# YENİ ELEKTROKATALİSTLERLE ELEKTROKİMYASAL OZON ÜRETİMİ VE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZGE SİVRİOĞLU

T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# YENİ ELEKTROKATALİSTLERLE ELEKTROKİMYASAL OZON ÜRETİMİ VE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

**Özge SİVRİOĞLU**

Doç. Dr. Taner YONAR
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2016

## TEZ ONAYI

**Özge Sivrioğlu** tarafından hazırlanan "**YENİ ELEKTROKATALİSTLERLE ELEKTROKİMYASAL OZON ÜRETİMİ VE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Taner Yonar

| | | |
|---|---|---|
| **Başkan :** | Doç. Dr. Taner Yonar<br>Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi<br>Çevre Tekolojisi Anabilim Dalı | İmza |
| **Üye :** | Prof. Dr. Feza Karaer<br>Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi<br>Çevre Bilimleri Anabilim Dalı | İmza |
| **Üye :** | Doç.Dr. Güray Salihoğlu<br>Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi<br>Çevre Tekolojisi Anabilim Dalı | İmza |
| **Üye :** | Yrd. Doç. Dr. Berna Kırıl Mert<br>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi<br>Çevre Tekolojisi Anabilim Dalı | İmza |
| **Üye :** | Yrd. Doç. Dr. Aşkın Birgül<br>Bursa TeknikÜniversitesi, Mühendislik Fakültesi<br>Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı | İmza |

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Ali Osman DEMİR**
**Enstitü Müdürü**
26/10/2016
**…/…/…(Tarih)**

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,

- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,

- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,

- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,

- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,

- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**../../….**
**İmza**
**Özge Sivrioğlu**

# ÖZET

Doktora Tezi

YENİ ELEKTROKATALİSTLERLE ELEKTROKİMYASAL OZON ÜRETİMİ VE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

**Özge SİVRİOĞLU**

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Taner YONAR

Bu çalışmada, yeni nesil elektrokatalistler ile hazırlanan anot materyali ile elektrokimyasal olarak ozon üretiminin incelenmesi ve bu yeni anotlarla çeşitli endüstriyel atıksuların anodik oksidasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Anot üretimi laboratuvar ortamında, titanyum örgü üzerine antimon, kalay, nikel ve antimon, kalay, kobalt kaplanarak hazırlanmıştır. Bu elektrotların elektrokimyasal ozon üretimindeki potansiyeli incelenmiştir. Elektrotlar daldırma ve piroliz yöntemiyle kaplanmıştır. Sn:Sb:Ni ve Sn:Sb:Co kaplama solüsyonları 500:8:1 molar oranında optimize edilmiştir. Bu kompozisyonda, nikel kaplı elektrotlar için %33 ve kobalt kaplı elektrotlar için %35 oranlarında toplam elektrokiyasal ozon üretimi için akımsal verimlilik değerleri ölçülmüştür. Uygulanan voltaj ve akımsal yoğunluğun, akımsal verimlilik üzerine etkisi ve enerji tüketim oranları incelenmiştir. Ni/Sb– $SnO_2$ ve Co/Sb – $SnO_2$ kaplı anotlar tekstil ve süt endüstrisi atıksuyunu arıtmak için kullanılmıştır. Tekstil atıksularında nikel kaplı anot materyali için optimum şartlarda (7,2 pH, 1 g/L NaCl ve 50 mA/cm$^2$ akımsal yoğunluk) % 100 renk ve %91 KOİ giderim verimleri kobalt kaplı anot materyali için 7 pH, 1 g/L tuzluluk ve 50 mA/cm$^2$ akımsal yoğunluk değerlerinde %100 renk ve %90 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Yine aynı şekilde süt endüstrisi atıksularında da çalışmalar yürütülmüştür. Süt endüstrisi atıksuları yağlı içeriğin giderimi amacı ile asit kraking işlemine tabi tutulduktan sonra anodik oksidasyona tabi tutulmuş ve nikel kaplı anot materyali için 4 pH, 1 g/L tuzluluk ve 50 mA/cm$^2$ akımsal yoğunluk değerlerinde %98 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Kobalt kaplı anot materyali için 7 pH, 1,5 g/L tuzluluk ve 50 mA/cm$^2$ akımsal yoğunluk değerlerinde %98 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



**Anahatar Kelimeler:** Ozon, Elektrokimyasal Ozon Üretimi, Elektroliz, Atıksu Arıtımı

**2016, 83 +ix Sayfa**

## ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL OZONE GENERATION AND ITS APPLICATIONS BY USING NEW CATALYSTS



**Özge SİVRİOĞLU**

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

**Supervisor:** Assoc.Prof. Dr. Taner Yonar



In this study, investigation of electrochemical ozone generation by anodic material which prepared by novel electrocatalysts and observation of the anodic oxidation of various industrial wastewaters with these new anodes were aimed. The anode material was prepared in laboratory environment by dip coating antimony and nickel doped tin dioxide on titanium substrate. The potential of electrochemical ozone generationof these anodes was observed. The electrode was prepared by the dip-coating and pyrolysis method. The tin, antimony and nickel composition in the precursor coating solution was optimized to be Sn: Sb: Ni = 500: 8: 1 (molar ratio) the tin antimony and cobalt composition was also optimized to Sn:Sb:Co 500:8:1. With the optimized composition, for nickel doped electrodes 33% total current efficiency was achieved and for cobalt doped electrodes %35 current efficiency was achieved for ozone generation. The effect of applied voltage on current efficiency, current densities, power consumption rate were discussed. Ni/Sb – $SnO_2$ and Co/Sb – $SnO_2$ anodes were used to investigate their efficiency in treating textile and dairy industrial wastewater. For nickel doped anodic material in optimum conditions (pH:7,2, 1 g/L NaCl, 50 mA/cm$^2$ current density) 100% color and 91% COD treatment and for cobalt doped anodic material in optimum conditions (7 pH, 1 g/L NaCl ve 50 mA/cm$^2$ current density) 100% color and 90% COD treatment were achieved in textile industry wastewater. Because of oily content anodic oxidation was applied after acid cracking for dairy industry wastewater and for nickel doped anodic material in optimum conditions (pH:4, 1 g/L NaCl, 50 mA/cm$^2$ current density and 91% COD treatment and for cobalt doped anodic material in optimum conditions (pH:7, 1,5 g/L NaCl ve 50 mA/cm$^2$ current density) and 98% COD treatment were achieved in dairy industry wastewater.



**Keywords:** Ozone, Electrochemical ozone generation, Electrolysis, wastewater treatment

**2016, 83 +ix Pages**

**TEŞEKKÜR**

Bu tezin yazılması sırasında yanımda olan maddi manevi desteğini benden esirgemeyen babam Mehmet Sivrioğlu, annem Tülay Sivrioğlu ve ağabeyim Onur Sivrioğlu' na sonsuz teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışmanım Doç. Dr. Taner Yonar'a, çok değerli hocam ve bana farklı bakış açısı katan Doç.Dr. Güray Salihoğlu'na, çok değerli hocam ve her koşulda yardımını esirgemeyen Yrd. Doç.Dr. Berna Kırıl Mert'e ve değerli hocam Doç.Dr. N. Kamil Salihoğlu'ma tez boyunca bana bilimsel katkı sağladıkları ve yanımda oldukları için çok teşekkür ediyorum. Ve bu süreçte bana desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım ve öğrencilerim Burak Çalışkan, Canan Çırakoğlu, Aybüke İpek, Aycan Aksoy, Yusuf Kanat ve Batuhan Aslan'a ve hep yanımda olan, olamasa da yanımda olduğunu hissettiren can arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ve aldığım doktor ünvanını bu ünvanı almamı çok isteyen sevgili babama ithaf ediyorum.

Özge SİVRİOĞLU

**30/09/2016**

**İçindekiler**

Sayfa

ÖZET ..... i
ABSTRACT ..... ii
TEŞEKKÜR ..... iii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... vi
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... ix
1.GİRİŞ ..... 1
2.OZON ÜRETİMİ ..... 7
2.1. Klasik Korona Deşarjı ..... 7
2.2. Fotokimyasal Ozon Üretimi ..... 9
2.3. Elektrokimyasal Ozon Üretimi ..... 10
2.3.1. Platin (Pt) anotlarıyla elektrokimyasal ozon üretimi ..... 11
2.3.2. Kurşun Dioksit ($PbO_2$) anotlarıyla elektrokimyasal ozon üretimi ..... 12
2.3.3. Bor katkılı elmas (BKE) Anotlar (Boron Doped Diamond (BDD) Anodes) 14
2.3.4. Nikel ve antimon kalay oksit kaplı anotlar (Sn:Sb:Ni-Ti) ..... 15
2.3.5. Diğer anotlar ..... 17
2.4. Sıcaklığın Elektrokimyasal Ozon Üretimi Üzerine Etkileri ..... 18
2.5. Kullanılan Elektrolitin Elektrokimyasal Ozon Üretimi Üzerine Etkileri ..... 19
2.5.Elektrokimyasal Oksidasyonla Çeşitli Atıksuların Arıtılması ..... 19
3. MATERYAL ve YÖNTEM ..... 24
3.1. Anot Üretimi ..... 24
3.2. Katalist Kaplaması ..... 26
3.3. Elektrokimyasal Hücre ..... 26
3.4. Kullanılan ekipmanlar ..... 27
3.5. Elektrokimyasal Ozon Üretimi ..... 30
3.6. Elektrokimyasal Oksidasyonla Renk Giderimi ..... 31
3.6.1. Akımsal verimliliğin etkisi ..... 32
3.6.2. pH'ın etkisi ..... 33
3.6.3. Kirlilik Üzerinden Akımsal Verimlilik Hesabı ..... 33

