her bir değişkenin optimum seviyelerinin elde edilmesi.

Bu çalışma da pH, H₂O₂ derişimi, elektrotlar arası mesafe, gerilim miktarı ve arıtma süresinin etkisi incelenmiştir. Ön deneylere göre herbir değişken için belirlenen alt ve üst sınırlar programa girilmiştir. Deney tasarım türü Merkezi Kompozit Tasarım olarak seçilmiştir. Amaç fonksiyonları olarak boya giderim verimi ve enerji tüketimi belirlenmiştir. Program tarafından 5 değişken için 32 deney oluşturulmuştur (Çizelge 6.1). Bu deneylerden 6 tanesinin çalışma koşulları aynıdır (Deney no: 2, 13, 21, 22, 24 ve 26). Tekrar deneylerinin amacı deneyler arasındaki hata payını dikkate alarak diğer deneyler için bir değerlendirme yapmaktır. Deneyler programın önerdiği sırada gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1. Çalışılan parametreler ve aralıkları

Deney	Gerilim (V)	pH	Elektrot Aralığı (cm)	H ₂ O ₂ miktarı (ml)	Arıtma Süresi (dk)
1	7,5	1,75	1,75	0,7	55
2	7,5	3,25	1,75	0,7	55
3	10	4	1	0,4	70
4	5	2,5	2,5	1	70
5	5	4	2,5	1	40
6	7,5	3,25	0,25	0,7	55
7	10	2,5	1	1	70
8	5	4	1	1	70
9	10	2,5	2,5	1	40
10	5	2,5	1	1	40
11	5	4	1	0,4	40
12	12,5	3,25	1,75	0,7	55
13	7,5	3,25	1,75	0,7	55
14	7,5	3,25	1,75	0,1	55
15	7,5	3,25	1,75	1,3	55
16	7,5	3,25	3,25	0,7	55
17	7,5	3,25	1,75	0,7	85
18	2,5	3,25	1,75	0,7	55
19	10	4	2,5	0,4	40
20	10	2,5	1	0,4	40
21	7,5	3,25	1,75	0,7	55
22	7,5	3,25	1,75	0,7	55
23	5	2,5	1	0,4	70
24	7,5	3,25	1,75	0,7	55
25	7,5	4,75	1,75	0,7	55
26	7,5	3,25	1,75	0,7	55
27	7,5	3,25	1,75	0,7	25
28	10	2,5	2,5	0,4	70
29	5	4	2,5	0,4	70
30	10	4	2,5	1	70
31	5	2,5	2,5	0,4	40
32	10	4	1	1	40

6.4. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Sumifix Yellow EXF giderim verimi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$Giderim(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (6.1)$$

Burada C_0 ve C sırasıyla $t=0$ ve t anındaki mg/L olarak boya derişimidir.

Enerji tüketimi ise:

$$Enerji Tüketimi (Wh/L) = E.I.t/V \quad (6.2)$$

eşitliğinden hesaplanacaktır. Burada E , uygulanan gerilim (V); I , akım şiddeti (A); t , zaman (st) ve V , işlem gören boya çözeltisi hacmidir (200 mL).

7. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde elektro-Fenton yöntemiyle boyar madde giderimi deneylerinin sonuçları verildi. Tüm deneylerde 100 mg/L derişimindeki çözelti kullanılmıştır. Yapılan deneyler ve sonuçları Çizelge 7.1’de gösterilmiştir.

Deneysel çalışmalar program tarafından belirlenen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarımı yöntemi özellikle birden fazla değişkenin etkili olduğu karmaşık sistemler için oldukça etkili bir araçtır. Aynı zamanda iki değişkenin amaç fonksiyonu üzerinde birlikte etkisinin belirlenmesini sağlar. İstatistiksel yöntemler kullanılarak modelin uygunluğu test edilir, üç boyutlu grafikler çizilebilir. Değişkenler için belirlenen çalışma aralığında süreç değişkenlerinin optimizasyonu yapılabilir ve amaç fonksiyonu veya fonksiyonları için etkili parametrelerin bir fonksiyonu olarak eşitlikler yazılabilir.

Çizelge 7.1. incelendiğinde 2, 6, 13, 21, 22 ve 26. deneylerin çalışma koşullarının aynı olduğu ancak özellikle giderim yüzdesi değerlerinde dalgalanmalar olduğu görülmektedir. Bu tekrar deneyleri sayesinde program tarafından deneysel hata oranı belirlenir ve optimizasyonda kullanılır. Gerilim değeri en düşük 2,5 V ve en yüksek 12,5 V olarak uygulanmıştır. pH çalışma aralığı 2,5 ve 4’ tür. Elektro-Fenton için literatürde verilen pH aralığı 2,5-3,5’ tir. 0,25 cm ve 3,25 cm aralığında değiştirilen elektrot aralığı elektrotlar arası direnci dolayısıyla akım şiddetini etkilemektedir. Hidrojen peroksit; radikal oluşumu için kullanılan Fenton reaktifidir ve hücreye dışarıdan ilave edilmiştir. En az 0,1 mL, en fazla 1,3 mL H₂O₂ ilavesi ile çalışılmıştır. Arıtma süresi en az 25 dk, en fazla 85 dk olarak uygulanmıştır.

32 deneyde elde edilen en düşük giderim verimi %68,5; en yüksek giderim verimi ise %99,4’ dir. Enerji tüketimi açısından bakıldığında en düşük değer 0,34 Wh/L; en yüksek değer ise 22,17 Wh/L olarak görülmektedir.

Çizelge 7.1. Deneyler sonucu elde edilen % giderim ve enerji tüketimleri

Deney	Gerilim (V)	pH	Elektrot Aralığı (cm)	H ₂ O ₂ miktarı (mL)	Aritma Süresi (dk)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (Wh/L)
1	7,5	1,75	1,75	0,7	55	95	11,69
2	7,5	3,25	1,75	0,7	55	87,0	4,81
3	10	4	1	0,4	70	99,2	18,67
4	5	2,5	2,5	1	70	83,0	2,04
5	5	4	2,5	1	40	80,0	0,83
6	7,5	3,25	0,25	0,7	55	94,2	13,75
7	10	2,5	1	1	70	99,4	22,17
8	5	4	1	1	70	82,4	3,21
9	10	2,5	2,5	1	40	97,0	8,33
10	5	2,5	1	1	40	81,1	2,00
11	5	4	1	0,4	40	80,4	1,00
12	12,5	3,25	1,75	0,7	55	96,7	16,61
13	7,5	3,25	1,75	0,7	55	92,0	4,47
14	7,5	3,25	1,75	0,1	55	91,2	4,85
15	7,5	3,25	1,75	1,3	55	92,6	3,78
16	7,5	3,25	3,25	0,7	55	87,8	3,44
17	7,5	3,25	1,75	0,7	85	94,1	7,44
18	2,5	3,25	1,75	0,7	55	68,5	0,34
19	10	4	2,5	0,4	40	92,68	5,67
20	10	2,5	1	0,4	40	97,1	12,00
21	7,5	3,25	1,75	0,7	55	93,0	4,98
22	7,5	3,25	1,75	0,7	55	88,2	4,88
23	5	2,5	1	0,4	70	84,3	3,79
24	7,5	3,25	1,75	0,7	55	90,7	4,81
25	7,5	4,75	1,75	0,7	55	86,0	3,09
26	7,5	3,25	1,75	0,7	55	93,0	4,81
27	7,5	3,25	1,75	0,7	25	85,0	1,88
28	10	2,5	2,5	0,4	70	98,03	15,17
29	5	4	2,5	0,4	70	81,6	2,04
30	10	4	2,5	1	70	97,48	10,5
31	5	2,5	2,5	0,4	40	78,0	1,33
32	10	4	1	1	40	95,45	11,00

Çizelge 7.2. Giderim için Design Expert programı tarafından önerilen fonksiyonlara ait istatistiksel parametreler

Model	Sequential (Ardışık) p-değeri	Lack of fit (Uyum eksikliği) p-değeri	Adjusted (Ayarlanan) R ²	Predicted (Öngörülen) R ²	
Lineer	< 0.0001	0,4690	0,8657	0,8346	
2FI	0,9998	0,2120	0,7932	0,5409	
Kuadratik	0,0179	0,6580	0,9011	0,5417	Önerilen
Kübik	0,5085	0,7105	0,8991	0,3380	

Çizelge 7.2.'de, deneysel sonuçların yorumlanması için kuadratik modelin uygun olduğu; her iki R² 'nin de birlikte en yüksek değerlerinde olmasıyla da görülmektedir. Lineer modelde program tarafından önerilmiş ancak özellikle ikili etkileşimleri incelemek açısından kuadratik model tercih edilmiştir.

Çizelge 7.3.'te kuadratik model için ANOVA testi görülmektedir. Modelin F-değerinin 15,12 çıkması, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. F-değerinde kirlilikten dolayı yalnızca %0,01'lik bir değişim olabileceği sonucuna varılmıştır. P-değerinin 0,0500'in altında olması modelin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. Bu bağlamda; A, B, E ve A² terimleri önemlidir. Uyum eksikliği F-değerinin 0,658 olması, uyum eksikliğinin önemsiz olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.3 incelendiğinde p değerlerine göre gerilim, pH ve arıtım süresinin boya giderim verimi açısından önemli değişkenler olduğu görülmektedir. Hidrojen peroksit ilavesi ise çalışılan aralıkta giderim verimi açısından önemli bir değişken olarak belirlenmemiştir. Elektrot aralığının p değeri 0,0556 olarak hesaplanmıştır, yani hidrojen peroksite göre daha önemli bir değişkendir.

Çizelge 7.3. Giderim için ikinci derece polinom fonksiyonuna (Quadratic Model) ait ANOVA Testi

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri	
Model	1640,42	20	82,02	15,12	< 0.0001	Önemli
A-Gerilim	1378,65	1	1378,65	254,06	< 0.0001	
B-pH	29,75	1	29,75	5,48	0,0391	
C-Elektrot aralığı	24,85	1	24,85	4,58	0,0556	
D-H ₂ O ₂	2,23	1	2,23	0,4114	0,5344	
E-Arıtım süresi	73,08	1	73,08	13,47	0,0037	
AB	1,39	1	1,39	0,2566	0,6225	
AC	0,0081	1	0,0081	0,0015	0,9699	
AD	0,0009	1	0,0009	0,0002	0,9900	
AE	0,0004	1	0,0004	0,0001	0,9933	
BC	0,0020	1	0,0020	0,0004	0,9849	
BD	0,1640	1	0,1640	0,0302	0,8651	
BE	0,0240	1	0,0240	0,0044	0,9481	
CD	6,03	1	6,03	1,11	0,3145	
CE	0,0870	1	0,0870	0,0160	0,9015	
DE	2,42	1	2,42	0,4456	0,5182	
A ²	109,06	1	109,06	20,10	0,0009	
B ²	0,0713	1	0,0713	0,0131	0,9108	
C ²	0,8534	1	0,8534	0,1573	0,6993	
D ²	4,68	1	4,68	0,8620	0,3731	
E ²	1,04	1	1,04	0,1914	0,6702	
Artık	59,69	11	5,43			
Lack of Fit (Uyum Eksikliği)	27,50	6	4,58	0,7117	0,6580	Önemsiz
Pure Error (Hata)	32,20	5	6,44			
Cor Total (Düzeltilmiş Toplam)	1700,11	31				

Eşitlik 7.1.'de 1. amaç fonksiyonu olarak seçilen boya giderim yüzdesinin incelenen değişkenlere bağlı olarak program tarafından üretilen eşitliği görülmektedir. Bu eşitlik ile; her değişkenin belirli değerlerinde yanıtlar için tahminlerde bulunulabilir. Ayrıca değişkenlerin önünde yer alan işaretler ve katsayılar değişkenin giderim verimine olan etkisi ile ilgilidir. Buna göre gerilim ve arıtım süresinin boya giderim verimi üzerinde sinerjetik bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

$$R_1 = +48,52668 + 8,17730 * A - 0,783788 * B - 4,66298 * C - 3,82967 * D + 0,245139 * E - 0,157333 * A * B - 0,012000 * A * C + 0,010000 * A * D + 0,000133 * A * E + 0,020000 * B * C - 0,450000 * B * D + 0,003444 * B * E + 2,72778 * C * D + 0,006556 * C * E - 0,086389 * D * E - 0,308509 * A^2 + 0,087677 * B^2 + 0,303232 * C^2 + 4,43687 * D^2 - 0,000836 * E^2 \quad (7.1)$$

$R_1 = \% \text{ Giderim}$

$A = \text{Gerilim (V)}$

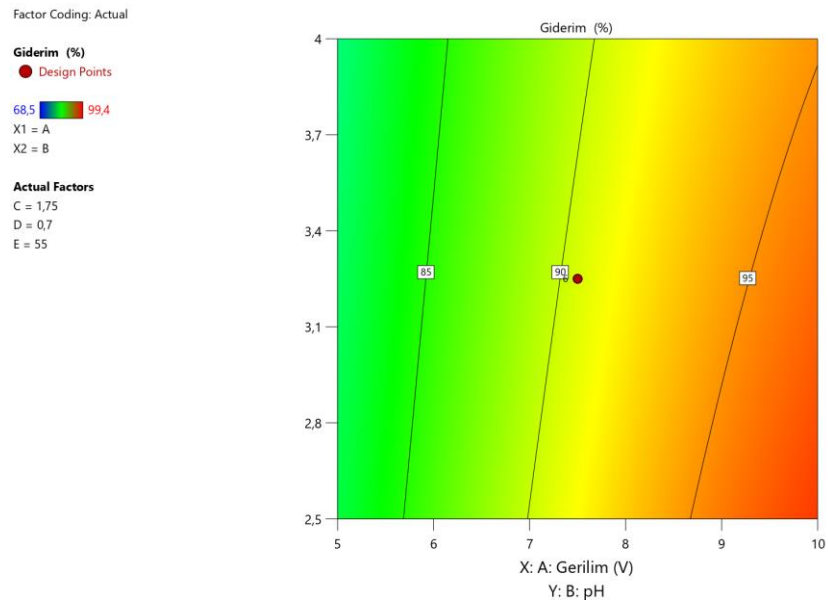
$B = \text{pH}$

$C = \text{Elektrotlar arası mesafe (cm)}$

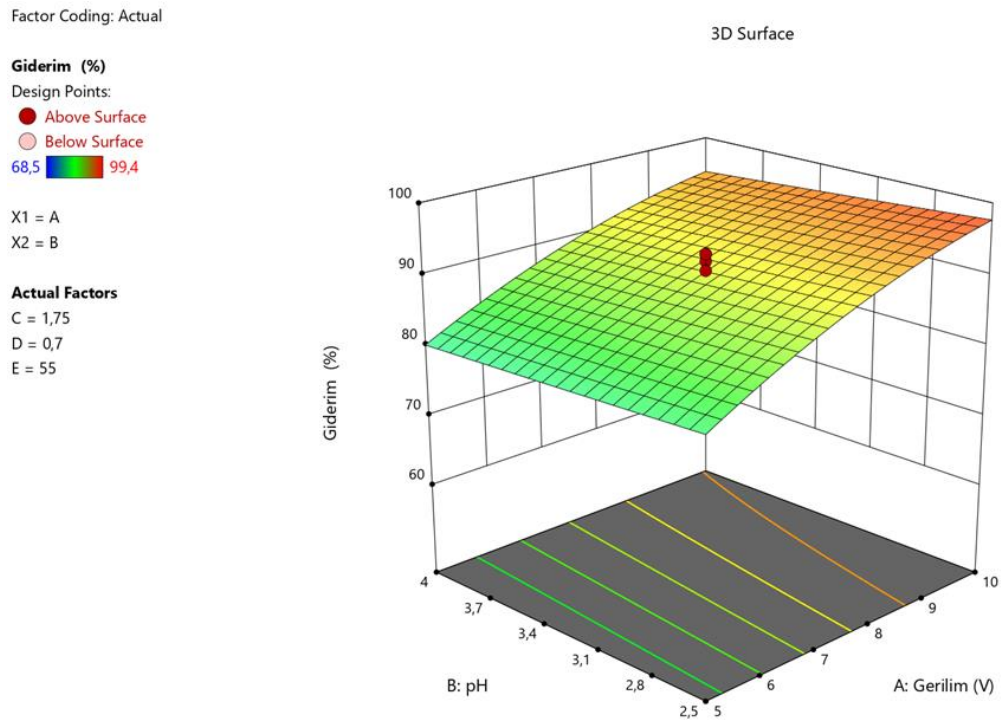
$D = \text{H}_2\text{O}_2 \text{ miktarı (mL/200 mL atıksu)}$