3.7. Çalışmalarda Kullanılan Atıksuların Özellikleri ve Atıksuların Karakterizasyonu ..... 33
3.7.1. Tekstil endüstrisi atıksuyu..... 33
3.7.2. Süt endüstrisi atıksuyu ..... 34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... 36
4.1. Asidik ortamda Sn:Sb:Ni ve Sn:Sb:Co kaplı anotları ile elektrokimyasal ozon üretimi ..... 36
4.1.1. Nikel kaplı anotlar için katalist kaplamasının etkisi ..... 36
4.1.2. Kobalt kaplı anotlar için katalist kaplamasının etkisi ..... 39
4.1.3. Nikel kaplı anotların servis ömrü (Durabilitesi) ..... 41
4.1.4. Kobalt kaplı anotların servis ömrü (Durabilitesi) ..... 42
4.1.5. Sabit voltaj ve sabit akımın karşılaştırılması ..... 43
4.2. Sn:Sb:Ni ve Sn: Sb:Co Kaplı Anotların Endüstriyel Atıksulara Uygulanması ...49
4.2.1. Sn:Sb:Ni kaplı anotla tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması ..... 50
4.2.2. Sn:Sb:Co kaplı anotla tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması ..... 57
4.2.3. Sn:Sb:Ni kaplı anotla süt endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması... 62
4.2.4. Sn:Sb:Co kaplı anotla süt endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması.. 67
5. SONUÇ ..... 72
5.1. Sn:Sb:Ni Anotlar ile Elektrokimyasal Ozon Üretim Sonuçları ..... 72
5.2. Sn:Sb:Co Anotlar ile Elektrokimyasal Ozon Üretim Sonuçları..... 73
5.3. Sn:Sb:Ni Anotlar ile Tekstil ve Süt Endüstrisi Atıksularında Anodik Oksidasyon ile Arıtılabilirlik Çalışması Sonuçları ..... 73
5.4. Sn/Sb/Co Anotlar ile Tekstil ve Süt Endüstrisi Atıksularında Anodik Oksidasyon ile Arıtılabilirlik Çalışması Sonuçları ..... 74
KAYNAKLAR ..... 76

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler** | **Açıklama** |
|---|---|
| ε | sönümleme katsayısı |
| F | Faraday Sabiti |
| I | Akım |
| A | Absorbans |
| **Kısaltmalar** | **Açıklama** |
| KOİ | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| BKE | Bor Katkılı Elmas |
| KKD | Klasik Korona Deşarjı |
| DSA | Dimensionally Stable Anode |
| MEA | Mebran Electrode Assembly |
| $PbO_2$ | Kurşun dioksit |
| Pt | Platin |
| Sn:Sb:Ni | Nikel ve antimon kalay oksit kaplı anotlar |
| NaCl | Sodyum Klorür |
| UV | Ultraviyole |
| $O_3$ | Ozon |
| $O_2$ | Oksijen |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

**Şekil 1.1.** Doğada ozon oluşumu ..... 3
**Şekil 1.2** Ozonun moleküler yapısı ..... 4
**Şekil 1.3.** Ozon molekülünün rezonans formları ..... 4
**Şekil 2.1.** Korona Hücre Konfigürasyonu ..... 8
**Şekil 2.2.** UV-Vis hücrenin şemati gösterimi ..... 16
**Şekil 3.1.** Titanyum örgünün temizlenmesinin şematik görünümü ..... 25
**Şekil 3.2.** Dip kaplama yönteminde uygulanan prosedürün şematik gösterimi ..... 26
**Şekil 3.3.** Elektrokimyasal Ozon Üretiminde Kullanılan Hücre ..... 27
**Şekil 3.4.** Deneysel çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı ..... 27
**Şekil 3.5.** Deneysel çalışmalarda kullanılan pompalar ..... 28
**Şekil 3.6.** Deneysel çalışmalarda kullanılan terazi ve pH metre ..... 28
**Şekil 3.7.** Deneysel çalışmalarda kullanılan spektrofotometreler ..... 29
**Şekil 3.8.** Cam hücrede elektrokimyasal ozon üretimi ..... 31
**Şekil 3.9.** Elektrokimyasal renk giderimi için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi ..... 32
**Şekil 4.1.** Sn/Sb/Ni (500:8:0,5) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi ..... 37
**Şekil 4.2.** Sn/Sb/Ni (500:8:0,75) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi ..... 37
**Şekil 4.3.** Sn/Sb/Ni (500:8:1) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi ..... 38
**Şekil 4.4.** Nikel kaplı anotlarda kaplama sayısının ozon üretiminde akımsal verimliliğe etkisi ..... 38
**Şekil 4.5.** Sn/Sb/Co (500:8:0,5) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi ..... 39
**Şekil 4.6.** Sn/Sb/Co (500:8:0,75) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi ..... 40
**Şekil 4.7.** Sn/Sb/Co (500:8:1) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi ..... 40
**Şekil 4.8.** Kobalt kaplı anotlarda kaplama sayısının ozon üretiminde akımsal verimliliğe etkisi ..... 41
**Şekil 4.9.** Nikel kaplı anotlarda akımsal verimlilik ve akımsal yoğunluğun elektroliz süresine bağlı değişimi ..... 42

**Şekil 4.10.** Kobalt kaplı anotlarda akımsal verimlilik ve akımsal yoğunluğun elektroliz süresine bağlı değişimi ..... 43
**Şekil 4.11.** Akımsal yoğunluğun akımsal verimlilik ve hücre voltajına etkisi (a) Sn:Sb:Ni anotlar için (b) Sn:Sb:Co anotlar için ..... 44
**Şekil 4.12.** Hücre voltajının akımsal verimlilik ve akımsal yoğunluğa etkisi (a) Sn:Sb:Ni anotlar için (b) Sn:Sb:Co anotlar için ..... 45
**Şekil 4.13.** Sn:Sb:Ni anotlar için akımsal verimlilik ve enerji tüketiminin karşılaştırılması (a) Sabit Akımsal Yoğunlukta (b) Sabit Voltajda ..... 47
**Şekil 4.14.** Sn:Sb:Co anotlar için akımsal verimlilik ve enerji tüketiminin karşılaştırılması (a) Sabit Akımsal Yoğunlukta (b) Sabit Voltajda ..... 48
**Şekil 4.15.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi ..... 51
**Şekil 4.16.** NaCl konsantrasyonunun renk giderimine etkisi ..... 52
**Şekil 4.17.** pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi ..... 53
**Şekil 4.18.** pH'ın renk giderimi üzerine etkisi ..... 54
**Şekil 4.19.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi ..... 55
**Şekil 4.20.** Akımsal verimliliğin renk giderimine etkisi ..... 55
**Şekil 4.21.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri ..... 56
**Şekil 4.22.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi ..... 57
**Şekil 4.23.** NaCl konsantrasyonunun renk giderimine etkisi ..... 58
**Şekil 4.24.** pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi ..... 59
**Şekil 4.25.** pH'ın renk giderimi üzerine etkisi ..... 60
**Şekil 4.26.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi ..... 61
**Şekil 4.27.** Akımsal verimliliğin renk giderimine etkisi ..... 61
**Şekil 4.28.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri ..... 62
**Şekil 4.29.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi ..... 64
**Şekil 4.30.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi ..... 65
**Şekil 4.31.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi ..... 66
**Şekil 4.32.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri ..... 67
**Şekil 4.33.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi ..... 68
**Şekil 4.34.** pH ın KOİ giderimine etkisi ..... 69
**Şekil 4.35.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi ..... 70
**Şekil 4.36.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri ..... 71

## ÇİZELGELER DİZİNİ

**Çizelge 1.1.** Ozonun Fiziko-Kimyasal Özellikleri ..... 4

**Çizelge 1.2**. Bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri ..... 5

**Çizelge 3.1.** Kimyasallar ve Materyaller ..... 24

**Çizelge 3.2.**Dip kaplama yönteminin uygulanması ..... 25

**Çizelge 3.3.** Tekstil Endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu ..... 34

**Çizelge 3.4.** Süt Endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu ..... 35

**Çizelge 4.1.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için) ..... 49

**Çizelge 4.2.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)..... 49

**Çizelge 4.3.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için) ..... 50

**Çizelge 4.4.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)..... 50

**Çizelge 4.5.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için) ..... 56

**Çizelge 4.6.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)..... 62

**Çizelge 4.7.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için) ..... 67

**Çizelge 4.8.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)..... 70

# 1.GİRİŞ

Ozon karakteristik kokusuyla ayırt edilebilir bir özelliğe sahiptir ve ilk olarak Hollandalı kimyager Van Mauren tarafından 1785 yılında raporlanmıştır. 1840 yılında, şimdilerde "Ozonun Babası" olarak bilinen C. F. Schonbein karakteristik kokuyu tanımlamıştır ve Yunancada koku anlamına gelen "ozein" kelimesinden esinlenerek ozon adını vermiştir (Barlow 1994, Horvath ve ark. 1985). Ozonun molekül formülü 1865 yılında Soret tarafından belirlenmiştir ve Schonbein'in ölümünden çok kısa bir süre önce 1867 yılında yine onun tarafından onaylanmıştır (Rubin 2001). Ancak yapısının triatomik oksijen molekülü olarak doğrulanması 1872 yılına kadar sürmüştür (Langlais ve ark. 1991) ve hidrit rezonans yapısı da 1952 yılında kanıtlanmıştır (Trambarula ve ark. 1953). Dünyanın atmosferinde ozonun varlığı ve zararlı ultraviyole (UV) ışınlarına karşı filtre görevi gördüğünün Hartley tarafından keşfedilmesi 1881 yılına dayanmaktadır (Braslavsky ve Rubin 2011).