$E = \text{Arıtma Süresi (dk)}$

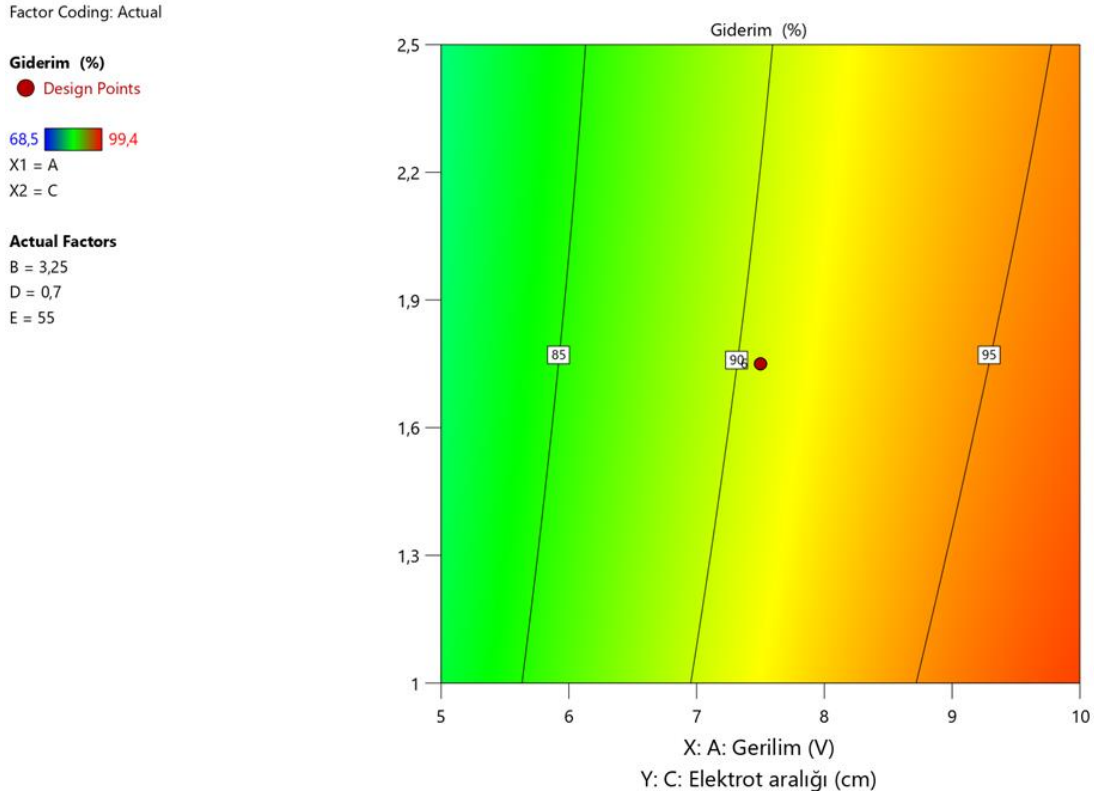
Şekil 7.1 ve 7.2'de gerilim ve pH'ın giderim üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Buna göre gerilim yükseldikçe ve pH değeri azaldıkça giderim yüzdesinin arttığı görülmektedir. Bu şekillerde sabit tutulan değişkenler elektrotlar arası mesafe (1,75 cm), H₂O₂ miktarı (0,7 mL) ve işlem süresidir (55 dk).



Şekil 7.1. % giderim, gerilim ve pH kontur grafiği



Şekil 7.2. Gerilim ve pH' ın giderim verimine etkisi



Şekil 7.3. % giderim, gerilim ve elektrot aralığı kontur grafiği

Şekil 7.3 ve 7.4'te gerilim ile elektrotlar arası mesafenin giderime etkisi görülmektedir. Yükselen gerilim ve elektrotların birbirine yaklaştırılmasıyla birlikte, akım yoğunluğu daha da artmış, buna bağlı olarak da en yüksek giderim değerleri düşük mesafe ve yüksek gerilimde elde edilmiştir. Elektrokimyasal süreçlerde gerilim ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki $V=I \cdot R$ olarak bilinen Ohm yasası ile açıklanabilir. Buna göre çözültideki direnç azaldıkça akım yoğunluğu artar. Elektrotlar arası mesafenin azalması da elektrotlar arası direncin daha az olmasını sağlar. Ayrıca elektrokimyasal süreçlerde kütle aktarım mekanizmalarından biri elektrik alan altında iyonların göçüdür. Gerilim dolayısıyla akım şiddetindeki artış iyon hareketini hızlandırır.

Factor Coding: Actual

Giderim (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

68,5  99,4

X1 = A

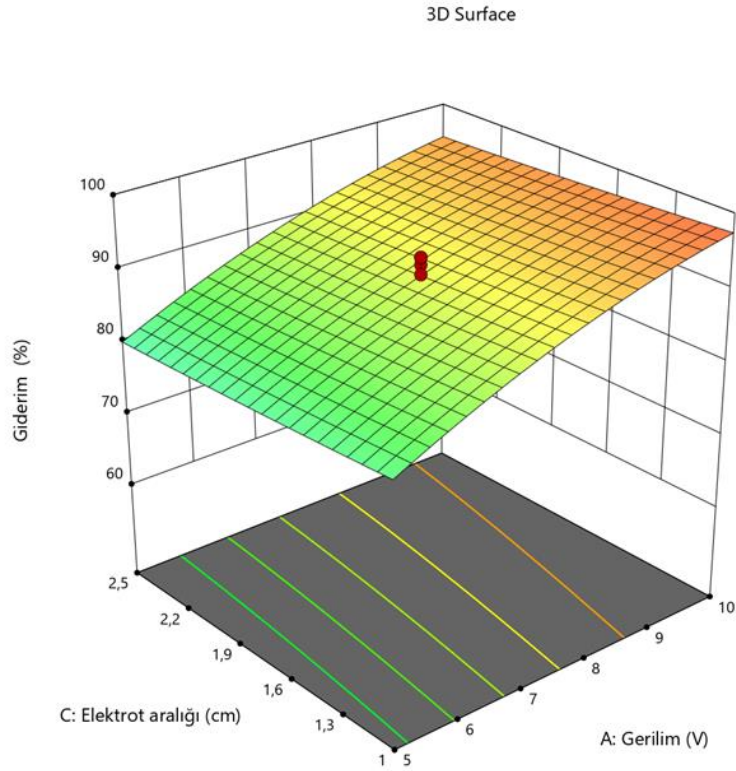
X2 = C

Actual Factors

B = 3,25

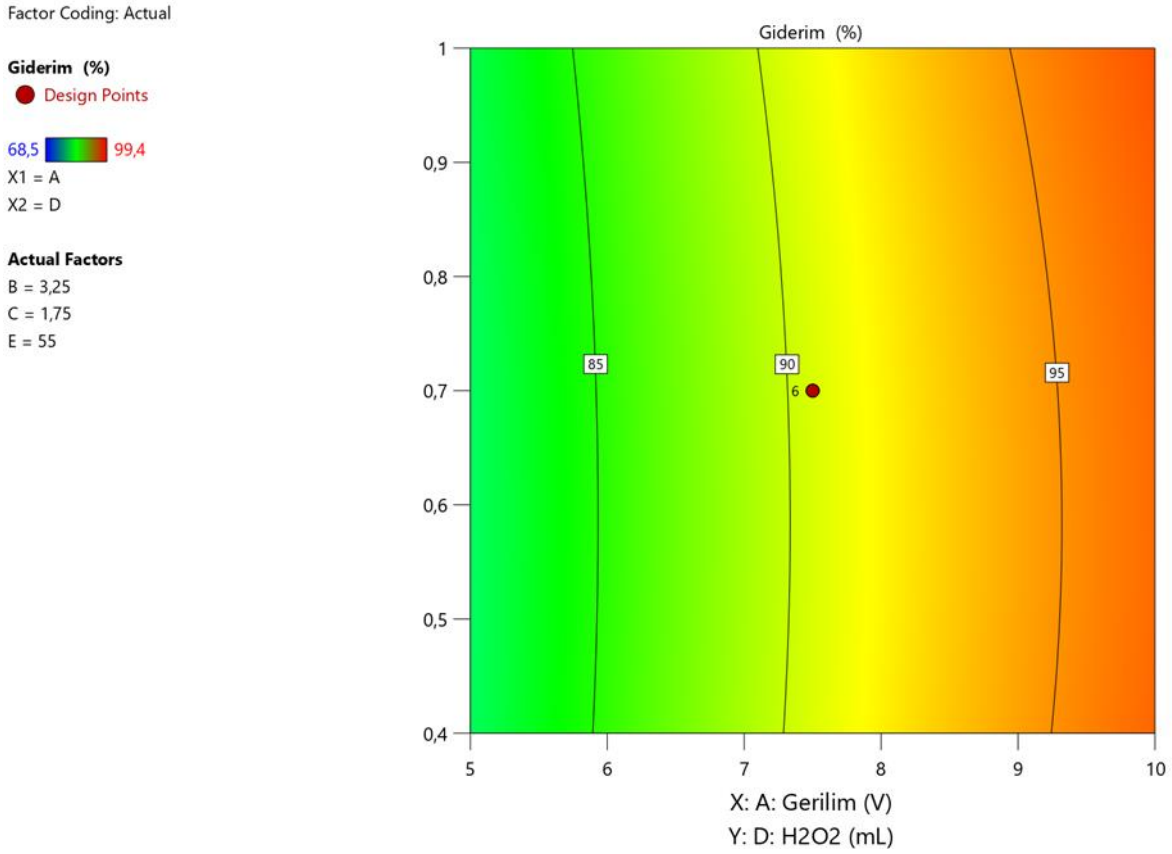
D = 0,7

E = 55



Şekil 7.4. Gerilim ve elektrot aralığının giderim verimine etkisi

Şekil 7.5 ve 7.6 gerilim ile H_2O_2 miktarının giderim üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu şekillerde sabit tutulan değişkenler pH (3,25), H_2O_2 ilavesi (1,75 mL ve artırım süresidir (55 dk). H_2O_2 miktarının artması bir noktaya kadar giderimi artırmakta ancak fazlası OH^- radikallerinin süpürülmesine neden olacağından giderime negatif yönde etki etmektedir (Özdemir vd., 2010). H_2O_2 miktarının gerilime oranla giderim %'si üzerinde daha düşük bir etkiye sahip olduğu şekillerden görülebilmektedir. Ayrıca hidrojen peroksitin gereğinden fazla ilavesi suda ek bir kirliliğe yol açabilir.



Şekil 7.5. % giderim, gerilim ve H₂O₂ kontur grafiği

Faraday yasasına göre elektro-Fenton hücresinden geçen elektriksel yük arttıkça anotta çözünen Fe miktarı artar. Bu nedenle hücreye uygulanan gerilim arttıkça anottan çözeltiye geçen demir iyonu artmaktadır. Dolayısıyla hem gerilim hem de H₂O₂ derişimin artırılması sinerjetik bir etki yaptığından hidroksil radikali oluşumu açısından elverişlidir. Ancak giderim verimi üzerinde gerilimin etkisinin hidrojen peroksit miktarına göre çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Factor Coding: Actual

Giderim (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

68,5  99,4

X1 = A

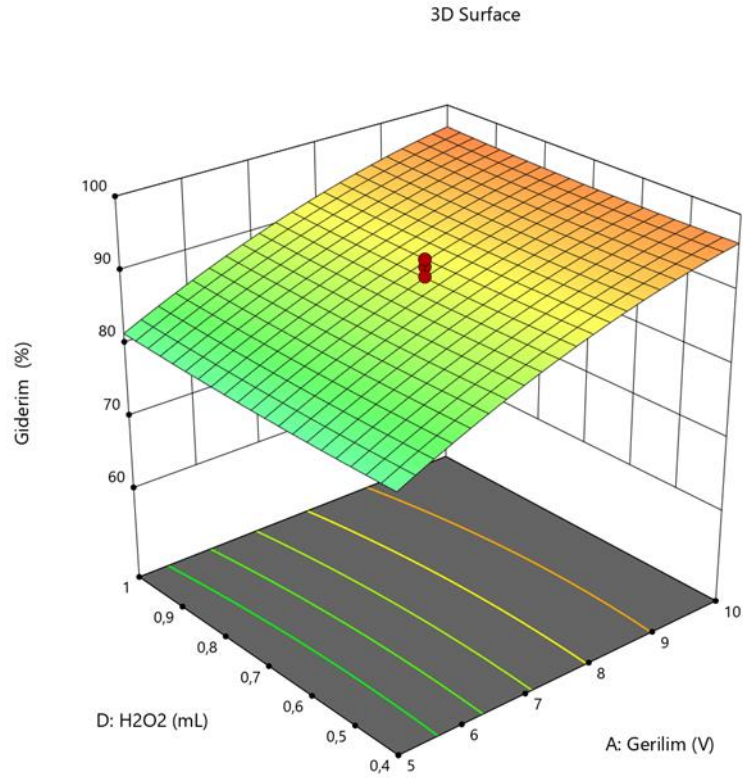
X2 = D

Actual Factors

B = 3,25

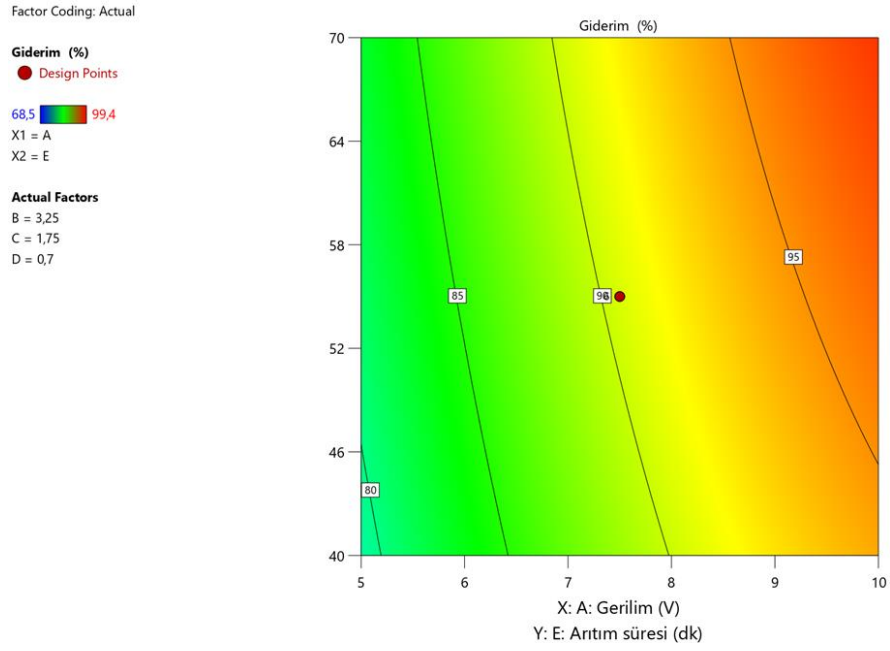
C = 1,75

E = 55

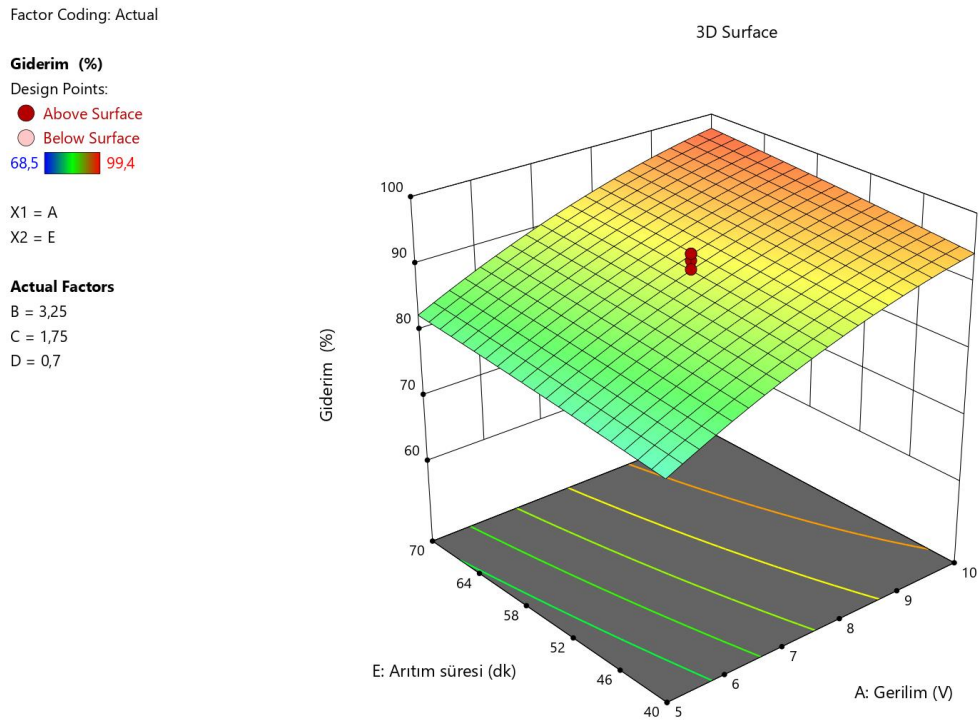


Şekil 7.6. Gerilim ve H₂O₂ miktarının giderim verimine etkisi

Şekil 7.7 ve 7.8’de gerilim ile arıtma süresinin giderim ile ilişkisi gösterilmiştir. Gerilimin etkisinin arıtma süresini göre daha yüksek olduğu ve gerilim arttıkça giderimin de arttığı görülmektedir. Gerilim ve arıtım süresi birlikte değerlendirildiğinde daha yüksek giderim elde etmek için yüksek gerilim ve 40-50 dk gibi ortalama giderim süresinin yeterli olduğu görülmektedir.