Bugünlerde ozon güçlü bir oksidant olarak bilinmekte ve örnek vermek gerekirse atıksu arıtımı, koku kontrolü, kimyasal oksidasyon, ağartma ve yarı iletkenlerin temizlenmesi gibi birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

## Doğada Ozon Oluşumu

Ozon doğada atmosferin üst katmanlarında (yaklaşık olarak deniz seviyesinden 25 km yükseklikte) oluşur ve dünyanın etrafını sararak yüzeyini UV-B ve UV-C ışınlarından korur. Ozonun kendiliğinden oluşumu biomoleküler ve atomik oksijenin bağlanması sayesinde olur, yaklaşık olarak deniz seviyesinden 70 km yükseklikten dünyanın yüzeyinden 20 km yükseklik aralığında bir reaksiyon gelişmeye başlar (Beltran 2003). Atmosferdeki oksijen molekülü ($O_2$) UV ışınlarının etkisiyle parçalanır ve oksijen (O) atomuna dönüşür (1,1) ve bu atomlar UV ışınlarının etkisiyle $O_2$ ile birleşerek ozon molekülünü ($O_3$) oluştururlar (2) (Çetin 2008).

$$O_2 + hv \longrightarrow 2O \quad (\lambda < 240\ nm) \qquad (1.1)$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad (1.2)$$

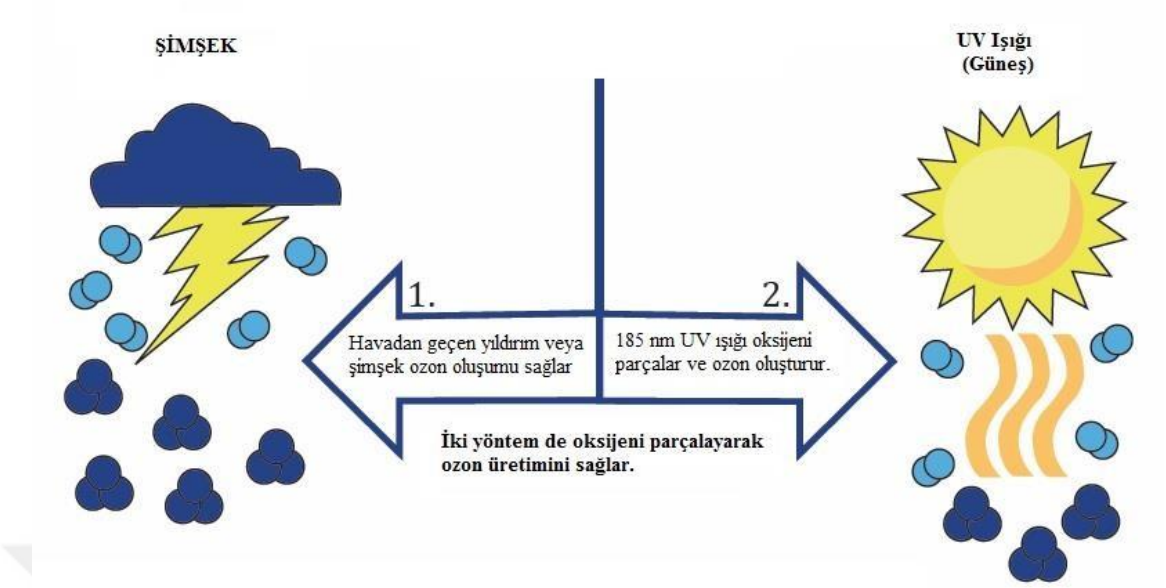
(1,2) de oluşan $O_3$ molekülleri fotolize devam ederler çünkü ozondaki bağlar oksijene göre daha güçsüzdür ve $O_2$ oluştururlar (1,3),(1,4) (Jacob 1999).

$$O_3 + hv \longrightarrow O_2 + O \quad (\lambda < 320 \text{ nm}) \qquad (1.3)$$

$$O_3 + O \longrightarrow O_2 \qquad (1.4)$$

Ozonun doğada oluşumunu sağlayan diğer bir yöntem ise şimşekler ve yıldırımlardır. Yıldırım düşerken oksijen moleküllerine çarparak atomlar birbirinden kopar. Oksijen atomu minimum enerji seviyesini yakalamak için başka bir oksijen atomu ile birleşir ve $O_2$ molekülünü oluşturur. Tek kalan oksijen atomları bazen bir ikili oksijen çiftine yapışır ve $O_3$ ozon molekülünü oluşturur (Berkmen 1993).

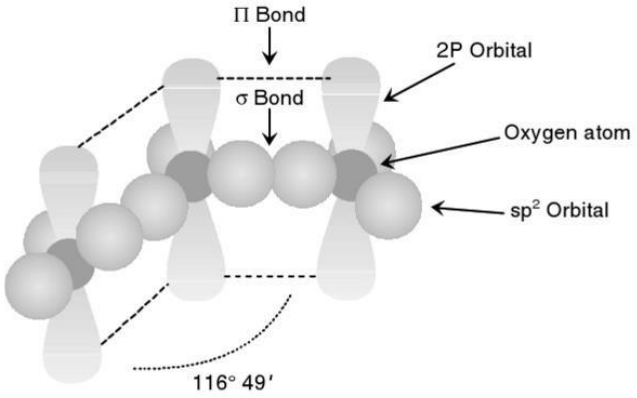
Gökteki bulutlarda oluşan şimşekler ve yerle bulut arasında akan yıldırımlar bulutlarda sürtünme oluştururlar. Bu olay bu bölgede elektronların oluşturduğu güçlü elektrik alanını yaratır. Bulutların üstü artı yüklü buz kristallerinden tabanı ise eksi yüklü su damlacıklarından oluşur. Bu yük birikimi kritik bir doygunluğa ulaştığında bulutta şimşek, bulutlarla yer arasında ise yıldırım şeklinde bir enerji akımı oluşturur ve düştükleri yerde elektron koparark artı yüklü bölgeler oluştururlar. Yıldırım düşerken oksijen moleküllerine çarparak atomlar birbirinden kopar. Oksijen atomu minimum enerji seviyesini yakalamak için başka bir oksijen atomu ile birleşir ve $O_2$ molekülünü oluşturur. Tek kalan oksijen atomları bazen bir ikili oksijen çiftine yapışır ve $O_3$ Ozon molekülünü oluşturur (Berkmen 1993).




**Şekil 1.1.** Doğada ozon oluşumu (Postma 2015)

**Ozon Molekülü**

Ozonun reaktifliği molekülün yapısına bağlıdır. Ozon molekülü 3 oksijen atomu içermektedir. Her oksijen atomu çekirdeği çevreleyen $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ elektronik konfigürasyona sahiptir. Değerlik kuşağında 2p orbitaline sahip 2 eşleşmemiş elektrona sahiptir. 3 oksijen atomunu birleştirmek ve ozon molekülü oluşturmak için değerlik kuşağında 2s ve iki 2p atomik orbitalinden $sp^2$ hibridasyonuyla merkez oksijen bir düzlemde sıralanır. 3 yeni $sp^2$ hibrit orbitalinin yeniden sıralanması oksijen çekirdeğinin merkezinde eşkenar üçgen oluşturur, örneğin orbitaller arası 120°'dir. Ancak ozon molekülünde bu derece 116°49'dir. Değerlik kuşağındaki diğer 2p orbitali $sp^2$ düzleminde 2 çiftleşmiş elektronla dikey olarak durur. Merkez oksijendeki $sp^2$ orbitallerinden ikisi her biri tek elektron içeren ozon molekülündeki diğer iki komşu oksijen atomundaki 2p orbitaliyle bağlanırlar yukarıda açıklanan açıyı oluştururlar çünkü üçüncü $sp^2$ orbitali eşleşmemiş bir çift elektrona sahiptir. Sonuç olarak her komşu oksijendeki sadece bir elektrona sahip üçüncü 2p orbitali merkez oksijendeki $2p^2$ orbitaliyle birleşirler iki π moleküler orbitalini oluştururlar (Beltran 2003).




**Şekil 1.2** Ozonun moleküler yapısı (Beltran 2003)

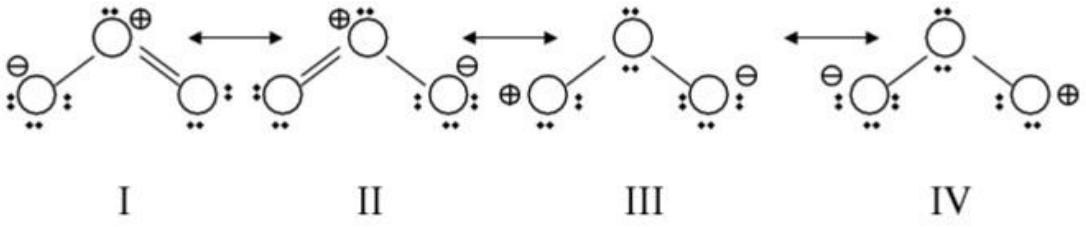
Netice itibariyle ozon molekülü dört olası yapıya sahip hibrit bir form oluşturmaktadır. Ozonun fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 1.1. de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Ozonun Fiziko-Kimyasal Özellikleri (Perry ve Green 1997)

| **Özellik** | **Değer** |
|---|---|
| Erime Noktası | - 251˚C |
| Kaynama Noktası | - 112 ˚C |
| Kritik Basıncı | 54.62 atm |
| Kritik Sıcaklığı | -12,1 ˚C |
| Kritik Yoğunluğu | 436 kg/m$^3$ |
| Buharlaşma Sıcaklığı [a] | 2980 cal/mol |
| Oluşma Sıcaklığı [b] | 33 880 cal/mol |
| Oluşma esnasında oluşan serbest enerji[b] | 38 860 cal/mol |
| Oksidasyon Potansiyeli[c] | 2,07 V |

[a] kaynama noktası sıcaklığında, [b] 1 atm 25˚C'de,[c] pH=0'da

Ozon oksijenin allotropik formudur ve oda sıcaklığında mavi bir gazdır. Valans bağ teorisine göre ozon molekülünün yapısı rezonans hibrit yapıdadır ve dört formu vardır. Ozonun kokusu genel olarak yıldırımlı fırtınadan sonra havada oluşan koku olarak tanımlanmaktadır. Bazı kişiler kokusunun karpuz kokusuyla eşdeğer olduğunu da söylemektedirler (Wang 2004).