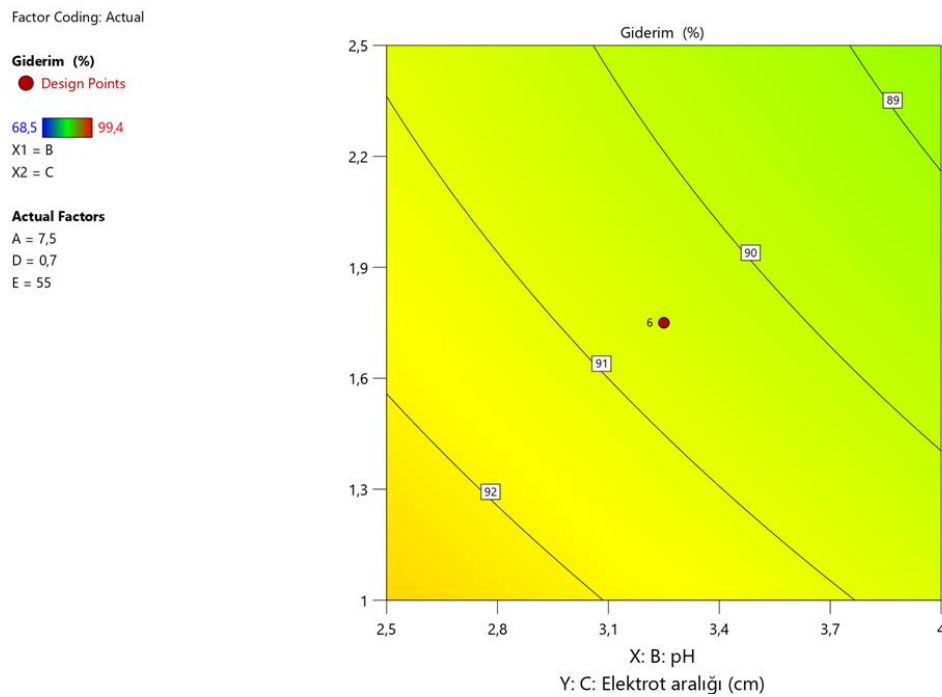


Şekil 7.7. % giderim, gerilim ve artıma süresi kontur grafiği



Şekil 7.8. Gerilim ve artıma süresinin giderim verimine etkisi

Şekil 7.9 ve 7.10'de pH ile elektrotlar arası mesafenin giderim ile ilişkisi gösterilmiştir. Grafiğin çiziminde sabit tutulan değerler gerilim (7,5 V), H₂O₂ ilavesi (0,7 mL) ve arıtım süresidir (55 dk). Çözelti pH değeri ve elektrotlar arası mesafe azaldıkça giderim yüzdesinin artış eğiliminde olduğu görülmektedir.



Şekil 7.9. % giderim, pH ve elektrot aralığı kontur grafiği

Elektro-Fenton işleminde çözültide gerçekleşen radikal oluşumu tepkimeleri 2,5-3,5 gibi dar bir pH aralığında gerçekleşir (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015). Bu nedenle deneyler asidik koşullarda yürütülmüştür. Düşük pH değeri olan 2,5' te pH 4' e göre giderim veriminin yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Asidik koşullarda anotun korozyonunda daha hızlı gerçekleşmektedir.

Factor Coding: Actual

Giderim (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

68,5 99,4

X1 = B

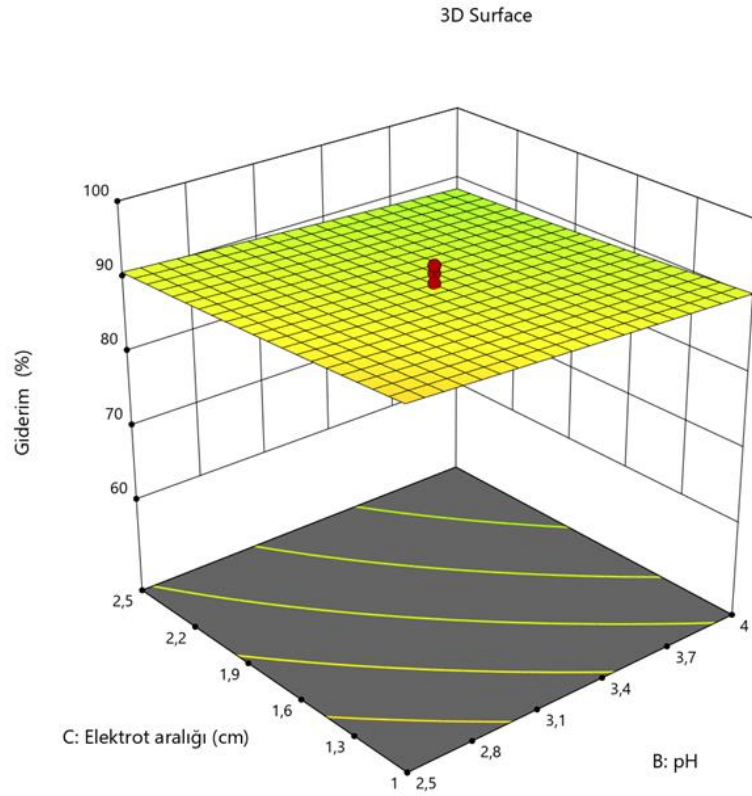
X2 = C

Actual Factors

A = 7,5

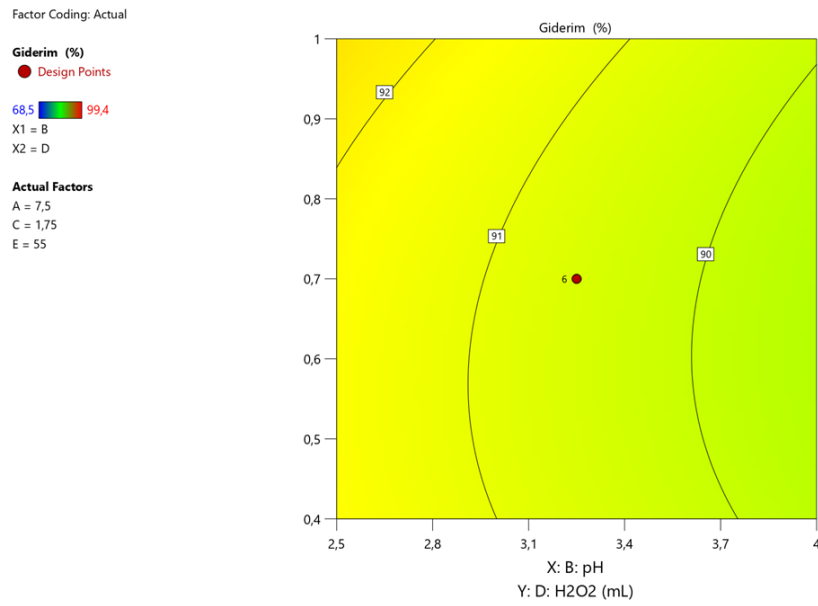
D = 0,7

E = 55



Şekil 7.10. pH ve elektrot aralığının giderim verimine etkisi

Şekil 7.11 ve 7.12 pH ile H_2O_2 miktarı arasındaki ilişkinin giderime etkisini belirtmektedir. pH'ın düşük değerleri ile H_2O_2 miktarının fazla olduğu noktaların kesişiminde giderim nispeten daha yüksek olmuştur. % giderim, pH ve hidrojen peroksit miktarının ilişkisi incelenirken gerilim 7,5 V, elektrotlar arası mesafe 1,75 cm ve arıtım süresi 55 dk olarak alınmış, grafikler buna göre oluşturulmuştur. Yanıt yüzey grafiği olarak bilinen Şekil 7.12' de yüzeyin üzerinde yer alan noktalar belirli bir pH değeri ve hidrojen peroksit derişimine karşılık giderim verimini ifade eder.



Şekil 7.11. % giderim, pH ve H₂O₂ kontur grafiği

Factor Coding: Actual

Giderim (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

68,5  99,4

X1 = B

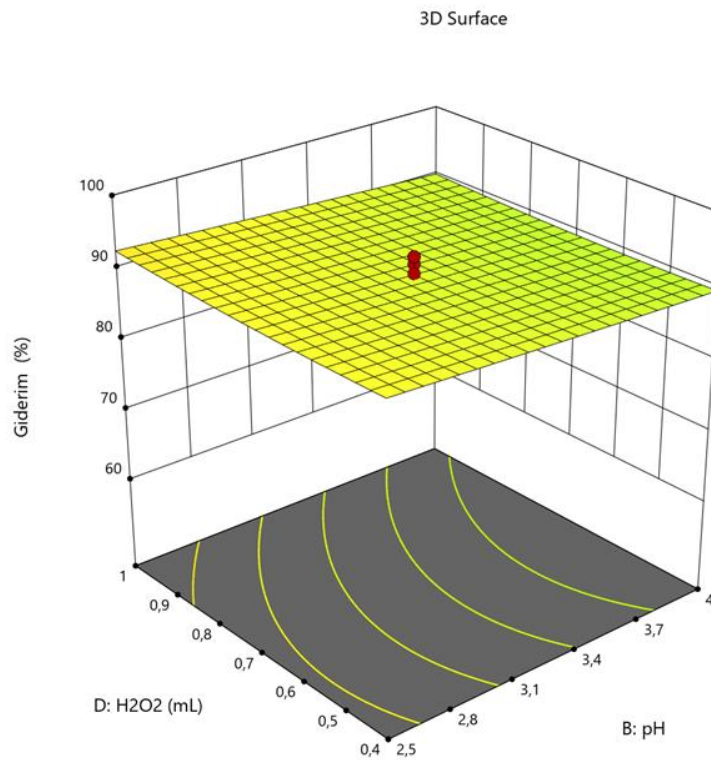
X2 = D

Actual Factors

A = 7,5

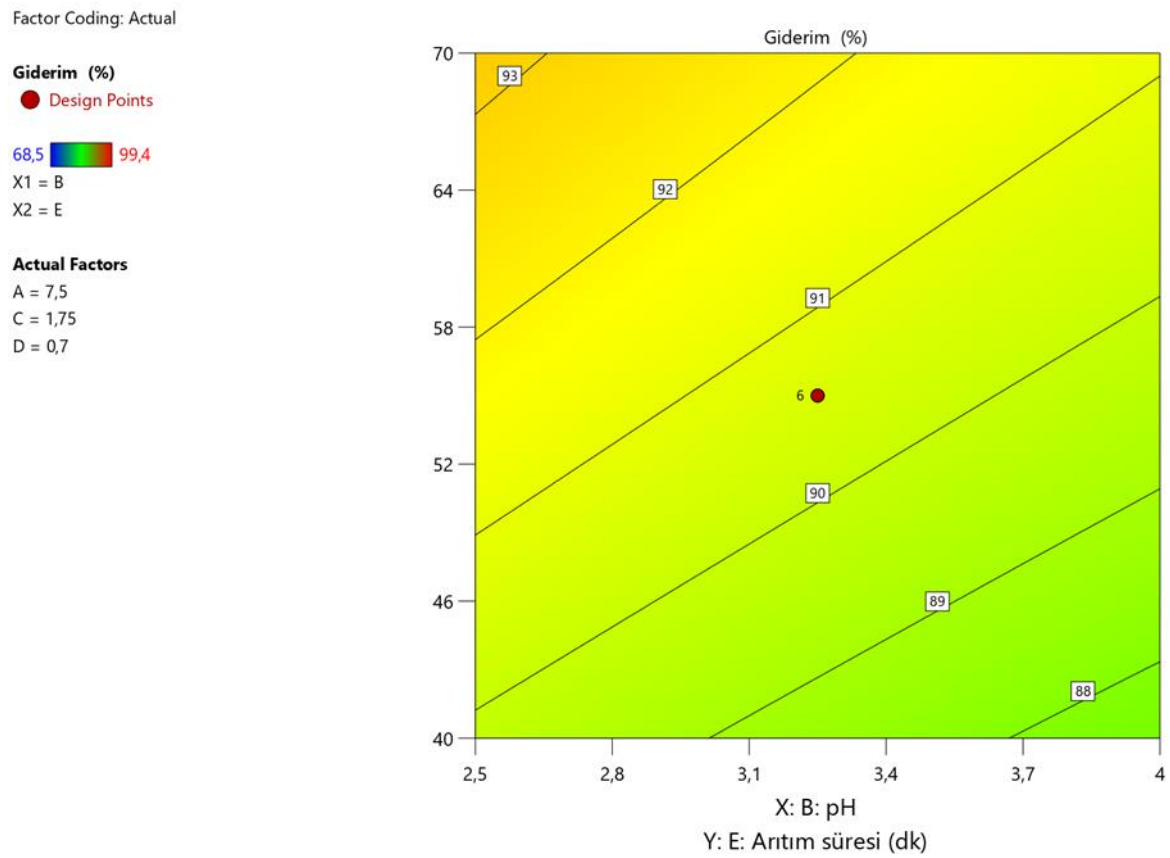
C = 1,75

E = 55



Şekil 7.12. pH ve H₂O₂ miktarının giderim verimine etkisi

Şekil 7.13 ve 7.14'te pH ve arıtma süresi ile giderimin değişimi grafikleri verilmiştir. Grafik çiziminde program tarafından referans alınan değerler gerilim: 7,5 V, elektrot mesafesi: 1,75 cm, hidrojen peroksit ilavesi: 0,7 mL' dir. Düşük pH değerlerinde ve artan arıtım süresi ile giderim yüzdesinin de arttığı gözlenmiştir.



Şekil 7.13. % giderim, pH ve arıtma süresi kontur grafiği

Arıtım süresindeki artışın giderim yüzdesini artırdığı görülmekle birlikte boyar maddeler için olan deşarj limitlerini sağlanıyorsa daha kısa sürede arıtım yapılması büyük ölçekli uygulamalar için tercih edilebilir.