**Şekil 1.3.** Ozon molekülünün rezonans formları (Beltran 2003)

Ozonun saf hali her formda stabil değildir ve patlayıcı bir yapıya sahiptir. Ozon 2,07 V'luk oksidasyon potansiyeliyle bilindiği üzere güçlü bir oksidanttır ve çok iyi bir dezenfektandır. Tablo 1.2 bazı oksidantların oksidasyon güçlerinin detayını vermektedir. Bu özelliğinden dolayı 1903 yılından beri Avrupa da içme sularının arıtılmasında kullanılmaktadır (Beltran 2003).

**Çizelge 1.2**. Bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri

| **Oksidant** | **Oksidasyon Potansiyeli (Volt)** |
|---|---|
| Hidroksil Radikali | 2,80 |
| Ozon | 2,07 |
| Hidrojen Peroksit | 1,77 |
| Permanganat | 1,52 |
| Klor Dioksit | 1,50 |
| Klor Gazı | 1,36 |
| Oksijen | 123 |

**Ozonun Tarihçesi**

Ozonun kokusu ilk olarak Van auren tarafından 1785 yılında elektriksel deşarj çalışması yaparken bahsedilmiştir ancak ozonun karakteristik kokusunu 1840 yılında Christian Schonbein yunancada koku anlamına gelen "ozein" kelimesinden esinlenerek tanımlamıştır.

İlk ozon jenaratörü 1857 yılında Werner von Siemens tarafından geliştirilmiştir. 1867 yılında ozonun yapısının triatomik olduğu bulunmuştur. Test tüplerindeki kanın temizlenmesi için ozonun kullanıldığına dair ilk rapor 1870 yılında Alman Dr. C. Lender tarafından yayınlanmıştır.

Ozonun ilk ticari olarak kullanımı 1893 yılında Hollanda'nın Oudbaden şehrinde tam kapasiteli içme suyu arıtma tesisinde gerçekleşmiştir. Ozonu ilk kullanan bu arıtma tesisinin dışında dünyada 3000den fazla belediye su ve atıksuyu arıtmak için ozonu kullanmaktadır.

1896 yılında elektrik dehası Nikola Tesla ilk ozon jenaratörünün patentini aldı ve 1900 yılında Tesla Ozone Co. Şirketini kurduktan sonra ozon makinelerini ve ozonlanmış zeytinyağını medikal kullanım için doktorlara sattı.

1909 yılında ozon ilk olarak etin soğuk hava depolanmasında bozulmayı önleyici madde olarak kullanılmıştır.

1914-1918 yılları arasında I. Dünya Savaşında ozon yaraların ve enfeksiyonların iyileştirilmesinde kullanılmıştır.

1915 yılında Dr. Albert Wolff kolon kanseri, rahim ağzı kanseri ve dekübitus ülserinin tedavisinde ozonu kullanmıştır.

1920 yılında Nikola Tesla, ozon hava temizleyicisinin lisanslı üretimine olanak bulmuştur.

1932 yılında İsviçreli diş hekimi Dr. E.A. Fisch ozonlu suyu dezenfektan olarak kullanmıştır.

1940 ve 1950 yılları arasında ozon genel anlamda kanser tedavisinde kullanılmıştır.

1970lerde ozon ilk olarak şişelenen su tesislerinde kullanılmıştır.

1996 yılında USDA ozonlanmış suyun tavuk leşlerinin yıkanmasında kullanılmasına izin vermiştir.

Bugün, 231 yıl sonra ozonun kullanım alanları sağlık ve çevre sektöründe artış gösteren bir ivmeyle artmaya devam etmektedir (Presman 2007, Postma 2015).

## 2.OZON ÜRETİMİ

Bilindiği üzere ozon çabuk bozunmasından dolayı diğer endüstriyel gazlar gibi depolanıp taşınamamaktadır bu yüzden yerinde üretim yapılmaktadır. Daha önce de söylendiği gibi ozon doğada iki şekilde üretilmektedir korona deşarjı ve UV ile ozon üretimi de bunların simülasyonudur.

Elektroliz ozonun ilk üretim metodu olmasına rağmen bugünlerde birçok uygulamada ozon korona deşarjıyla üretilmektedir (Kraft ve ark. 2006). Bir başka deyimle ozon üretimi için havanın %2-3'ü oranında ozon üreten yüksek voltaj korona deşarjı geleneksel bir yöntemdir (Wang ve ark. 2005).

Son yıllarda ozon uygulamalarına artan popülarite ağırlıklı olarak 2 faktörden kaynaklanmaktadır:

(i) Son on yılda ozon üretimiyle ilgili maliyetlerin azalması,

(ii) Klora göre ozon ürünlerinin çevresel avantajlarının olması (Franco ve ark. 2008).

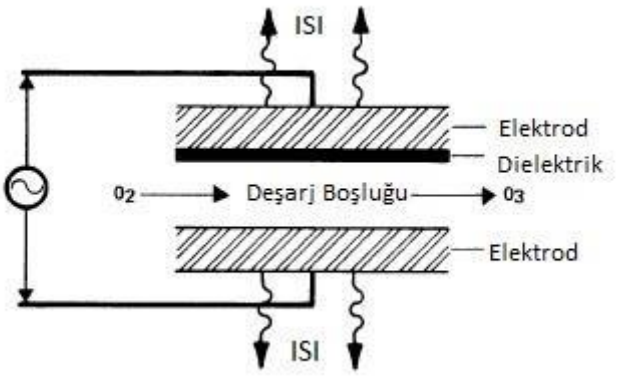
Bunun dışında Klasik Korona Deşarjına (KKD) göre daha avantajlı olması da bunu etkilemiştir (Basiriparsa ve Abbasi 2012).

Ozon, KKD, UV ışınımı ve elektrokimyasal olmak üzere birçok yöntemle üretilmektedir ancak büyük ölçekli uygulamalarda KKD kullanılmaktadır (Barlow 1994). Bunun sebebi en yüksek ozon konsantrasyonunu sağlamasıdır (Rice ve ark. 1986).

### 2.1. Klasik Korona Deşarjı

Bu tip jenaratörler UV ışınım tekniğine göre daha gelişmiştir ve karmaşık olmasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda ozon üretimi gerçekleşebilmektedir (Barlow 1994). Von Siemens 1857 yılında tüp bazlı bir ozon jenaratörü geliştirmiştir ve buna korona deşarj prosesi (KKD) adını vermiştir (Da Silva ve ark. 2008). KKD, oksijen içeren bir gazı yüksek enerjili elektriksel bir alandan ya da ik elektrot arasından geçirerek oksijenin bir kısmının ozona dönüşmesi prensibine dayanır. Elektriksel akım sayesinde oksijen molekülü ($O_2$) O formuna dönüşür ve birleşerek $O_3$ oluşturur ( Da Silva ve ark.

2003b). Şekil 2.1 gaz dolu boşlukla ve dielektrik bariyerle ayrılmış 2 metalik elektrot içeren tipik bir korona hücresini göstermektedir (Carlins ve Clark 1982).




**Şekil 2.1.** Korona Hücre Konfigürasyonu

Şekil 2.1' den de görülebileceği gibi hava boşluğu ve dielektrik boyunca elektriksel deşarj oluşturmak için bir güç kaynağı kullanılmıştır. Dielektrik normal bir kıvılcım gibi tek bir noktanın aksine deşarjın geniş bir alan boyunca yayılması için kullanılmıştır. Hava boşluğu boyunca geçen oksijen molekülleri elektriksel deşarja maruz kalmaktadır ve ozona dönüşmektedir. Bu prosesden yüksek miktarda ısı üretilmektedir ve bu ısı elektrotlardan gitmektedir. Dielektrik hava boşluğunu barındıran bir tüptür, ki böylelikle hava akımı elektrotla dielektriğin arasında olur. Bu da ısının elektrodun dışına dağılmasını sağlar (Levsink, 2012).

KKD ile ozon üretimi ekzotermik fizikokimyasal bir reaksiyondur. Ozon üretimi için kullanılan enerjinin büyük bir çoğunluğu ısı kaybıyla gider, bu yüzden jenaratör dizaynında soğutma önemli bir parametredir (Barlow 1994).

En önemli parametre korona deşarjına kuru proses gazının uygulanmasıdır. Jenaratöleri korumak ve ozon oluşum performansı için nitrik asit oluşumunu sınırlamak da ayrı önemli bir parametredir. KKD jenaratörlerde kullanılan voltaj 7-20 kV aralığındadır. Besleme gazı olarak hava kullanıldığında ve iyi çalışma koşulları altında 100 mol ozondan yaklaşık 1 mol $N_2O_5$ oluşabilir (Langlais ve ark. 1991).