Factor Coding: Actual

Giderim (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

68,5 99,4

X1 = B

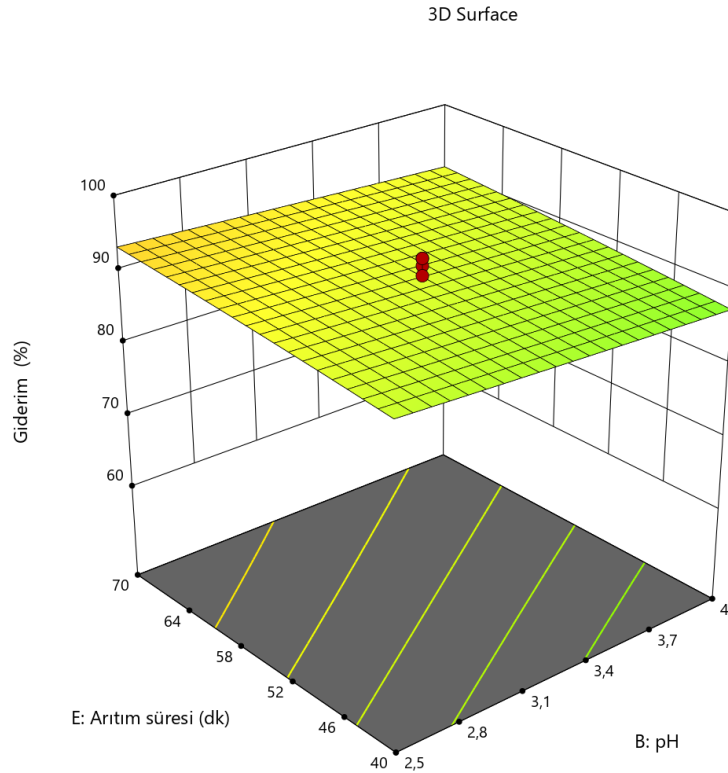
X2 = E

Actual Factors

A = 7,5

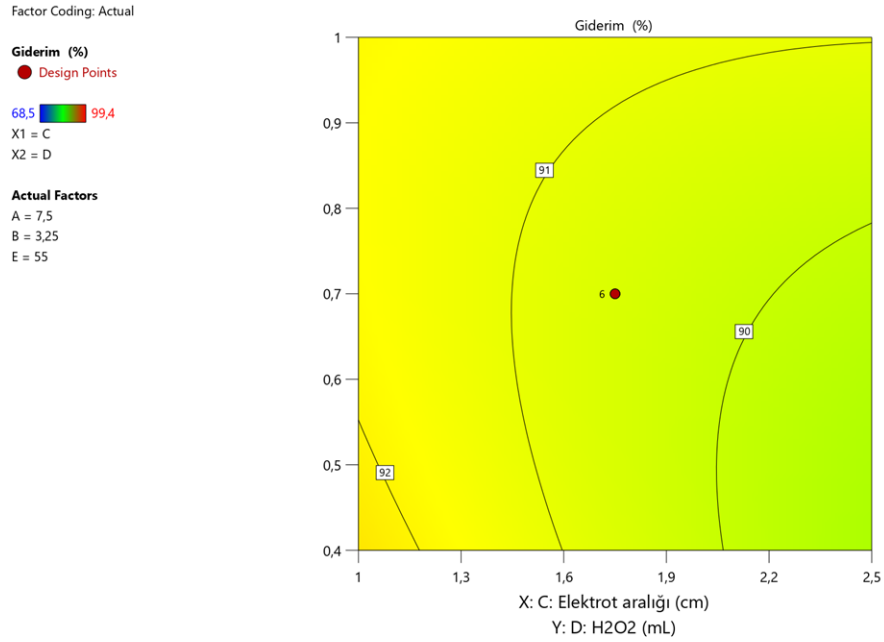
C = 1,75

D = 0,7

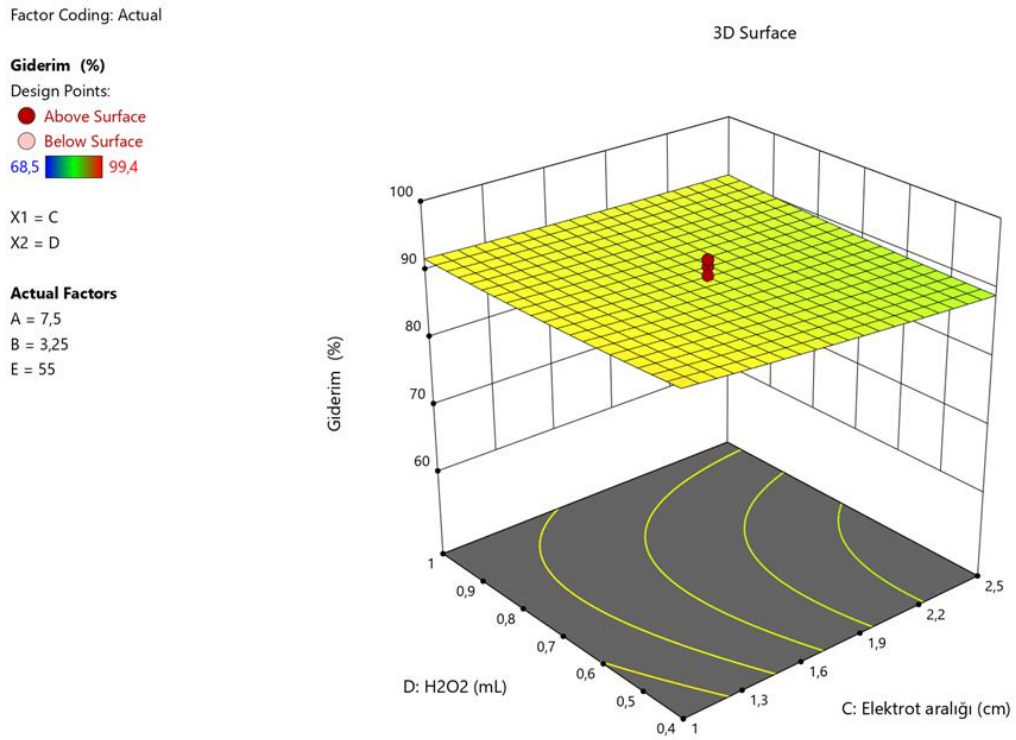


Şekil 7.14. pH ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi

Şekil 7.15 ve 7.16 elektrotlar arası mesafe ile H_2O_2 miktarının giderim üzerindeki etkisini göstermektedir. Artan H_2O_2 miktarı ve elektrotların yaklaştırılmasıyla artan akım yoğunluğu giderimin artmasına sebep olmuştur. 0,4 mL H_2O_2 ilavesinde yaklaşık %89 olan giderim verimi 1 mL H_2O_2 ilavesinde yalnızca % 3' lük bir artışla yaklaşık %92 olmuştur. Elektrotlar arası mesafe 1 cm iken %92,5 olan giderim mesafe 2,5 cm' ye artırıldığında %89' a gerilemiştir. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi her iki değişken içinde belirlenen çalışma aralığında etkilerinin oldukça az saptanabildiği söylenebilir.

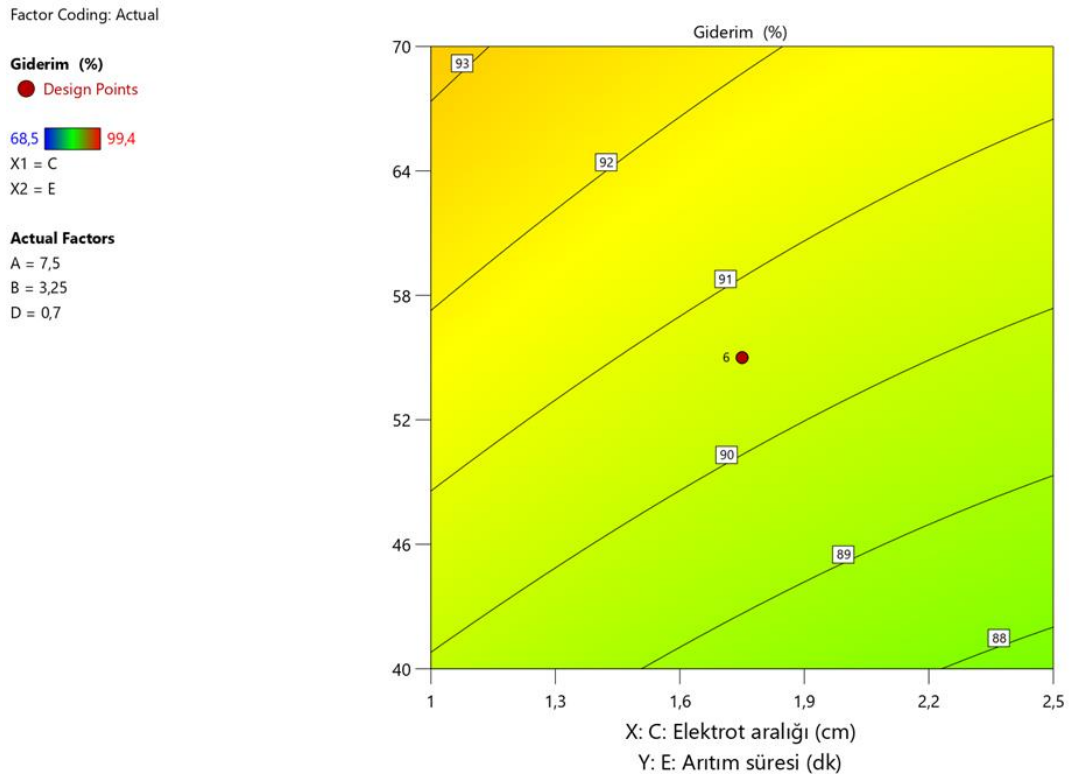


Şekil 7.15. % giderim, elektrot aralığı ve H₂O₂ kontur grafiği



Şekil 7.16. Elektrot Aralığı ve H₂O₂ miktarının giderim verimine etkisi

7.17 ve 7.18 elektrotlar arası ve mesafe ile arıtma süresinin giderime etkilerini göstermektedir. Azalan elektrotlar arası mesafe, arıtma süresinin artmasıyla birlikte giderimin artmasına sebep olmuştur.



Şekil 7.17. % giderim, elektrot aralığı ve arıtma süresinin kontur grafiği

Şekil 7.17 incelendiğinde % giderim değerlerinin yaklaşık %88 (elektrot mesafesi 2,5 cm; süre 40 dk) ve %93 (mesafe 1 cm; süre 70 dk) arasında olduğu görülmektedir, yani en düşük ve yüksek giderim değerleri arasında %5 lik bir fark vardır.

Factor Coding: Actual

Giderim (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

68,5  99,4

X1 = C

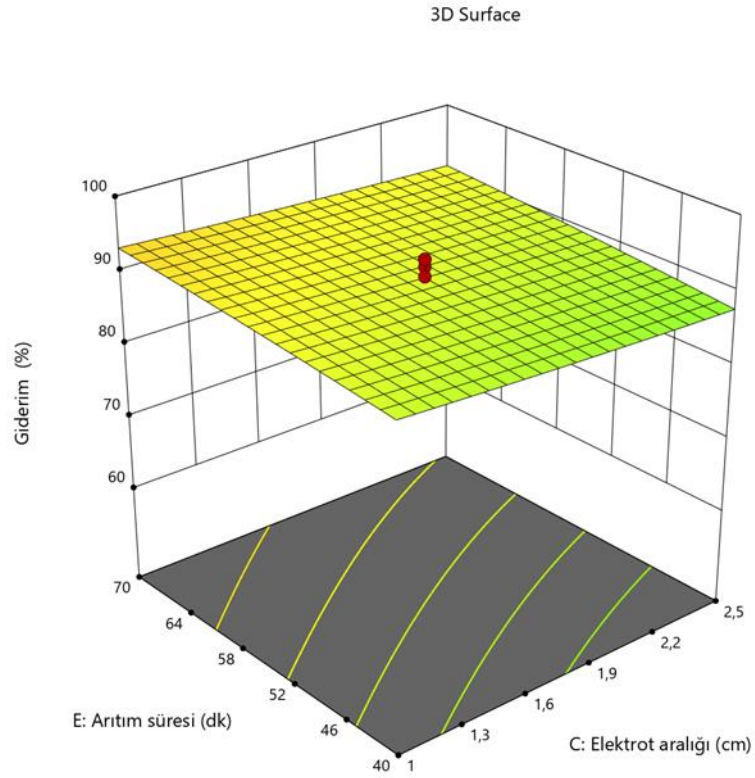
X2 = E

Actual Factors

A = 7,5

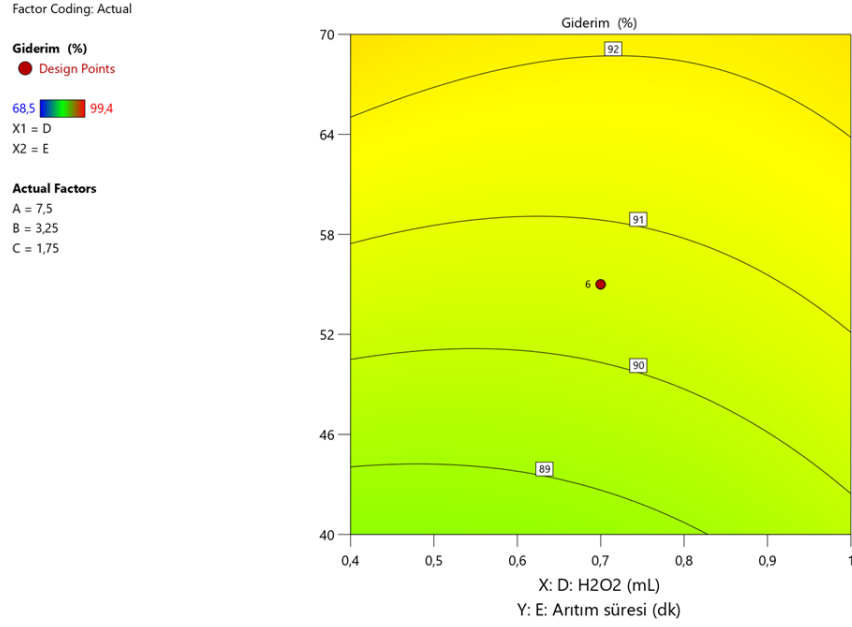
B = 3,25

D = 0,7

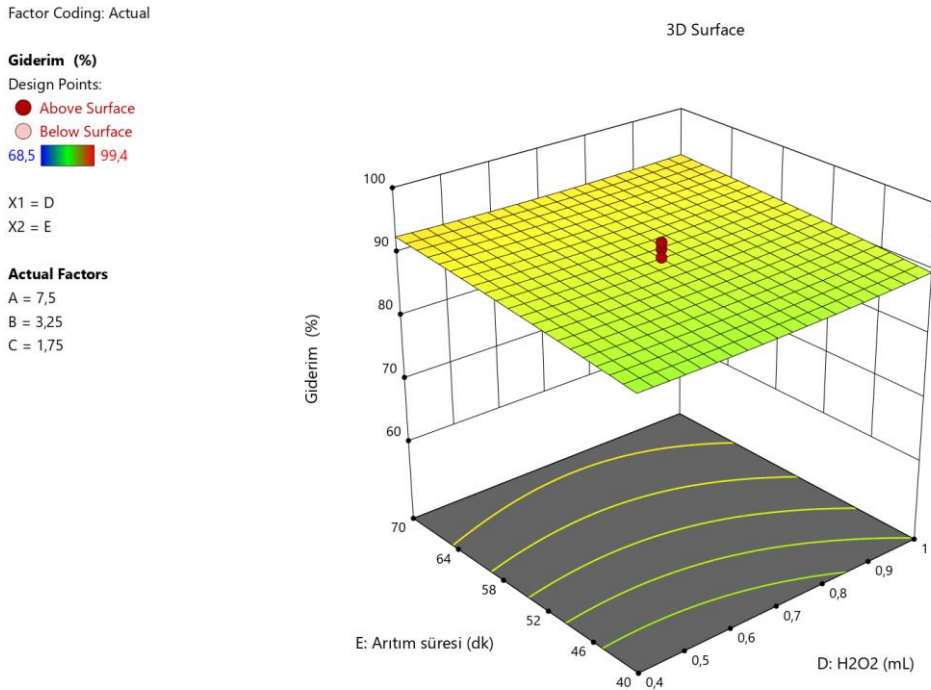


Şekil 7.18. Elektrot aralığı ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi

Şekil 7.19 ve 7.20’de H_2O_2 miktarı ve arıtma süresinin giderim üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Sabit tutulan değişkenler gerilim (7,5 V) , pH (3,25) ve elektrotlar arası mesafe (1,75 cm)’ dir. Bu iki parametrenin diğer üç parametreye göre nispeten daha az etkileri olduğu grafiklerden anlaşılmaktadır. Bu parametrelerin neredeyse her bir değerleri için giderim oldukça stabildir.



Şekil 7.19. % giderim, H₂O₂ ve arıtma süresi kontur grafiği



Şekil 7.20. H₂O₂ ve arıtma süresinin giderim verimine etkisi

Çizelge 7.4. Enerji tüketimi için ikinci derece polinom fonksiyonuna (Quadratic Model) ait ANOVA Testi

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri	
Model	968,12	20	48,41	19,46	< 0.0001	Önemli
A-Gerilim	597,99	1	597,99	240,41	< 0.0001	
B-pH	40,33	1	40,33	16,21	0,0020	
C-Elektrot aralığı	98,18	1	98,18	39,47	< 0.0001	
D-H ₂ O ₂	0,1243	1	0,1243	0,0500	0,8272	
E-Arıtım süresi	90,28	1	90,28	36,30	< 0.0001	
AB	5,94	1	5,94	2,39	0,1505	
AC	26,05	1	26,05	10,47	0,0079	
AD	0,0208	1	0,0208	0,0084	0,9288	
AE	34,78	1	34,78	13,98	0,0033	
BC	0,1929	1	0,1929	0,0775	0,7858	
BD	1,04	1	1,04	0,4190	0,5307	
BE	0,8025	1	0,8025	0,3226	0,5814	
CD	1,83	1	1,83	0,7372	0,4089	
CE	4,25	1	4,25	1,71	0,2176	
DE	0,9620	1	0,9620	0,3868	0,5467	
A ²	28,19	1	28,19	11,33	0,0063	
B ²	14,69	1	14,69	5,91	0,0334	
C ²	29,86	1	29,86	12,01	0,0053	
D ²	0,1074	1	0,1074	0,0432	0,8392	
E ²	0,0178	1	0,0178	0,0072	0,9341	
Artık	27,36	11	2,49			
Lack of Fit (Uyum Eksikliği)	27,21	6	4,54	152,48	< 0.0001	Önemsiz
Pure Error (Hata)	0,1487	5	0,0297			
Cor Total (Düzeltilmiş Toplam)	995,48	31				

Çizelge 7.4'te kuadratik model için ANOVA testi görülmektedir. Modelin F-değerinin 19,46 çıkması, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. F-değerinde kirlilikten dolayı yalnızca %0,01'lük bir değişim olabileceği sonucuna varılmıştır.

P-değerinin 0,0500'in altında olması modelin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. Bu bağlamda; A, B, C, E, AC, AE, A², B² ve C² terimleri önemlidir.

Uyum eksikliği F-değerinin 152,48 olması, kirlilikten dolayı %0,01'lik bir değişim olabileceğine işaret etmektedir.