Literatüre göre ozon üretimini verimli olabilmesi için KKD prosesi bazı faktörlere bağlıdır:

(i) Oksijen kaynağı ($O_2$ veya hava),

(ii) Gaz sıcaklığı,

(iii) Gaz fazdaki safsızlık

(iv) Ozon konsantrasyonu

(v) Elektrik kaynağı ve gaz debisi (Da Silva ve ark. 2003a,2010)

## 2.2. Fotokimyasal Ozon Üretimi

140-190 nm UV ışığı ile ozon üretimi ilk olarak 1900 yılında Lenard tarafından raporlanmıştır ve 1903 yılında Goldstein tarafından tamamen değerlendirilmiştir. En sonunda teknik üretim için uygun aktif dalgaboyunun 200 nm' nin altında olduğu anlaşılmıştır (Langlais ve ark. 1991).

Oksijen ($O_2$) molekülleri UV ışığı ile uyarıldıkları zaman elektromanyetik enerjiyi absorbe etmekte ve iki oksijen atomuna ayrılabilmektedirler. Oluşan bu oksijen atomu komşu oksijen molekülü ile bir araya gelerek ozon ($O_3$) molekülünü oluşturmaktadır.
Her bir foton, bir oksijen molekülünü absorbe ederek iki oksijen atomu oluşturacak ve bunların her biri de prensip olarak ozon molekülünü meydana getirecektir. Teorik olarak, 242 nm'den daha düşük dalga boylarında, $\lambda$, kuantum metodu ile ozon üretim verimi 2,0'dır.

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2O\bullet \quad (2.1)$$

$$O\bullet + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2.2)$$

Bununla birlikte deneysel olarak belirlenen kuantum verimi 2.0'den düşük olup reaksiyona bağlı olarak değişmektedir.

$$O_3 + O\bullet \rightarrow 2O_2 \quad (2.3)$$

Ayrıca elektromanyetik enerji absorbsiyonu ile ozon fotolizine bağlı olarak:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O2 + O\bullet(1D)\ 200 \leq \lambda \leq 308\ \text{nm} \quad (2.4)$$

Burada O•(1*D*) uyarılmış durumdaki oksijen atomunu ifade etmekte olup bu atom singlet yani tekli atom olarak adlandırılmaktadır.

Literatürde, 1 atm toplam basınç ve 0,25 atm oksijen basıncında UV kaynağı olarak düşük basınçlı cıva lambası kullanıldığında 185 nm dalga boyunda, çeşitli inert gazlar (örneğin $CO_2$, $N_2$ ve Ar) kullanıldığında ozon üretim verimi 0,5-1,0 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Hesaplamalar göstermektedir ki, düşük basınçlı cıva lambaları kullanılarak ($\lambda$=185 nm) elde edilen ozon üretim veriminde, UV radyasyonunun %37'lik kısmının oksijen tarafından ozon üretmek amacıyla absorbe edildiğini göstermektedir, 0.72 g kW/sa. Bu üretim hızı fotokimyasal reaktörün duvarlarının parlak alüminyum gibi malzemeden yapılması veya bu malzeme ile duvarların kaplanması ile arttırılabilmektedir (DuRon 1982).

Korona prosesi ile karşılaştırıldığında fotokimyasal ozon üretimi büyük miktarlarda ozon üretimi için verimli bir metot olarak gözükmemektedir. Ancak, UV ışığı ile ozon üretimi laboratuar çalışmaları ve koku giderim prosesleri gibi daha düşük miktarlarda ozona ihtiyaç duyan prosesler için daha uygundur. Fotokimyasal ozon üretiminin en büyük avantajı lamba gücünün kontrol altında tutularak ozon üretim hızının kontrol altında tutulması ve bu işlemin tekrarlanabilir oluşudur (DuRon 1982, Da Silva ve ark. 2003b).

### 2.3. Elektrokimyasal Ozon Üretimi

Ozon daha önce de söylendiği gibi ilk olarak elektrokimyasal üretilmiştir ve 6 $e^-$ ile çalışan bir proses olduğuna inanılmaktadır (Eşitlik 2.5) (Foller ve Tobias 1982, Da Silva ve ark. 2003, 2006 ).

Elektrokimyasal ozon üretimi, yüksek akım verimi ve yüksek miktarlarda çözünmüş ozon üretmektedir ve yüksek voltajlara ihtiyaç duymamaktadır (Basiriparsa ve Abbasi 2012, Santana ve ark. 2003).

Elektrokimyasal ozon üretimi anotta oluşan 2 reaksiyonla suyun elektrolitik parçalanmasının sağlanmasıdır (Denklem 2.5 ve Denklem 2.6).

$$O_3 + 6H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 3\,H_2O \qquad E_0{:}1{,}51\ V \qquad (2.5)$$

$$O_3 + 2H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O + O_2 \qquad E_0{:}2{,}07\ V \qquad (2.6)$$

Denklem 2.7'den de görüleceği gibi oksijenin $E^0$ değeri ozonunkine nazaran daha düşüktür. Elektrokimyasal proseslerde ozon üretimi oksijen üretimiyle ciddi biçimde yarışmaktadır. Termodinamik açıdan, oksijen oluşumu ozon üretimine karşı tercih edilmektedir Denklem 2.7 bunu göstermektedir (Basiriparsa ve Abbasi 2012).

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad E_0{:}1{,}23\ V \qquad (2.7)$$

Böylelikle, $O_2$ oluşumunun engellenmesi uygun bir akımda etkin bir $O_3$ üretiminde ilk gereksinimdir (Da Silva ve ark. 2003a). Ancak anot materyali, elektrot morfolojisi, elektrolit, anodik potansiyel ve sıcaklık vb. gibi elektrolitik parametreler dikkatlice kontrol edildiğinde oksijen oluşumu engellenebilir ve ozon üretimi için yüksek verimler sağlanabilir (Da Silva ve ark. 2003b). Stucki ve ark. (1987) membran elektrolit kullanarak sıcaklığın, akımsal yoğunluğun ve su akış oranının akımsal verimliliğe etkisini araştırmışlar. Membran elektrolit teknolojisinin dışında ozon üretimi $HClO_4$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $HBF_6$ ve $HBF_4$ gibi elektrolitler kullanılarak asidik solüsyonlarda da çalışılmıştır. Foller ve ark. (1982, 1985) farklı anot materyallerini farklı akımsal yoğunluk altında farklı asidik elektrolitler kullanarak çalışmışlardır. Pt, DSA, Au, Pd, $PbO_2$, $SnO_2$, bor katkılı elmas ve glassy karbon gibi bir sürü anot çeşidi denenmiştir.

### 2.3.1. Platin (Pt) anotlarıyla elektrokimyasal ozon üretimi

140 yıldan fazladır bilinmektedir ki ozon elektroliz sırasında sentezlenmektedir ki bu ozonun ilk bulunuş şeklidir. Literatüre katkı sağlamadan önce araştırmacıların karşılaştığı problemlere değinilmeli ve bunlar kıyaslanmalıdır. Öncelikle ozon konsantrasyonları takip edilen elektroliz prosedürüne bağlıdır (Foller ve Tobias 1982). Ozon asidik sucul solüsyonlarda oldukça çözünebilirdir ve çözünürlüğü kısmi basınç ve düşük sıcaklıklarda artmaktadır. Düşük akımsal yoğunlukta yüksek hacimli deneysel hücrelerde kararlı hali sağlamak 10 dakikadan fazla zaman almaktadır. Elektrotların hazırlanması da ozon üretimini etkileyen başka bir faktördür. Farklı oranlarda ve farklı şartlarda hazırlanan yüzeyler ozon üretiminde değişken varyasyonlara neden olabilir (Foller ve Tobias 1981).

Seader ve Tobias'ın (1952) da belirttiği gibi Soret, McLeod, Targetti, Grafenberg, Wartenberg ve Archibald, Malquori, Briner ve ark., Putnam ve ark., ve Lash ve ark. gibi birçok araştırmacı geçmiş yıllarda elektrokatalitik ozon üretimi üzerine çalışmışlardır. İsmi geçen araştırmacıların hepsi çalışmalarını çok düşük sıcaklıklarda ve çok yüksek akımsal yoğunluk altında konsantre sülfürik asit veya perklorik asidi elektrolit olarak kullanarak yapmışlar. Sıcaklık genellikle - 14Cº ve - 64Cº arasında değişmiş ve akımsal yoğunluk $cm^2$ başına onlarca amper gelecek şekilde verilmiş. Bu şartlar altında uygulanan yüksek akımsal yoğunluktan dolayı elektrot üzerinde oluşan sıcaklık çok geniş dolayısıyla soğutma sisteminin ozon üretim verimi üzerinde büyük etkisi vardır. Ozonun bozunumundan ve yüksek sıcaklıklarda anotta gelişmiş oksijen oluşumundan dolayı ısı transfer oranı ve elektrolitik gaz oluşum modunun ozon üretimini etkileyen kritik faktörlerden olduğuna inanmaktadırlar. Seader ve Tobias'ın (1952) raporuna göre sıcaklığı ne kadar düşürürsen o kadar yüksek verimlilik sağlarsın. 0 Cº sıcaklık altında Pt anotlarda verimlilik keskin bir şekilde düşmekte ve %1'in üzerine çıkmamaktadır (Wang ve Chen 2013).

Lash, Hornbeck, Putnam ve Boelter dahili dondurulmuş anotları %40 kolay erime yeteneği olan $HClO_4$ içinde elektroliz için kullandılar. Dondurulmuş anotlar kullanıldığında akımsal yoğunluğun önemli bir değişken olduğu ortaya çıkmıştır. Sadece elektrolit soğutulduğunda akımsal verimliliğin artışındaki avantaj anodun yüzeyindeki sıcaklık artışıyla maskelenmektedir (Foller ve Tobias 1982).