Eşitlik 7.2.'de verilen değişkenlerin 2. Amaç fonksiyonu olarak seçilen enerji tüketimi ile ilişkisini gösteren eşitlik ile; her değişkenin belirli değerlerinde yanıtlar için tahminlerde bulunulabilir.

$$R_2 = +4,77708 - 0,305092*A - 5,23914*B + 0,337487*C + 9,65738*D + 0,005428*E - 0,325000*A * B - 0,680556*A * C + 0,048056*A * D + 0,039317*A * E - 0,195185*B * C - 1,13426B * B*D - 0,019907*B * E - 1,50463*C * D - 0,045833*C * E - 0,054491*D* E + 0,156860*A^2 + 1,25826*B^2 + 1,79381*C^2 - 0,672348*D^2 + 0,000110*E^2 \quad (7.2)$$

R₂ = Enerji Tüketimi (Wh/L)

A = Gerilim (V)

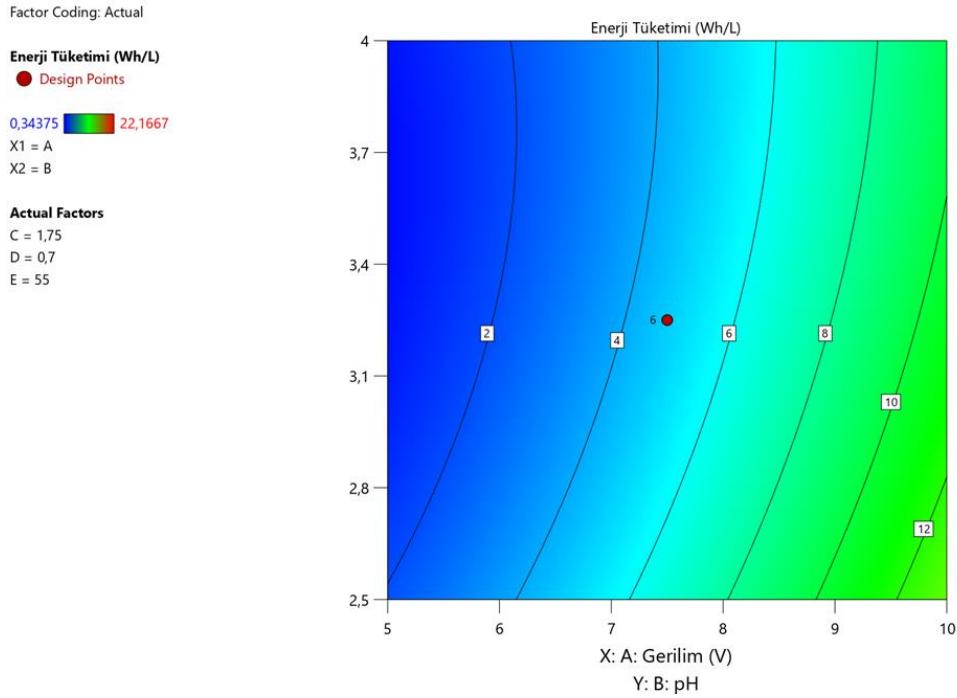
B = pH

C = Elektrotlar arası mesafe (cm)

D = H₂O₂ miktarı (mL/200 mL atıksu)

E = Arıtma Süresi (dk)

Şekil 7.21 ve 7.22’de gerilim ve pH’ın enerji tüketimine etkisi gösterilmektedir. Ortamın asidikliğinin ve gerilimin artmasıyla akım yoğunluğu artmış, bu durum da enerji tüketiminin artmasına sebep olmuştur. Çözelti pH değerinin değişimi akım şiddetini gerilime göre daha az etkilemekle birlikte 5 V gerilim değeri uygulandığında pH 2,5 olan çözülden 70 mA; pH 4 olan çözüde akım şiddeti 50 mA’ e düşmektedir. Yine pH 2.5 olan çözüte 5 V gerilim uygulandığında 70 mA olan akım şiddeti gerilimin 10 V’ a çıkarılmasıyla 380 mA’ e çıkmaktadır.



Şekil 7.21. Enerji tüketimi, gerilim ve pH kontur grafiği

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (Wh/L)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

0,34375  22,1667

X1 = A

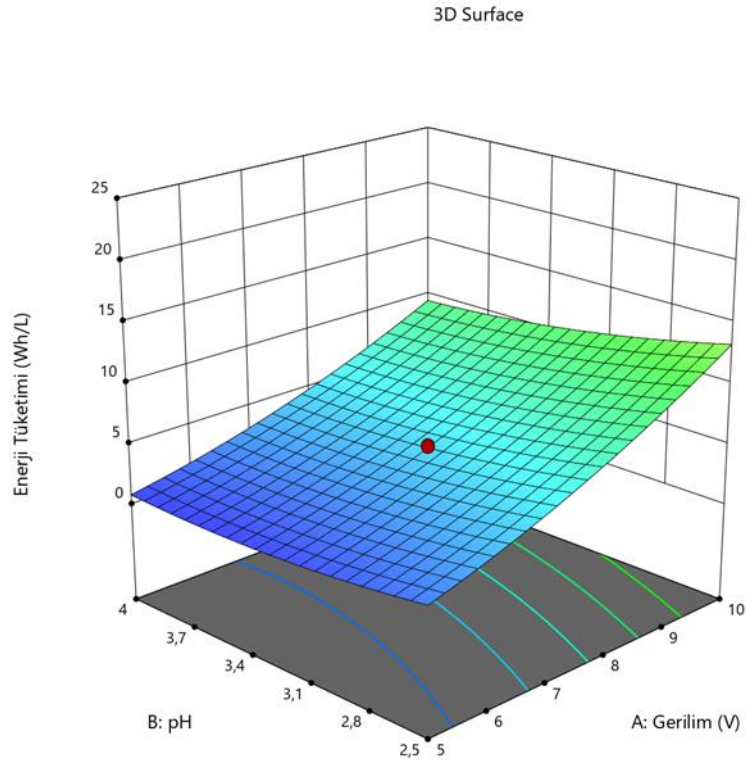
X2 = B

Actual Factors

C = 1,75

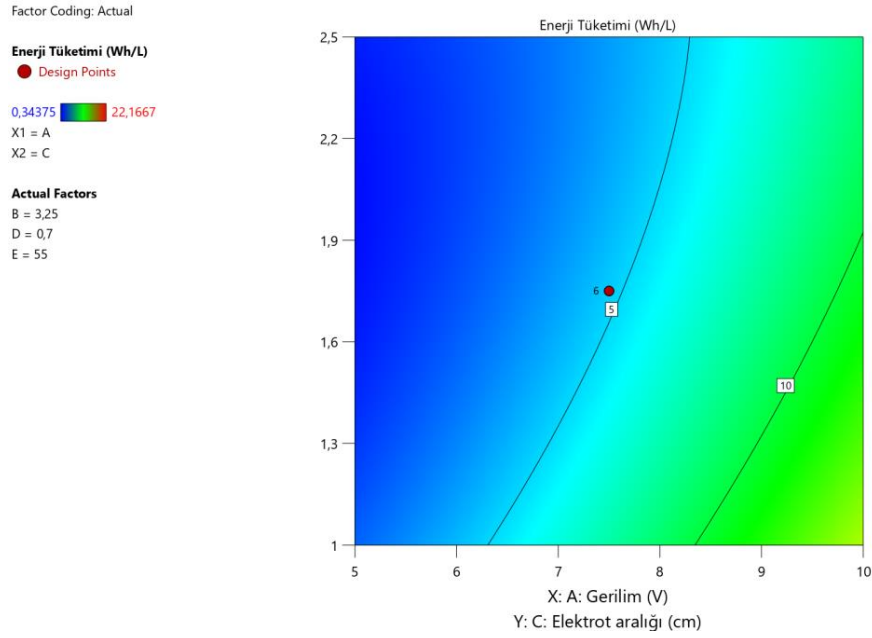
D = 0,7

E = 55

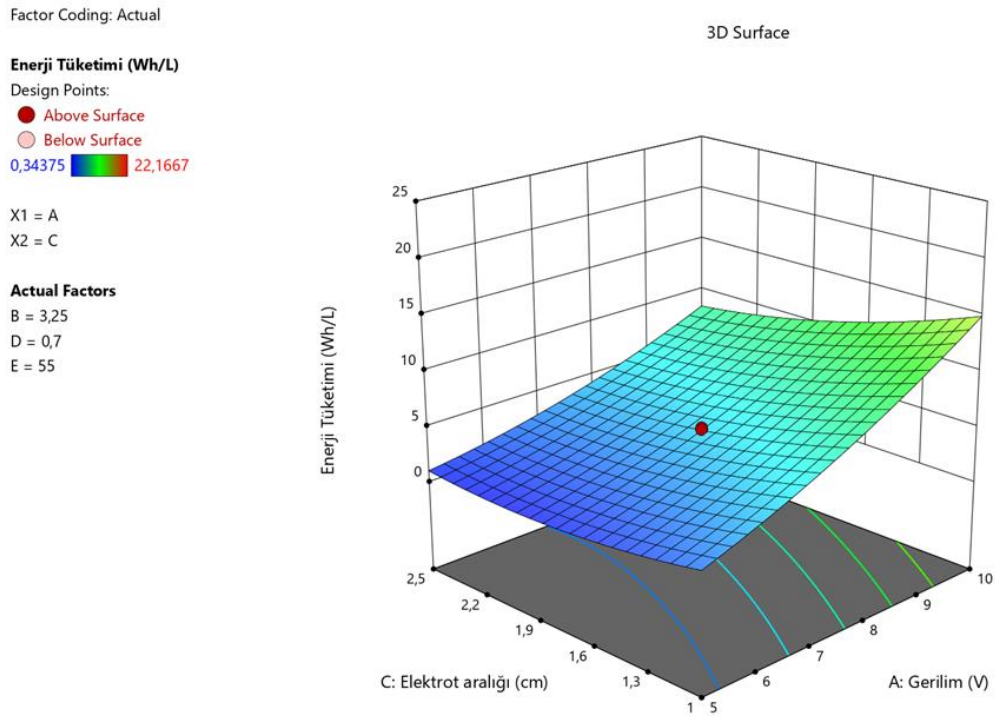


Şekil 7.22. Gerilim ve pH değerinin enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.23 ve 7.24 gerilim-elektrotlar arası mesafe ilişkisinin enerji tüketimine etkisini göstermektedir. Elektrotlar arası mesafe kısaldıkça ve gerilim arttıkça akım yoğunluğu artmış, bu da enerji tüketimini artırmıştır. Hücreye uygulanan gerilim arttıkça akım şiddeti de artar, enerji tüketimi gerilim ve akım şiddeti ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu etki çizilen şekillerde açıkça görülmektedir. 5 V gerilim değerinde 2,5 Wh/L olan enerji tüketimi 10 V gerilimde yaklaşık 15 Wh/L' ye ulaşmaktadır. Dolayısıyla hem giderim verimi hem de enerji tüketimi açısından elektro-Fenton işleminde optimize edilmesi gereken öncelikli değişken hücreye uygulanan gerilim veya akım şiddetidir.

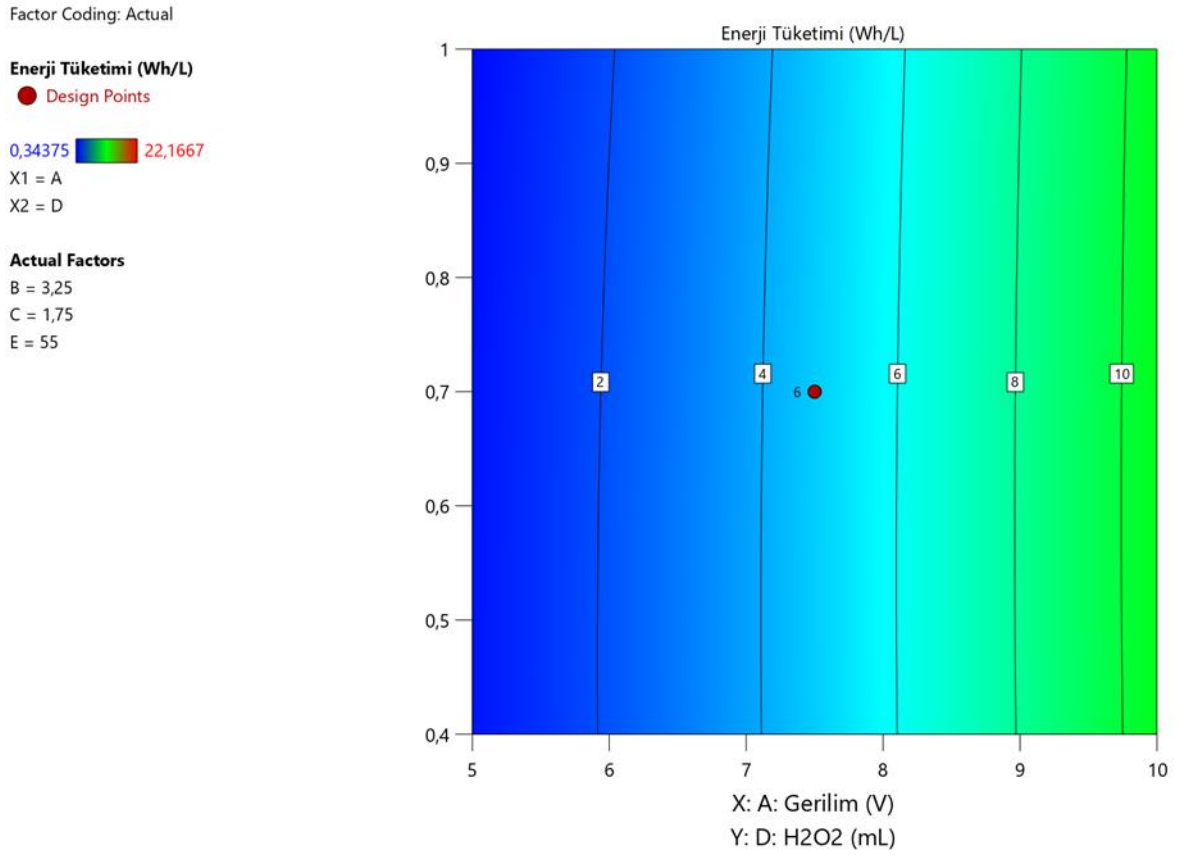


Şekil 7.23. Enerji tüketimi, gerilim ve elektrot aralığı kontur grafiği



Şekil 7.24. Gerilim ve elektrot aralığının enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.25 ve 7.26'da gerilim ile H₂O₂'nin enerji tüketimine etkisi gösterilmiştir. Gerilimin etkisi diğer parametreye göre çok daha yüksek olup, H₂O₂ miktarının enerji tüketimi üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Buna göre H₂O₂ ilavesinin, deney koşullarının oluşturulmasında kullanılan sınır değerler dahilinde hem giderim verimi hemde enerji tüketimi açısından önemli bir değişken olmadığı görülmüştür.