5 M $H_2SO_4$ de ve daha uygun bir sıcaklık olan 0 ºC de Pt anodunun kullanılabileceğini raporlamışlardır ancak sıcaklık 0 ºC'ye düştüğünde akımsal verimlilik de % 1,7' ye düşmüştür. Yine aynı makalede Pt' ye uygulanan akımsal yoğunluk 100 $mA \cdot cm^{-2}$ olduğunda akımsal verimlilik %2,2 olmuştur. Son olarak 20 ºC' nin altında 0,5 M NaCl elektrolit olarak kullanılmış ve yaklaşık 950 $mA \cdot cm^{-2}$ akımsal yoğunluk uygulanmış %20'lik bir akımsal verimlilik elde edilmiş (Okada ve Naya 2009).

### 2.3.2. Kurşun Dioksit ($PbO_2$) anotlarıyla elektrokimyasal ozon üretimi

Elektrokimyasal ozon üretimindeki müthiş gelişme P.C. Foller and C.W. Tobias'ın öncü çalışmalarında uyguladıkları $PbO_2$'nin uygulanması sonucu başarılmıştır (Foller ve Tobias 1981, Foller ve Tobias 1982). Bundan sonra bir sürü araştırmacı $PbO_2$ anodunu

kullanarak ozon üretimi çalışmasını takip etmiştir (Stucki ve ark. 1985, Stucki ve ark. 1987, Graves ve ark. 1992, Wen ve ark 1993 ).

Aynı elektroliz şartlarında Pt ile karşılaştırıldığında düşük maliyeti ve yüksek verimliliği ile $PbO_2$ büyük avantaja sahiptir. 1970 yılı itibariyle ozon üretiminde $PbO_2$ anot materyali Semchenko ve ark., Fritz ve ark. ve Foller ve Tobias tarafından sistematik olarak çalışılmıştır ve kullanıma başlandığı andan itibaren Pt ile yer değiştirmiş ve Pt ile daha fazla çalışma yapılmamıştır (Foller ve Tobias 1982, Foller ve Tobias 1981).

Bu anodun öncüsü Foller ve Tobias çalışmalarında $H_2SO_4$ ün yüksek konsantrasyonlarında % 4-7' lik bir akımsal verimlilikle ozon üretim aktivitesinin gerçekleştirebildiğini raporlamışlardır. Bu rapor aynı zamanda yüksek konsantrasyonlu elektrolit kullanıldığında düşük akımsal verimliliğe ulaşıldığını ispatlamıştır (Foller ve Tobias 1982).

Elektrokimyasal ozon üretiminde bir sürü elektrolit denenmiştir. Foller ve Tobias (1982) NaF, $HPF_6$, $NaBF_4$ gibi florür içeren elektrolitler kullanılmasını önermişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda β-$PbO_2$ ile 0 Cº 0,4-0,6 A/$cm^2$ akımsal verimlilikle 7,3 $HPF_6$ kullanarak % 50 akımsal verimlilik elde etmiştir. Onların esas çalışmaları F içeren eletrolitlerin akımsal verimlilik üzerindeki etkisini oksijenin anyonları adsorblamasındaki etkisinden dolayı olduğunu önermiştir (Foller ve Tobias 1981). Bu da literatürde akımsal verimlilikteki oksijen adsorbsiyonunun ileri sürüldüğü ilk seferdir.

Fakat florür anyonunun toksistesinin dışında $PbO_2$' nin anottan ayrışmasına sebep olmaktadır. Wen ve Chang ozon üretimi sırasında $PbO_2$'nin yapısını araştırmışlardır (Wen ve Chang 1993). KF konsatrasyonu arttıkça $PbO_2$'nin ciddi boyutlarda korozyona uğramasına sebep olduğunu bulmuşlardır.

Wabner ve Grambow (1985) 2 $cm^2$ lik platin tabakaları $PbO_2$ kaplamalı ve kaplamasız elektrot olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında hidroksil radikali, singlet oksijen atomu ve HOO veya $H_2O_2$ gibi perokso bileşiklerinin oluşumunu gözlemlemişlerdir.

Yüksek asidik ve korozif elektrolitlerin kullanımından kaçınmak adına sıvı elektrolitlerin yerine katı polimer elektrolitler kullanılabilir. Anot ve katot aralarında bir

parça proton ileten membran (Ör: Nafyon) ile beraber preslenmiştir. Temel avantajı anot haznesine saf su verildiğinde suda çözünmüş ozonun direk olarak üretilmesidir. Eğer gaz difüzyon katodu kullanılırsa, katottaki protonlar su oluşturmak için indirgenirler.

Bu alanda, Stucki ve ark. (Stucki ve ark. 1985, Stucki ve ark. 1987) $PbO_2$'yi anot olarak ve Nafyon 120' yi de katı elektrolit olarak kullanmış ve bu çalışmaya öncülük etmişlerdir. Bu çalışmada 1000-1300 $mA/cm^2$ ve 3,5 V altında $PbO_2$'de sırasıyla %15 ve %20 akımsal verimlilik elde etmişlerdir. Daha sonra Nafyon 117 ve MF-4SK membranı gibi bir sürü katı membran ozon üretiminde kullanılmıştır (Katoh ve ark. 1994, Fateev ve ark. 1998). Fakat bu çalışmalarda da genellikle %20' den düşük akımsal verimlilik elde edilmiştir.

$PbO_2$'nin performansını geliştirmek için $F^-$, $Fe^{+3}$, $Co^{+2}$ (Amadelli ve ark 1999, Amadelli ve Velichenko 2001, Chernik ve Zharskii 2000, Onda ve ark. 2005, Awad ve Saleh 2010) gibi bir sürü katkı maddesi incelenmiştir. Çalışmalar göstermiştir ki florür katkılı $PbO_2$ saf $PbO_2$'ye göre düşük yoğunlukta daha yüksek akımsal verimlilik elde edilmektedir (Fateev ve ark. 1998). Amadelli ve ark (1999) Fe ve Co katkılı $PbO_2$ 1 M $H_2SO_4$ de % 15-20 gibi bir akımsal verimlilik göstermiştir.

Sonuç olarak $PbO_2$ geçmişte kapsamlı olarak çalışılmıştır. Yüksek akımsal verimlilik ancak yüksek gerilim hücresi altında, yüksek akımsal yoğunlukta veya özel elektrolitlerle sağlanabilmektedir. Ve ciddi bir problem olan $PbO_2$'nin çözünmesi çevresel kirlilik yaratabilmektedir.

### 2.3.3. Bor katkılı elmas (BKE) Anotlar (Boron Doped Diamond (BDD) Anodes)

Yeşil Kimyasal Proseslere (YKP) artan ilgiden sonra Katsuki ve ark. (1997) 10 $A/cm^2$ akımsal verimlilikle sülfürik asit içerisinde denemeler yapmışlar ancak oda sıcaklığına çok düşük bir verim elde etmişlerdir.

Bor katkılı elmas elektrokimyasal sensörde, organik ayrışmada, iz elementlerin belirlenmesi vb. gibi birçok alanda ilgi görmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki BKE elektrokimyasal ozon üretiminde aday malzeme olarak kullanılmaktadır. BKE ile ozon üretimini Fujishima ve ark. (2005) özetlemişlerdir.

Son yıllarda Kraft ve ark. (2006) katı polimer elektrolit kullanarak BKE ile ozon üretimi çalışmışlardır. Akımsal yoğunluk, debi oranı ve akımsal verimlilikte suyun iletkenliği araştırılmıştır. Onların sonuçları, ozon üretimi için düşük iletkenlikle suyun yüksek akış oranının tercih edildiğini belirtmektedir. En yüksek akımsal verimlilik % 24 olarak oda sıcaklığında 87,5 $mA.cm^{-2}$lik akımsal yoğunlukla elde edilmiştir.

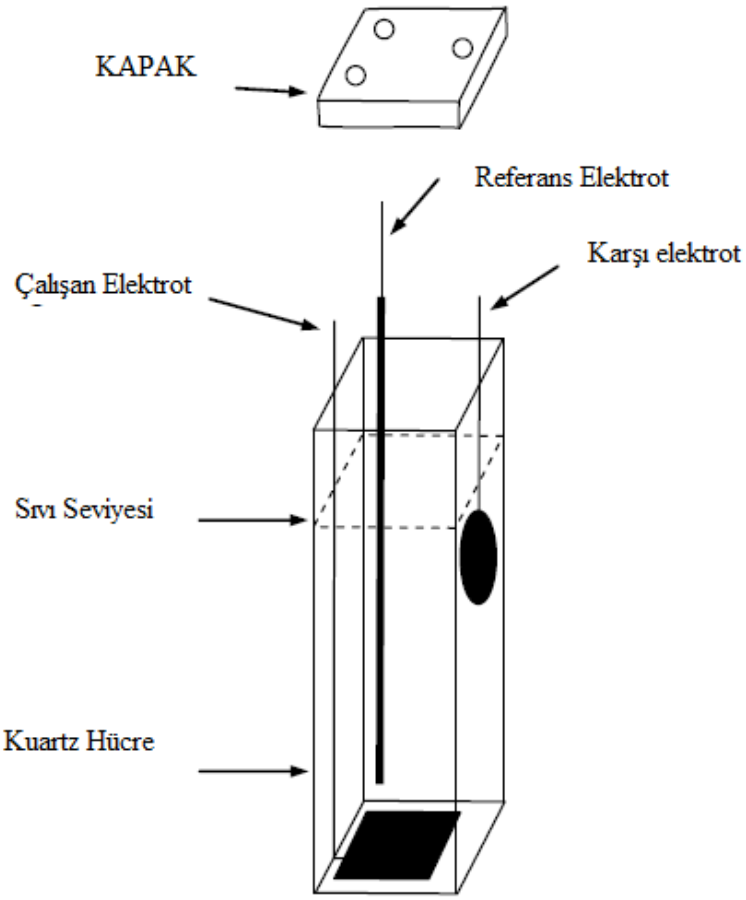
Arihara ve ark. (2007) göre BKE anodu zero-gap elektrolit hücrede yüksek konsantrasyonlu ozonlu su üretmektedir. akımsal verimliliğe substratın etkisini araştırmışlar ve oda sıcaklığında akımsal yoğunluğu 533 $mA.cm^{-2}$ altında %47' lik bir akımsal verimlilik elde etmişlerdir.