Şekil 7.25. Enerji tüketimi, gerilim ve H₂O₂ kontur grafiği

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (Wh/L)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

0,34375  22,1667

X1 = A

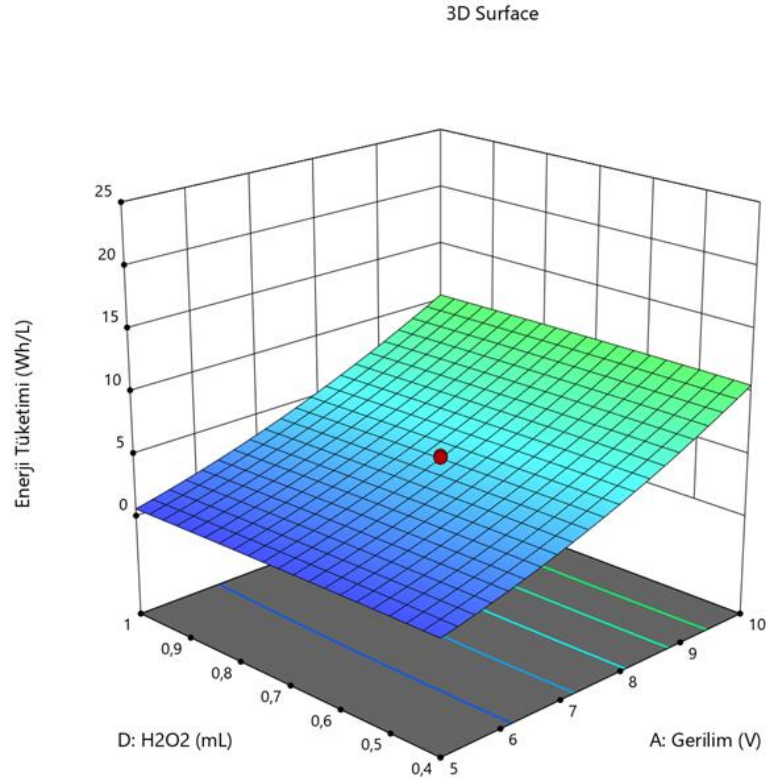
X2 = D

Actual Factors

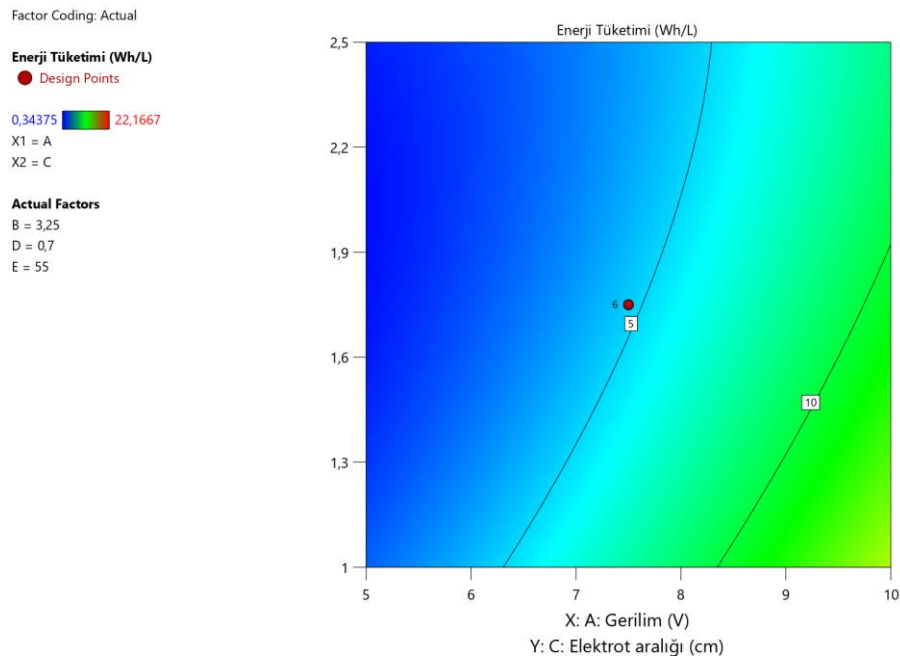
B = 3,25

C = 1,75

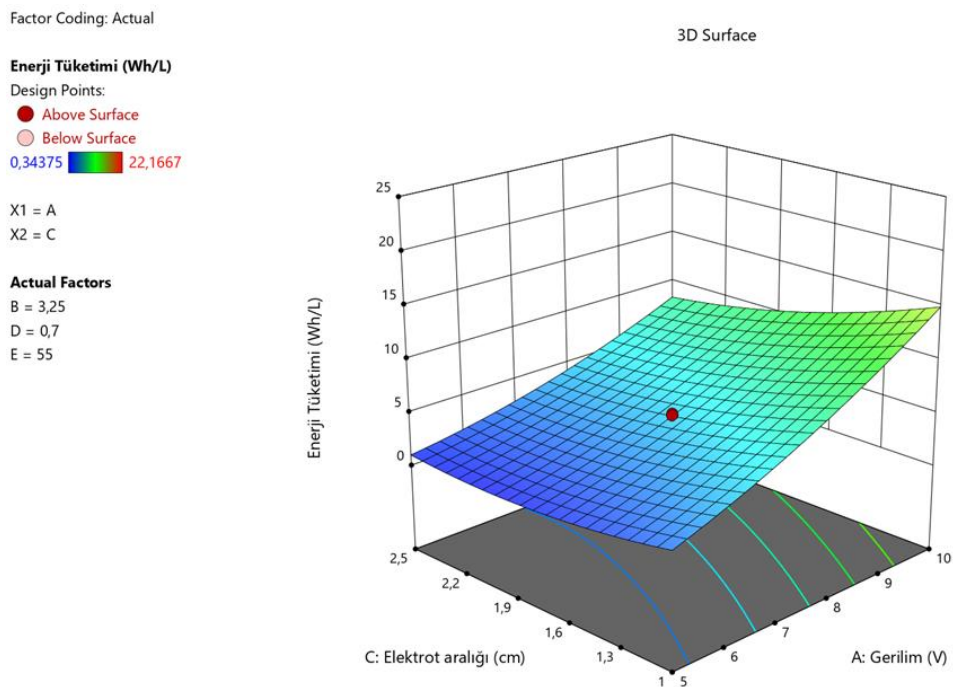
E = 55

Şekil 7.26. Gerilim ve H₂O₂ miktarının enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.27 ve 7.28’de gerilim ile elektrotlar arası mesafenin enerji tüketimine etkisi gösterilmektedir. Gerilimin artmasının enerji tüketimini ve dolayısıyla maliyeti artıran en önemli parametrelerden bir tanesi olduğu açıkça görülmektedir. Elektro-Fenton hücresine uygulanan gerilim hem giderim verimi hemde enerji tüketimi açısından ele alındığında en önemli değişkendir. Yüksek giderim için yüksek gerilim elverişli iken bu durum enerji tüketiminde ciddi bir artışa neden olmaktadır. Elektrot mesafesinin artması hücreden geçen akım yoğunluğunu etkilediği için enerji tüketimi üzerinde de etkilidir. Elektrot mesafesi arttıkça azalan akım yoğunluğuna bağlı olarak enerji tüketiminin azaldığı görülmektedir. Elektrotlar arası uzaklık 2,5 cm iken yaklaşık 8,3 Wh/L olan enerji tüketimi mesafenin 1 cm’ ye düşürülmesi ile yaklaşık 15 Wh/L’ ye çıkmaktadır.

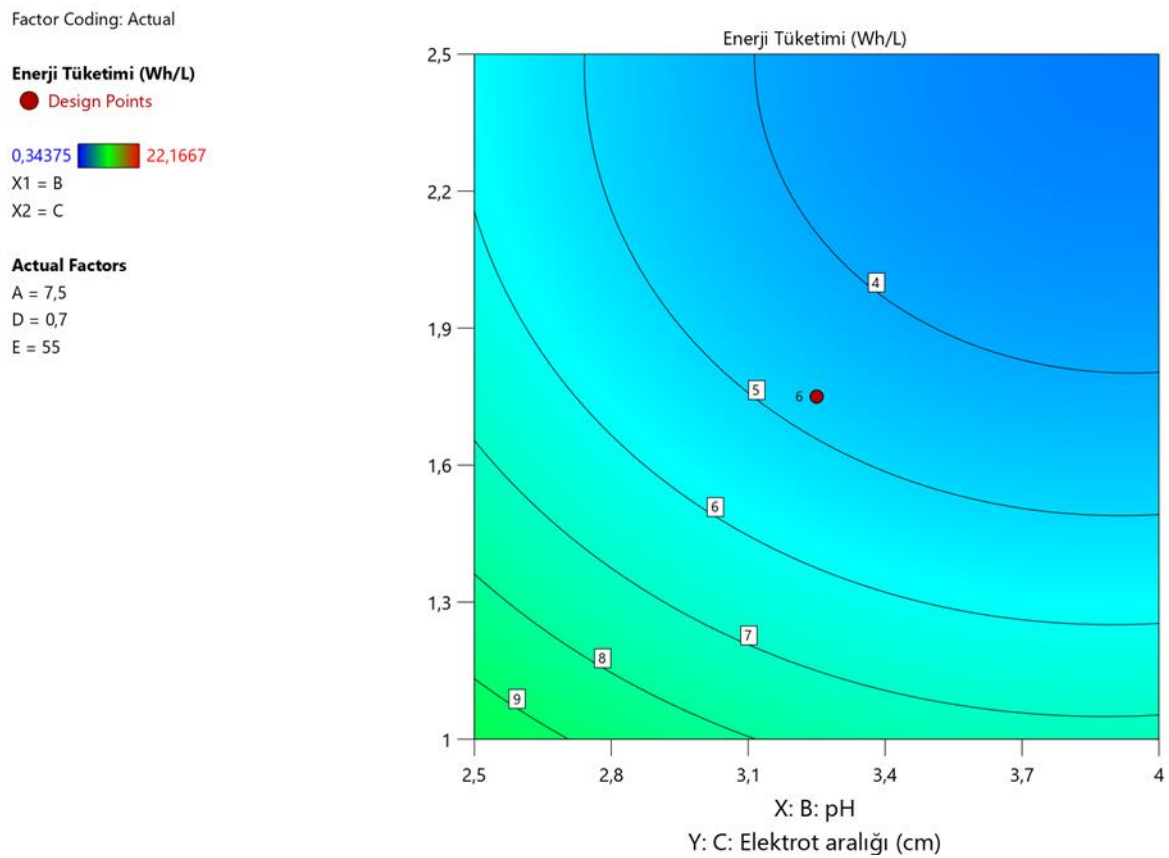


Şekil 7.27. Enerji tüketimi, gerilim ve elektrot aralığı kontur grafiği



Şekil 7.28. Gerilim ve elektrot aralığının enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.29 ve 7.30 pH ve elektrot arası mesafenin enerji tüketimine etkisinin ele alındığı grafikleri göstermektedir. Ortamın daha asidik olması ve elektrotlar arası mesafenin kısalması akım yoğunluğunu artırdığından, dolaylı olarak enerji tüketimini de artırmaktadır.



Şekil 7.29 Enerji tüketimi, pH ve elektrot aralığı kontur grafiği

Enerji tüketimini azaltmak açısından pH değerinin ve elektrot aralığının değişkenlerin üst sınırına yakın olması daha uygun görünmektedir.

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (Wh/L)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

0,34375  22,1667

X1 = B

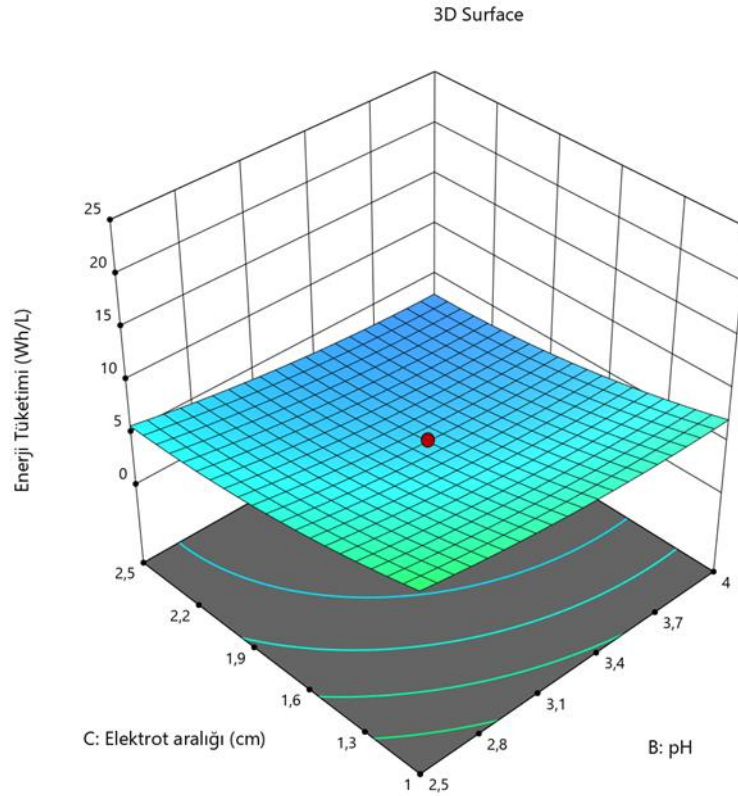
X2 = C

Actual Factors

A = 7,5

D = 0,7

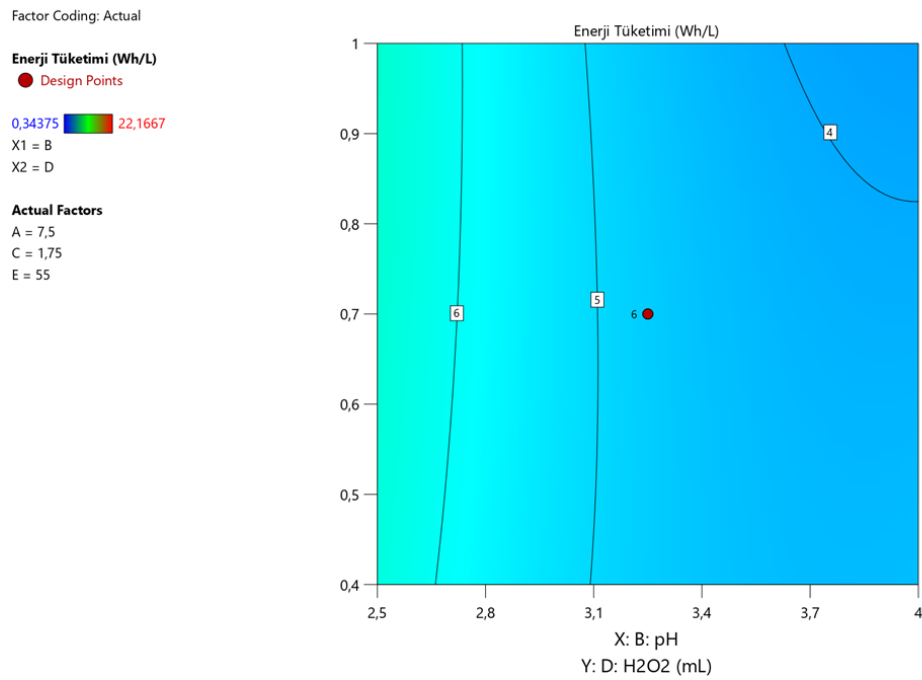
E = 55



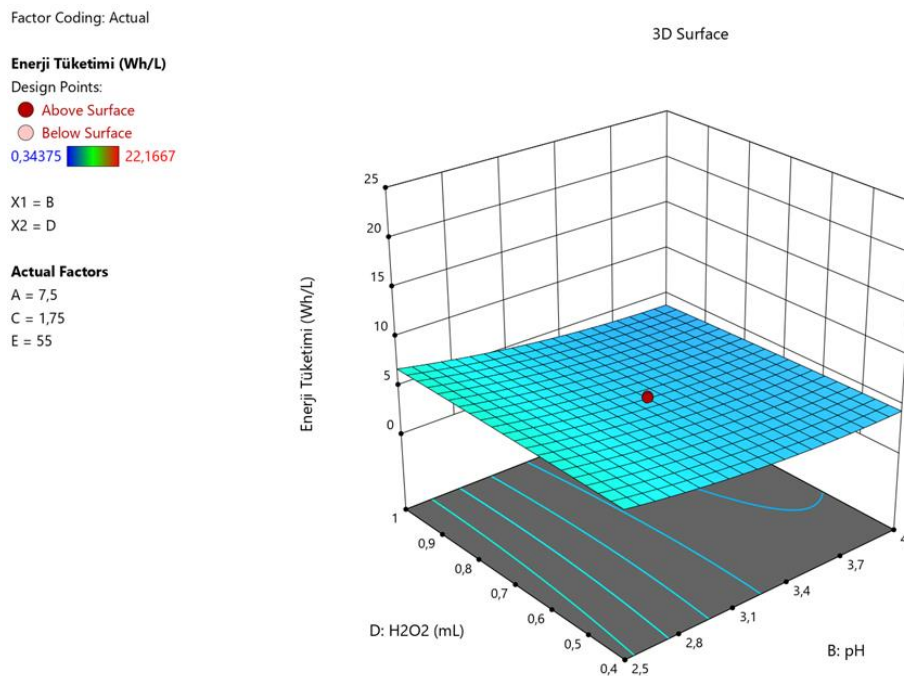
Şekil 7.30. pH ve elektrot aralığının enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.30 incelendiğinde pH 4 ve elektrot aralığının 2,5 cm olduğu koşulda en düşük enerji tüketiminin (yaklaşık 3 Wh/L) sağlandığı görülürken, pH 2,5 ve elektrot aralığı 1 cm iken en yüksek enerji tüketimi (yaklaşık 9,5 Wh/L) elde edilmektedir.

Şekil 7.31 ve 7.32’de pH ve H₂O₂ miktarının enerji tüketimine etkisi gösterilmiştir. Azalan H₂O₂ miktarı ve ortamın asitliğinin artması enerji tüketimini bir miktar artırmıştır. Ancak diğer parametreler göz önüne alındığında bu iki değişkenin etkileri nispeten daha azdır.

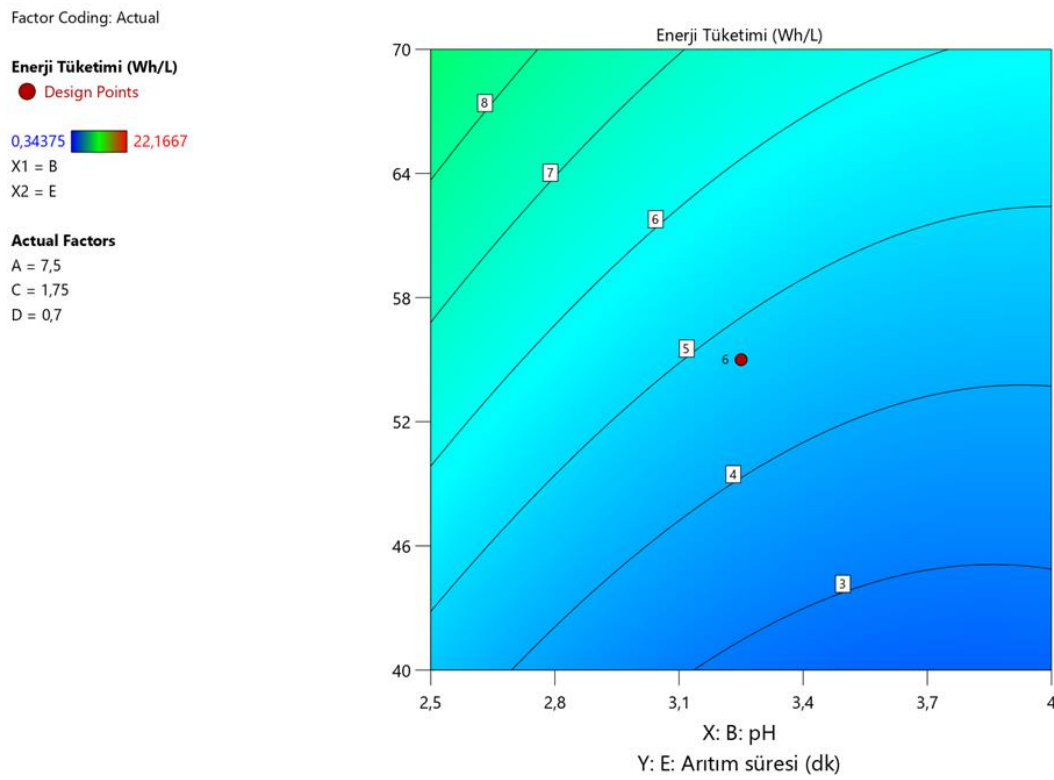


Şekil 7.31. Enerji tüketimi, pH ve H₂O₂ kontur grafiği



Şekil 7.32. pH ve H₂O₂ miktarının enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.33 ve 7.34'te pH ve arıtma süresinin enerji tüketimindeki etkisi görülmektedir. Ortamın asitliğinin ve arıtma süresinin artmasının enerji tüketimini artırdığı grafiklerden okunabilmektedir. Arıtım süresi 70 dk ve pH 2,5 olduğunda yaklaşık 9 Wh/L elektrik enerjisi tüketimi görülürken, 40 dk arıtım süresi ve pH yaklaşık 3,1 civarında enerji tüketimi 3 Wh/L' ye kadar düşebilmektedir. Ayrıca 70 dk sürede pH değerinin 2,5' ten 4' e artışı enerji tüketiminin 5,9 Wh/L' ye kadar azalmasını sağlamaktadır.



Şekil 7.33. Enerji tüketimi, pH ve arıtma süresi kontur grafiği

Arıtım süresi ile enerji tüketimi arasında doğrusal bir ilişki olduğundan işlem süresi ne kadar uzarsa enerji tüketimide o ölçüde artmaktadır. Elektrokimyasal süreçlerin kimyasal süreçlere göre önemli dezavantajlarından biri elektrik enerjisi tüketimi olduğundan arıtımıda daha kısa sürede yapmak rekabet edebilirlik açısından önemlidir.

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (Wh/L)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

0,34375  22,1667

X1 = B

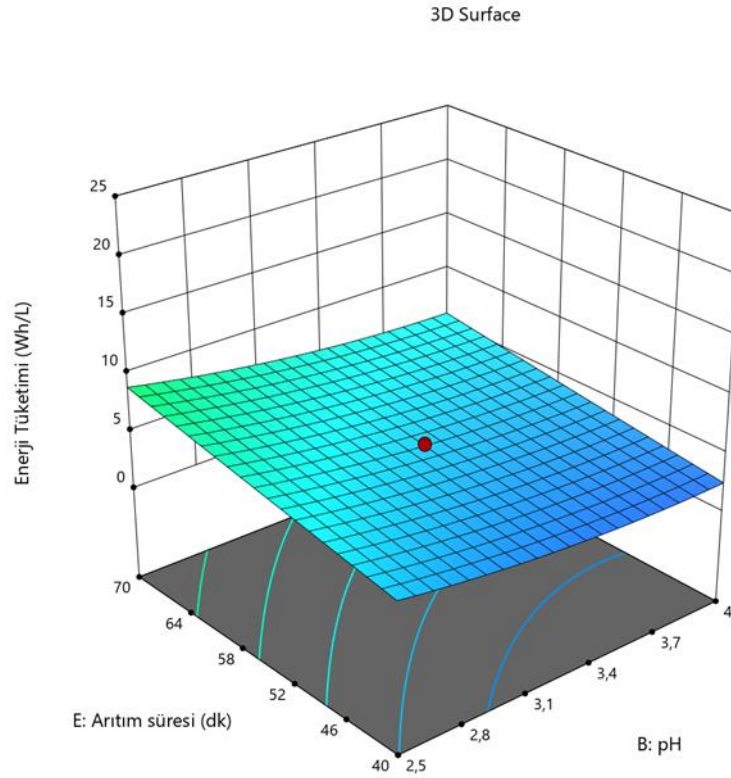
X2 = E

Actual Factors

A = 7,5

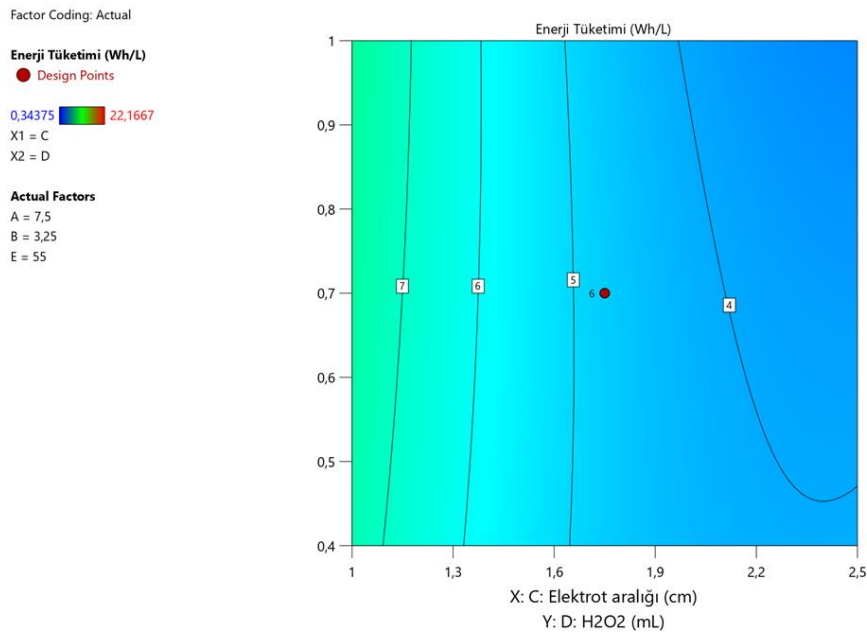
C = 1,75

D = 0,7



Şekil 7.34. pH ve arıtma süresinin enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.35 ve 7.36 elektrot aralığı ile H_2O_2 'nin enerji tüketimine etkilerini göstermektedir. Elektrotlar arası mesafenin azalmasıyla akım yoğunluğunun artması enerji tüketiminde artışa yol açarken hidrojen peroksit miktarının enerji tüketimi üzerinde neredeyse hiç etkisinin olmadığı görülmektedir. 1 mL H_2O_2 ilavesinde elektrot aralığı 1 cm iken 8 Wh/L olan enerji tüketimi elektrotlar arası mesafe 2,5 cm' ye çıkarıldığında 3,25 Wh/L' ye düşmektedir. Anot ve katot arasındaki mesafenin 2,5 cm olduğu durumda 0,4 mL H_2O_2 ilavesinde 4 Wh/L olan enerji tüketimi 1 mL H_2O_2 ilavesinde çok hafif bir azalma göstererek 3,2 Wh/L' ye düşmüştür. Düşüş azda olsa enerji verimliliği açısından büyük ölçekli sistemlerde hidrojen peroksit miktarının optimizasyonu önemli olabilir. Enerji tüketimi ve kimyasal maliyetinin birlikte değerlendirilmesi de gerekir.



Şekil 7.35. . Enerji tüketimi, elektrot aralığı ve H₂O₂ kontur grafiği

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (Wh/L)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

0,34375 22,1667

X1 = C

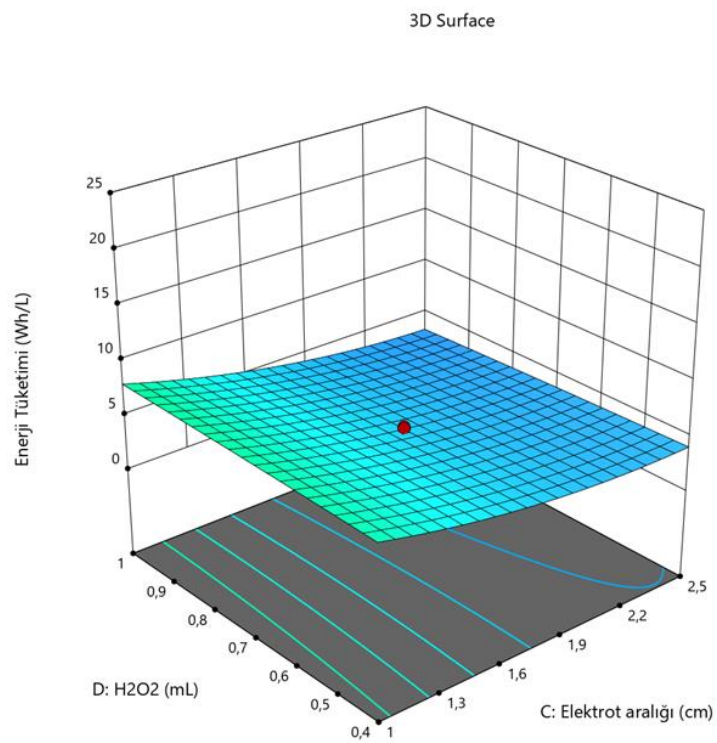
X2 = D

Actual Factors

A = 7,5

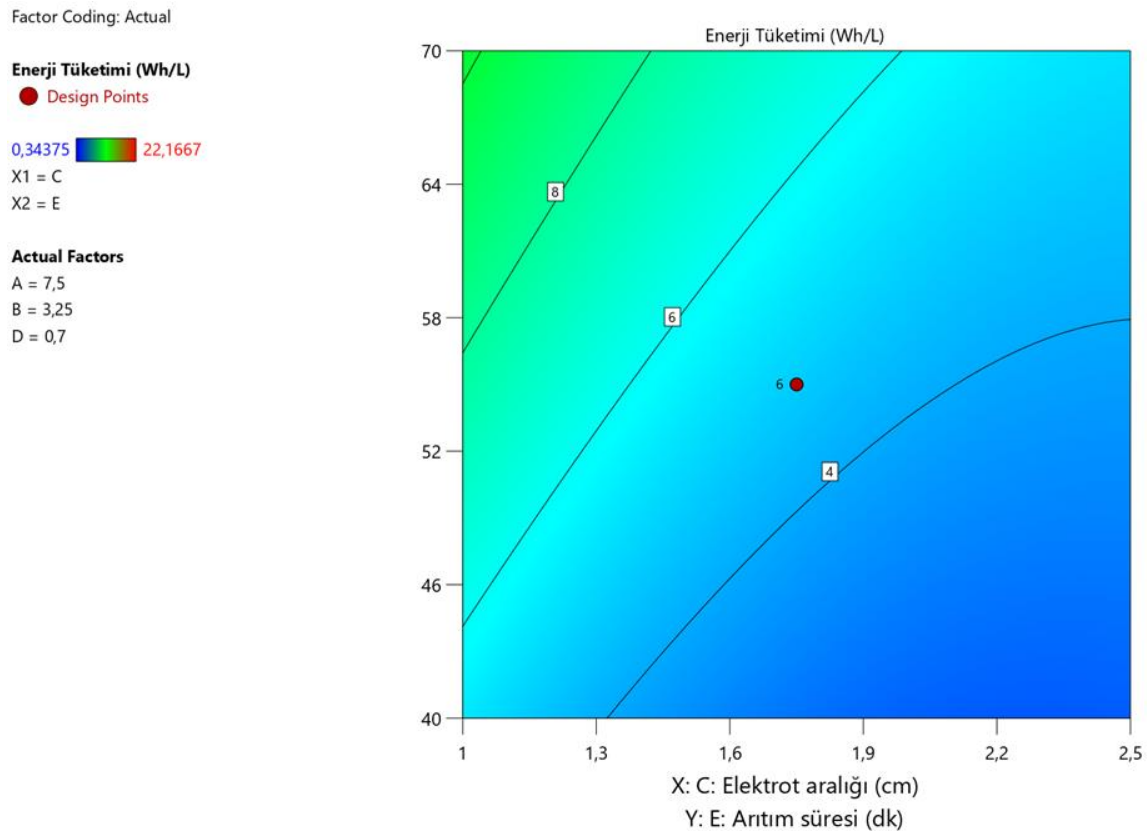
B = 3,25

E = 55



Şekil 7.36. Elektrot aralığı ve H₂O₂ miktarının enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.37 ve 7.38’de elektrotlar arası mesafe ve arıtma süresinin enerji tüketimiyle ilişkisi ele alınmıştır. Elektrotlar arası mesafenin azalmasıyla artan akım yoğunluğu, uzun arıtma süreleriyle de birleşince enerji tüketimi bir hayli artmıştır.



Şekil 7.37. Enerji tüketimi, elektrot aralığı ve arıtma süresi kontur grafiği

Şekil 7.37 ve 7.38’ de gerilimin 7,5 V, pH’ ın 3,25 ve hidrojen peroksit ilavesinin 0,7 mL olduğu koşullar için grafikler oluşturulmuştur.

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (Wh/L)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