BKE nin diğer materyallere oranla avantajları onaylanmış olmasına rağmen, örneğin, yüksek kimyasal ve boyutsal kararlılık, yüksek yüzey direnci, karmaşık hazırlık prosedürleri (ör: kimyasal buhar birikimi) ve materyalin yüksek maliyeti başlıca dezavantajlarıdır (Zhao ve ark. 2010). BKE yüksek direnci nedeniyle düşük akımsal yoğunlukta uygulandığında yüksek akımsal verimlilik gösterememektedir.

### 2.3.4. Nikel ve antimon kalay oksit kaplı anotlar (Sn:Sb:Ni-Ti)

Nikel ve antimon kaplı kalay oksit anodu Chan'ın araştırma grubu tarafından son zamanlarda geliştirilen yeni bir elektrot materyalidir. Bu materyal elektrokimyasal ozon üretiminde ümit verici uygulama göstermiştir.

2004 yılında, Cheng ve Chan ilk raporlarında oda sıcaklığında 0,1 M $HClO_4$ elektrolitle 64 $cm^2$ Sb-$SnO_2$ Ti levha ile <3V voltajlarda % 15 akımsal verimlilik sağladığını belirtmişler (Cheng ve Chan 2004). Ozon üretiminin elektrodun morfolojisi ve niteliğine duyarlı olduğunu belirtmişler. Yayınladıkları ikinci makalede daha önce belirtilen anotların aktivitesinin tesadüfi olduğunu belirttiler. Bu makalede Ni/Sb-$SnO_2$ elektrotların hazırlanması detaylandırılmış, UV-Vis küvet hücresinde kullanılarak maksimum verim yine %35 olarak raporlanmıştır (Şekil 2.2.).En iyi performansı ilk çalışmalarında Sn:Sb oranı 7:1 oranında olduğunda başarmışlar.




**Şekil 2.2.** UV-Vis hücrenin şemati gösterimi

Daha sonra bu materyal Wang ve ark. (Wang ve ark. 2005, Wang ve ark. 2006) tarafından çalışılıp geliştirilmiştir. Ozon üretim performansının elektroda belirli bir oranda Ni eklenmesiyle arttığını bulmuşlardır. En iyi Sn:Sb:Ni karışım oranını 500:8:1 olarak bulmuşlardır. Oda sıcaklığında, 0,1M $H_2SO_4$ elektroliti kullanıldığında en yüksek çözünmüş ozon konsantrasyonu 34 $mg.L^{-1}$ ve yüksek akımsal verimlilik % 36,3 olarak elde edilmiştir.

Wang ve ark. (2006) asidik ve korozif sıvı elektrolit yerine MEA hücresi kullanmışlardır ki bu hücre anot, gaz difüzyon katodu ve katı polimer elektrolitten oluşur. Çalışmalarında saf su anodik hazneye verilmiş ve serbest kalan protonlar ozona okside olmuştur. Protonlar membrandan geçip havada oksijenle reaksiyona girerek suya indirgenmektedir ve % 15,2' lik bir akımsal verimlilik elde etmişlerdir.

Bu yeni kullanılmaya başlanan materyal aynı zamanda Christensen ve ark. (2009) tarafından da oda sıcaklığında 0,5 M $H_2S0_4$ kullanılarak % 50 akımsal verimlilik elde etmiştir. Sn:Sb:Ni oranını 500:8:2 ve 500:8:4 arasında tutmuşlardır.

Bunun yanında Christensen ve Lin. (2007) nikel ve antimon kaplı kalay oksit anoduna altın ekleyerek yeni bir karışım elde etmişlerdir. Sn:Sb:Ni:Au oranını 1000:16:2:5 ila 1000:16:2:20 arasında tutmuşlardır. Bu modifikasyon elektrodun performansı ve servis ömrü süresini geliştirmiştir ve onların sonuçlarına göre ozon üretim performansı 22 gün (528 saat) sonrasında bile iyi sonuçlar vermiştir.

### 2.3.5. Diğer anotlar

Foller ve Tobias $PbO_2$ dışında anot materyallerini de ozon üretimi için çalıştılar. 5M $H_2SO_4$ içerisinde siyah Pt, $SnO_2$, Au, Pd ve DSA gibi anotları denemişler. DSA, Pd, Au ve siyah Pt % 0,1 in altında verimler vermişlerdir. $SnO_2$ kaplı %4'den daha düşük akımsal verimlilik vermiştir ve $SnO_2$ kaplı film anında aşınmıştır. Çalışmalarına devam eden Foller ve Tobias karbon maddesini de (Preslenmiş siyah karbon, grafit ve camsı karbon) anot materyali olarak kullanmışlar. Kullandıkları karbon elektrotlar çok düşük verimler gösterdiler ve $CO_2$ oluşumuyla hızlı dezentegrasyon sergilediler. Daha sonra elektrolit olarak % 48 floroborik asit ($HBF_4$) kullanarak ozon üretim verimini 0,4 $A/cm^2$ akımsal yoğunlukta % 35 lere çıkarmışlardır ancak kullandıkları elektrolitler fazlasıyla toksik ve koroziftir (Wang ve Chen 2013).

Araştırmacılar DSA tip anotları $Ta_2O_5$, $IrO_2$, $Nb_2O_5$-$IrO_2$ ile kaplayarak ozon üretimini araştırmışlardır (Da Silva ve ark 2004, Santana ve ark 2004). Kaneda ve ark (2005) titanyum üzerine Pt ve $Ta_2O_5$ kaplayarak denemelerde bulunmuşlardır. Ancak bu tip DSA 'lar ozon üretim verimi olarak % 10'un üzerine çıkamamışlardır.

## 2.4. Sıcaklığın Elektrokimyasal Ozon Üretimi Üzerine Etkileri

Briner ve ark. 5,0 molar ötektik solüsyonunu bir Pt anot kullanarak elektroliz ediyor. Ve maksimum akımsal verimlilik etkisine sahip -67$^{o}$C' de %8,5'lik bir solüsyon elde ediyorlar. Putnam -50$^{o}$C'de Pt anot kullanarak hazırladığı %30'luk bir $HClO_4$ solüsyonunun elektrolizi ile %19,4'lük maksimum akımsal verimlilik elde etmiştir. Ancak Briner ve ark. tarafından yapılan deneylerin sonuçlarına göre 62$^{o}$C'nin altındaki sıcaklıklar da $H_2SO_4$ kullanılan solüsyonlar da önemli ölçüde verim düşüklülüğü olduğu bulunmuştur. İlginç biçimde Putnam ve arkadaşları kaynama noktasında yaptıkları ölçümler ve sıvılaştırma ile hücrelerdeki ozon gelişimini analiz etmişlerdir**.**

Genellikle Pt anodu kullanıldığında ve sıcaklık oda sıcaklığına yaklaştığında ozonun verimliliği beklenmedik bir şekilde düşmektedir. Düşük sıcaklıklar genellikle florürlü anyonları birleştirerek yüksek ozon verimliliği elde etmek için kullanılır. Bunun için genellikle küçük bir miktar florürün oksijenin ortalama değerini yükselteceğine inanılır ve bununla ilgili ilkyazı 1950 yılında Hickling ve Hill tarafından kaleme alınmıştır.
$PbO_2$'deki tekil oksijenin f stabilizatörleri tarafından sarıldığını varsaymamıza rağmen bu durum ozon üretimini arttırmaktadır. Bu durum $PBO_2$'deki özel anyonların yokluğunda akımsal verimliliğin % 10-12 olduğu zamanları ve bu aynı sıcaklıkta $PF_6$ varlığında yaklaşık %20 oranına kadar arttığını göstermektedir. Foller ve Kelsall'ın raporuna göre %45 oranındaki bir akımsal verimlilik için -5$^{o}$'de ve %62 'lik bir $HBF_4$ içerisinde cam karbon elektrotlar kullanılmıştır. Bununla birlikte $HBF_4$ istihdamının yüksek konsantrasyonlu hali özel bir şekilde sentezlenmiştir ve elektrodun kesik kesik olan pasivasyonuyla sonuçlanmıştır. Bu konsantrasyon sadece devre potansiyelini açmak için periyodik anahtarlama tarafından iptal edilebilir.

$PbO_2$ anodun Florür dopingi oksijenin gelişimini kısıtlamakta ve bu etkisinden dolayı ozonun akımsal verimliliğindeki artış yüzünden çokça kullanılmaktadır. 25$^{o}$'de %8'lik 1 molar $H_2SO_4$ solüsyonunda maksimum akımsal verimlilik elde etmek için 0,01 molar NaF içeren solüsyon hazırlamak gerekir. $PbO_2$ anotlarını kullanan Amedelli ve ark. yüksek oranda ki F konsantrasyonu ozonun verimliliğinin düşmesine sebep olmaktadır. Yüksek oranlarda F içeren $PbO_2$'nin ozon giderimi için persülfat iyonlarının oluşumunu kolaylaştırdığı ikinci gözlem sonucunda yorumlanmıştır.