0,34375  22,1667

X1 = C

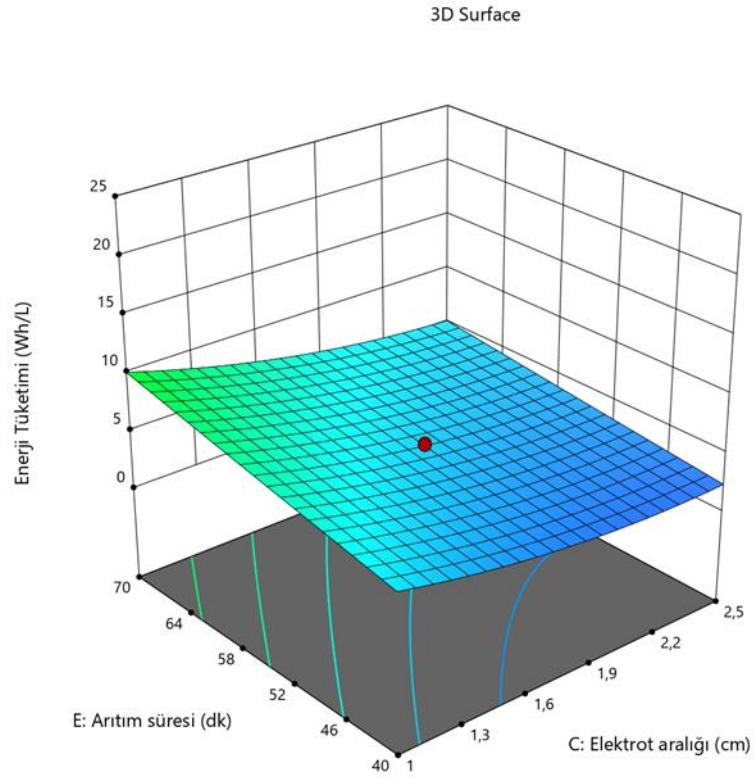
X2 = E

Actual Factors

A = 7,5

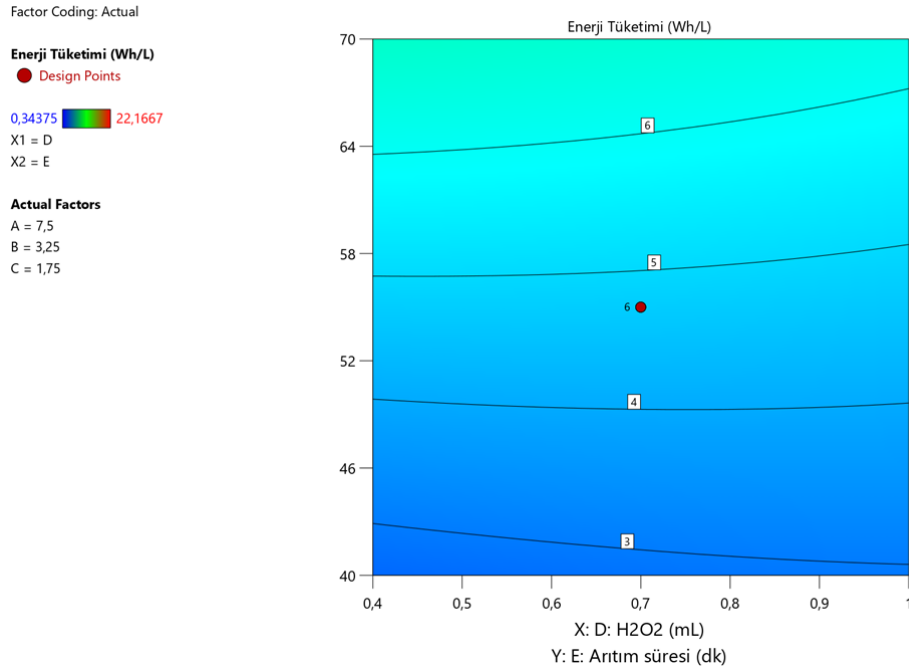
B = 3,25

D = 0,7

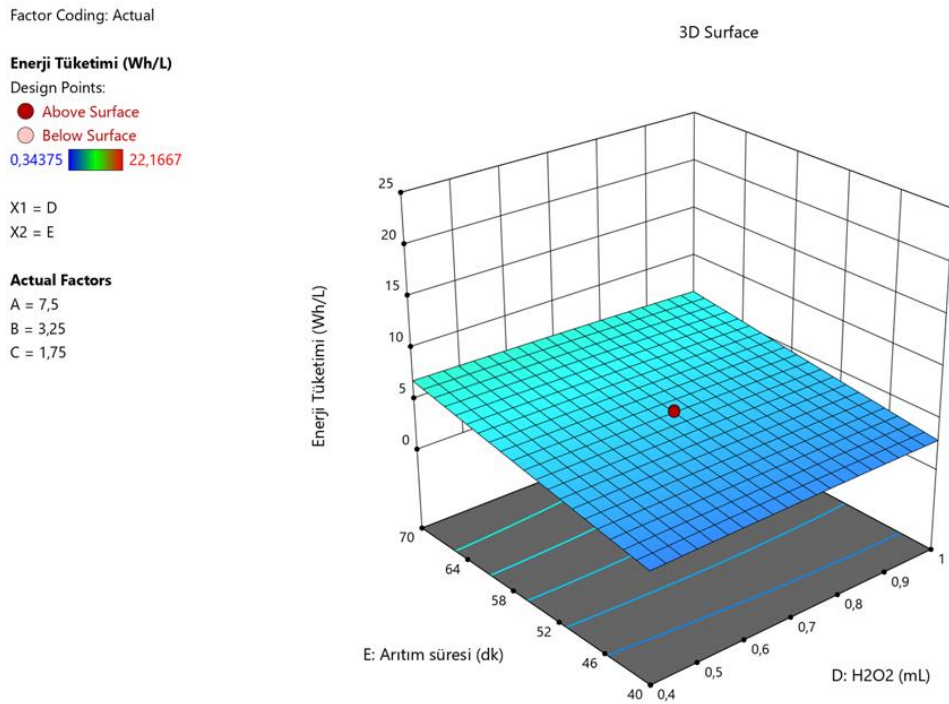


Şekil 7.38. Elektrot aralığı ve arıtma süresinin enerji tüketimine etkisi

Şekil 7.39 ve 7.40 H_2O_2 miktarı ve arıtma süresinin enerji tüketimi üzerindeki etkisinin incelendiği grafiklerdir. Arıtma süresinin enerji tüketimini en çok artıran parametre olduğu bu grafiklerden de anlaşılmaktadır. Hidrojen peroksit miktarının enerji tüketimi üzerinde çok az etkisinin olduğu görülmektedir. 0,4 mL H_2O_2 ilavesinde 40 dk arıtım süresinde 2,6 Wh/L olan enerji tüketimi 70 dk' da 7 Wh/L değerine yükselmektedir. 40 dk arıtım süresinde 0,4 mL H_2O_2 ilavesinde 2,6 Wh/L olan enerji tüketimi, 1 mL H_2O_2 ilavesinde enerji tüketimi hafif bir artışla 3 Wh/L olmaktadır.



Şekil 7.39. Enerji tüketimi, H₂O₂ ve arıtma süresi kontur grafiği



Şekil 7.40. H₂O₂ ve arıtma süresinin enerji tüketimine etkisi

Optimizasyonu yapmak üzere belirlenen kriterler aşağıdaki gibi programa girilmiştir. Kullanılan değişkenlere ait alt ve üst limitler Çizelge 7.5'te verilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucu model tarafından önerilen çözümler Çizelge 7.6'da görülmektedir.

Çizelge 7.5. Optimizasyon kriterleri

İsim	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Alt Ağırlık	Üst Ağırlık	Önem
A:Gerilim	aralık içinde	5	10	1	1	3
B:pH	aralık içinde	2,5	4	1	1	3
C:Elektrot aralığı	aralık içinde	1	2,5	1	1	3
D:H2O2	aralık içinde	0,4	1	1	1	3
E:Aritım süresi	aralık içinde	40	70	1	1	3
Giderim	maksimum	68,50	99,4	1	1	3
Enerji Tüketimi	minimum	0,34375	22,1667	1	1	3

Çizelge 7.6. Optimizasyon sonuçları

No	Gerilim (V)	pH	Elektrot Aralığı (cm)	H ₂ O ₂ (mL)	Arıtım Süresi (dk)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (Wh/L)	Arzu edilebilirlik	
1	9,382	3,733	2,500	1,000	40,000	92,952	3,438	0,824	Seçilen
2	9,373	3,752	2,500	1,000	40,001	92,905	3,403	0,824	
3	9,336	3,707	2,500	1,000	40,000	92,917	3,412	0,824	
4	9,406	3,747	2,498	1,000	40,000	92,969	3,454	0,824	
5	9,419	3,770	2,500	1,000	40,000	92,952	3,440	0,824	
6	9,413	3,789	2,500	1,000	40,001	92,911	3,411	0,824	
7	9,403	3,717	2,500	1,000	40,092	93,029	3,501	0,824	
8	9,259	3,708	2,500	1,000	40,000	92,774	3,309	0,824	
9	9,344	3,745	2,500	1,000	40,167	92,884	3,394	0,824	
10	9,446	3,815	2,499	1,000	40,000	92,924	3,426	0,824	

Optimizasyon sonuçlarına göre yaklaşık 10 V gerilim, 3,7 civarında pH, 2,5 cm elektrot mesafesi, 1 mL H₂O₂ ilavesi ile 40 dk arıtım süresinin yeterli olduğu görülmektedir. Bu koşullarda yaklaşık %93' lük giderim verimine 3,44 Wh/L gibi düşük bir enerji tüketimi ile ulaşılabileceği öngörülmektedir. Yapılan deney tasarımı sonuçlarına göre enerji tüketimi açısından en etkili değişkenler gerilim, pH ve işlem süresi olarak öne çıkmaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Elektro-Fenton yöntemi ve bu yöntemle etki eden parametreler incelenmiştir. Elektro-Fenton yöntemi ile Summifix Yellow EXF reaktif azo boyar maddesini içeren sulu çözeltisinde yüksek renk giderimine ulaşmak için farklı pH şartlarında, farklı gerilimlerde (elektrotlarda çözünen Fe^{2+}), farklı elektrotlar arası mesafelerde, farklı H_2O_2 derişimlerinde çalışılmıştır. En iyi boyar madde giderimi 10 V'da gerçekleştirilmiştir. Gerilime bağlı Fe^{2+} derişiminin artmasıyla boyar maddenin parçalanma hızı artmıştır. Ancak, belli derişimin üzerinde parçalanma hızı azalmıştır ve enerji tüketimi belirgin bir şekilde artmıştır. pH'a bağlı zamanla boyar madde gideriminde en iyi sonuç pH 4'te elde edilmiştir. Elektrotlar arası mesafeye bağlı zamanla boyar madde gideriminde en iyi sonuç 2,5 cm'de elde edilmiştir. H_2O_2 derişimine bağlı zamanla boyar madde gideriminde en iyi sonuç 1 mL H_2O_2 'de elde edilmiştir. H_2O_2 derişimi artarsa boyar maddenin parçalanma hızı artar, ancak fazla H_2O_2 ·OH radikalleriyle tepkimeye gireceğinden tavsiye edilmez. Arıtma süresinin 40 dakikanın üzerinde giderime yeterince etki etmediği ancak enerji tüketimini belirgin bir şekilde artırması nedeniyle bu parametrenin en uygun değeri 40 dakika olarak elde edilmiştir.

Bu çalışma giderim yapılabilmesi için optimum değerlerin belirlenebilmesi veya geliştirilmesi için örnek alınabilecek bir çalışma olmuştur. Elektro-Fenton prosesi ile birlikte bu parametreler de incelendiğinde; prosesin yüksek giderim verimlerine ulaşmasından dolayı, giderim için uygun bir proses olduğu düşünülmektedir. Burada, veriler üzerinden yola çıkıldığında en etkili parametrenin gerilim olduğu görülmektedir fakat gerilimin artmasıyla da enerji tüketiminin artması bir diğer parametredir. Ayrıca giderim veriminin artırılabilmesi için, farklı elektrot türü denenerek, anot katot sayısı artırılarak, yüzey alanı büyütülerek denemeler yapılabilir. Çalışma sayısının artırılıp, farklı verim değerlerinin gözlemlenebilmesi için; destek elektrolit tipi olarak Na_2SO_4 yerine $NaCl$ kullanılabilir,

Çalışma oda sıcaklığından farklı sıcaklıklarda yapılabilir ve elektrotlar arası mesafe üzerinde çalışmalar yürütülebilir.

Design Expert programı kullanılarak yapılan deney tasarımı sayesinde parametrelerin çok daha dar bir aralıkta çalışılması mümkün olmuştur. Değişkenlerin birbirleri içerisindeki etkileşimleri incelemeye imkan vermesi ile en doğru parametre değerlerinin seçilmesi konusunda büyük kolaylık sağlamıştır. Model optimizasyonu sayesinde istenen giderim yüzdelerinin ne kadar enerji kullanılarak elde edilebileceği görülmüş olup, maliyet hesabında hangi değerkenlerin dikkate alınacağının görülmesi açısından önemli bir kılavuz olmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmadzadeh, S., Dolatabadi, M., 2018, Removal Of Acetaminophen From Hospital Wastewater Using Electro-Fenton Process, Environmental Earth Sciences, 77,53.
- Afanga,H., Zazou, H.,Titchou, F. E., El Gaayda, J., Sopaj, F., Akbour, R. A.,Hamdani, M., 2021, Electrochemical oxidation of Naphthol Blue Black with different supporting electrolytes using a BDD /carbon felt cell , Journal of Environmental Chemical Engineering, s.1-11.
- Akın, M., Akın, G., 2007, Suyun Önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları Ve Su Kirliliği, Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi 47, 2, 105-118.
- Altın, A., Yıldırım, Ö., 2008, Kraft Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliği, Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli-2008.
- Arıcı Y., 2000, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Bayar S., Boncukcuoğlu, R., Fil, B.A., Yılmaz, A.E., 2012, Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Direct Red 23 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Dergisi, 2, 2, 21-28.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. and Leal, A.I., 2001, The Role Of Hydroxyl Radicals For The Decomposition Of P-Hydroxy Phenylacetic Acid In Aqueous Solutions, Water Research, 35, 1338-1343. 47

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Bezerra M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escalera, L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 2008. 76(5): p. 965-77.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167(2015)603–643.
- Bui H.M., Bui XT. (2019) Degradation of Complex Organic Pollutants in Wastewater by Homogeneous Electro-Fenton. In: Bui XT., Chiemchaisri C., Fujioka T., Varjani S. (eds) *Water and Wastewater Treatment Technologies. Energy, Environment, and Sustainability*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3259-3_8.
- Cui, Min-Hua, Liu, Wen-Zong, Tang, Zi-En, Cui, D., 2021, Recent advancements in azo dye decolorization in bio-electrochemical systems (BESs): Insights into decolorization mechanism and practical application, *Water Research*, 203, 117512.
- Deliktaş, E., 2011, Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69 s.
- Deniz, F., 2021, An economical and effective alternative to commercial activated carbon for treatment of synthetic dye pollution in aquatic environment: surfactant modified waste product of *Zostera marina*, *International Journal of Phytoremediation*, 23, 5.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501–551.
- Gökçe B., Taşgetiren S., 2009, Kalite için Deney Tasarımı. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*.
- Gökkuş, Ö., 2009, Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Fenton Prosesi Ve Kimyasal Koagülasyon Uygulanarak Renk Ve Koi Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s.
- Güçlü, D., Şirin, N., Şahinkaya, S., Sevimli, M.F., 2013, Advanced Treatment Of Coking Wastewater By Conventional And Modified Fenton Processes, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 32, 176-180.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1994, Su Kirliliği, Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, s. 17-22.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008, Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Prosesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 3, 229-236. 48
- Ismail, S. A., Ang, W. L. and Mohammad, A. W., 2021, Electro-Fenton technology for wastewater treatment: A bibliometric analysis of current research trends, future perspectives and energy consumption analysis, *Journal of Water Process Engineering*, Volume 40, 101952.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Jin, T., Wan, J., Dai, C., Qu, S., Shao, S., Ma, F., 2018, A Simple Method To Prepare High Specific Surface Area Reed Straw Activated Carbon Cathodes For In Situ Generation Of And OH For Phenol Degradation In Wastewater, Journal of Applied Electrochemistry, 48, 343-353.
- Kaplan, F., Hesenov, A., 2008, Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları, Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 17, 6, 70-79
- Karabacakoğlu, B., Zurnacı, İ., Memiş, F., Kaya, K., & Öztaylan, Y., 2015, Mikroelektroliz Yöntemi ile Model Çözüldüden Reaktif Black 5 Giderimi, Araştırma Makalesi, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, s. 317-326.
- Koç, B., Kaymak-ertekin, F., 2010, Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. Gıda, 35 (1), 1-8. Erişim adresi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/gida/issue/6869/92009>.
- Kuo W.G., 1992, Decolorizing dye Wastewater with Fenton Reagent, Water Research, 26,7, 881-886, 49
- Malakootian M., Moridi, A., 2017, Efficiency Of Electro-Fenton Process In Removing Acid Red 18 Dye From Aqueous Solutions, Process Safety and Environmental Protection III, s. 138–147.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Marquez A.A., Sires I., Brillas E., Nava J.L., 2020, Mineralization of Methyl Orange azo dye by processes based on H₂O₂ electrogeneration at a 3D-like air-diffusion cathode, *Chemosphere*, s. 1.
- Musa, M.A., Idrus, S., 2021, Physical and Biological Treatment Technologies of Slaughterhouse Wastewater: A Review, *Sustainability*, 13, 4656.
- Nair, A.T., Makwana, A.R., Ahammed, M.M., 2014, The Use of Response Surface Methodology for Modelling and Analysis of Water and Wastewater Treatment Processes: A Review, *Water Science and Technology*, 69.3, 464-478.
- Nidheesh, P.V., Zhou, M. M., Oturan, A., 2018, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 197, 210-227.
- Obotey Ezugbe, E.; Rathilal, S., 2020, Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 10, 89.
- Özdemir, C., Tezcan, H., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., 2010, Pretreatment Of Olive Oil Mill Wastewater By Two Different Applications Of Fenton Oxidation Processes, *Clean Soil Air Water*, 38, 1152–1158.
- Özyonar, F., Karagözoğlu, B., 2012, Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, s. 29-37.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Frades, J., 2001., Treatment Of Olive Oil Mill Wastewater By Fenton's Reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4, 1873-1880.
- Santos, A.J., Sires, I., Alves, P.M., Martines-Huitle, C.A., Brillas, E., 2020, Vermiculite as heterogeneous catalyst in electrochemical Fenton based processes: Application to the oxidation of Ponceau SS dye, *Chemosphere*, 240.
- Sillapachoenkul, B., Sinbuathong, N., 2020, Anaerobic biological treatment of frozen seafood wastewater, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39, 5, e13418.
- Sirés, I., Brillas, E., 2021, Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes, *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100686.
- Şahinkaya, S., 2017, Plastik Geri Dönüşüm Tesisi Atıksularının Fenton Ve Elektro-Fenton Prosesleri İle Arıtımı, *Dicle Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 8,3, 631-639.
- Şanyılmaz, M., 2006, “Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemi ile Bir Uygulama”, *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya*.
- Taylan, D. (2009). Taguchi Deney Tasarımı Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Yamaç, D., 2016, Tekstil Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemler İle Giderimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yazıcı G. S., Varank, G., 2019, Kozmetik Sanayi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemi ile Arıtımında Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Proses Optimizasyonu. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 34, 1, Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/778521>
- Yılmaz, A.E., Bayar, S., Boncukcuoğlu, R., Fıl, B.A. 2012, Removal of Cadmium by Electrocoagulation and a Cost Evaluation. Ekoloji 21, 85, 26-33. 51
- Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P. (2005), "Optimization of Fenton Process for the Treatment of Landfill Leachate", Journal of Hazardous Materials, 125, 166-174.