Elektrokimyasal ozon üretiminde sıcaklık artması sonucunda bilinen en minimum etkinin Pt anodu üzerinde ki ozonunda sıcaklık artışıyla birlikte ayrışmasının arttığı olarak söylenmiştir. Bu tepbit 1907 yılında Fisher ve ark. tarafından yapılmıştır. Elektrokimyasal ozon üretimindeki anot uçlarının çeşitliliğine dair son haberler ve yazılar bu teorinin şartsız kabul edilebileceğini gösterir. Ancak Sn:Sb:Ni anotlar oda sıcaklığında %50 verime ulaşabilmektedir (Christensen ve ark. 2013).

### 2.5. Kullanılan Elektrolitin Elektrokimyasal Ozon Üretimi Üzerine Etkileri

Yakın zamana kadar elektrokimyasal ozon üretimi çalışmalarının büyük bir çoğunluğu asit elektrotları üzerine odaklanmıştı. Muhtemelen bu pH değerlerindeki artışın ozon verimliliğindeki azalışa etki etmesine inanılmasından dolayı olmaktaydı. Ancak asit solüsyonunda oluşan ozonun verimliliğinin anyonların etkileri üzerine yapılmış pek çok çalışma vardır. Bu konu hakkında şimdiye kadarki en kapsamlı çalışma 1982 yılında Foller ve Tobias tarafından yapılmıştır. Yazarlar $0^{o}C$'de 2,0 molar asit içerisinde β-$PbO_2$ anodu kullanarak elde edilen ozonun akımsal verimliliği ile anyonların elektronegatifliği arasında lineer bir ilişki olduğunu bulmuşlardır.

Wang ve arkadaşları da yaklaşık %35'lik 1 molar $H_2SO_4$'ü ve yaklaşık %32'lik 1 molar $HClO_4$'de ki Ni/Sb-$SnO_2$ anodunun akımsal verimliliğini gözlemlemişlerdir.

Putnam ve arkadaşları ise -50 derecede bir Pt anodun akımsal verimliliğini %30'luk bir $HClO_4$'de yaklaşık %20, %28'lik $H_2SO_4$'de %6 olduğunu bildirmişlerdir. Fakat Katz ve Stucki 3 molarlık $HClO_4$, $H_2SO_4$ ve $H_3PO_4$'ün ısıl fonksiyonunu kullandıklarında 1 amper $cm^{2'}$deki ozon verimliliğinde karmaşık bir bağımlılık gözlemlemişlerdir. Farklı akım yoğunluklarındaki ozon verimliliğinin asit elektrolitlerinin verimliliğini maksimuma çıkarttığı düşünülmektedir.

### 2.5.Elektrokimyasal Oksidasyonla Çeşitli Atıksuların Arıtılması

Ozon bilindiği üzere $Cl_2$, $H_2O_2$, $KMnO_4$ gibi diğer oksidantlarla kıyaslandığında çevre dostu yan ürünler oluşturur ve bundan dolayı yeşil bir oksidanttır (Franco et al. 2008, Konsowa 2003). Ozonun boyarmadde gideriminde oksidant olarak kullanımı birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır ancak elektrokimyasal ozon üretiminde kullanılan Sn-Sb-Ni anotlar son zamanlarda atıksulardan renk gideriminde uygulamaları başlamıştır.

BasiriParsa ve Abbasi (2012) antrakinon boyası Reaktif Mavi 19un (RM19) Ti/Sn-Sb-Ni anot konfigürasyonu kullanılarak parçalanmasında elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle üretilen ozonu kullanmışlar. Oda sıcaklığında, 1 M $HClO_4$ içinde üretilen ozon konsantrasyonu ve RM19 parçalanması uygulanan voltajın ve elektroliz süresinin artmasıyla artmış ve sonuç olarak 3 dakika içerisinde %100 renk giderimi, 15 dakika içerisinde % 48,2 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Zakaria ve Christensen (2014) oda sıcaklığında nafyonla ayrılmış PEM hücrede Ni/Sb-$SnO_2$ anot ve Pt/Ti katot kullanılarak millipore suda %33 oranında bir akımsal verimlilikle 25 kWh/kg ozon üretmiştir. Aynı PEM RB50 solüsyonu gideriminde denenmiş ve 2.7 V ta 8 dakikada %100 giderim sağlanmış. KOİ ve TOK giderimi daha uzun süreler gerektirmiş.

Sheng ve ark. (2015) Hardal Tuber atıksuyunun BDD anotlarla elektrokimyasal olarak arıtılmasını araştırmışlar. Seyreltme, akımsal verimlilik ve pH değerlerini değiştirerek KOİ ve amonyum giderim verimliliği üzerine etkilerini araştırmışlar ve optimum şartlarda (Akımsal verimlilik 50 $mA/cm^2$,pH ayarı yapılmadan 1:2 seyreltme katsayısı) 240 dakika proses uygulandığında % 80,4 KOİ giderim verimi ve % 100 amonyum giderimini sağlamışlar. Enerji tüketimi ise metreküp başına 45,8 kW.sa olarak elde edilmiş.

Tu ve ark. (2015) farmasotik ve kişisel bakım ürünlerinin yaptıkları akut toksisite, oluşturdukları antibiyotiklere karşı dirençli bakteri ve gen halini almalarından ve arıtma tesislerinde genellikle arıtılamadıklarından dolayı antibiyotiklerin içeriğinde bulunan berberin ($C_{20}H_{18}NO_4$) adlı maddenin giderimini kendi hazırladıkları atıksuda araştırmışlar. Elektrokimyasal oksidasyon yaparken Pt/Ti anodu $RuO_2$/Ti, $IrO_2$/Ti ve $RuIrO_2$/Ti anotlar ile karşılaştırmışlar ve sonuç olarak pH 6 da ve akımsal yoğunluğu 2,5 V şartları altında Pt/Ti anot giderim verimliliği açısından diğer anotlardan çok daha başarılı olmuştur. Yine bu çalışmada elektrolit olarak kullanılan NaCl ve $Na_2SO_4$ arasından berberin giderim verimliliğine bakıldığında NaCl çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Pt/Ti anotla $Na_2SO_4$ solüsyonu içinde 60 dakikada % 70 berberin giderimi sağlanırken, NaCl solüsyonunda 30 dakikada % 90'lık bir giderim sağlamışlar.

Sucul ortamda Acid Red 73'ün laboratuvar ölçekli elektrokimyasal oksidasyonunu çalışan Khezrianjoo ve ark. (2016) Pt anot ve katot kullanmışlar. 50 mg/L AR73 içeren 400 ml hacimli örneklere anodik oksidasyon uygulamışlar ve elektrolit, uygulanan voltaj, pH, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini araştırmışlar. Renk giderimi UV-Vis spektrofotometreyle izlenmiş. NaCl ve KCl elektrolit olarak kullanılmış 15 dakika sonunda 1,5 g/L yapılan uygulamalarda NaCl ve KCl'den sırasıyla %97 ve %96 lık bir renk giderim verimi elde edilmiş. 50 mg/L boyar madde içeren atıksuya, pH 7de ve 6 V uygulanan voltajda % 100'lük bir giderim verimi sağlanmış. Diğer yapılan çalışmalardan farklı olarak 5- 45 ºC aralığında sıcaklık ayarı yapılmış ve reaksiyon sabitinde %9,6'lık bir azalma gözlemlenmiş.

Parasetamol ve diklofenak içeren solüsyonların parçalanmasında BKE anot ve paslanmaz çelik katot kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonun etkisi araştırılmış. Farklı akımsal verimlilikler (1,56- 6-25 $mA/cm^2$) uygulanmış ve anot ve katotun geometrik alanı 64 $cm^2$ nobyum tabaka üzerine kaplanmış elmas kaplı filmden oluşturulmuş. 6, 25 $mA/cm^2$ lik bir akımsal verimlilik uygulandığında 3 saat sonra toplam organik karbon gideriminde parasetamol için % 54'lük bir verim sağlamışlar. Deneyler sırasında renksiz olan su 10-20 dakika arıtma uygulamasından sonra açık sarı bir renk oluşturmuş bunun sebebinin ise çok veya az parçalanabilen aromatik birleşikler olduğu öne sürülmüş. 90 dakika sonrasında renk yeniden şeffaf hale gelmiş. Diklofenak için toplam organik karbon giderim verimi % 80 olarak bulunmuş. 60 dakika arıtma uygulamasından sonra renksiz atıksuyun rengi kahverengi olmuş ancak arıtma bitiminde yine renksiz hale gelmiş (Montoya ve ark 2015).

Xu ve ark (2015) C.I. Acid Red 73 (AR 73) adlı boyar maddenin sulu çözeltisinde bölünmemiş hücrede karbon nanotüp modifiyeli Ti/$SnO_2$-Sb anot kullanılarak arıtılmasını çalışmışlar. Yapılan çalışmalarda AR 73 tamamen tersinmez olduğundan dolayı elektrokimyasal oksidasyon uygulandığında anot yüzeyinde direk elektron transferi oluşmamış. Akımsal verimlilik (25-100 $mA/cm^2$), boyar madde konsantrasyonu (0,5-1,5 g /L), pH (3-11) ve farklı elektrokitlerin parçalanma verimliliğine etkisi araştırılmış. Akımsal verimlilik arttıkça giderim veriminin % 78,3'den % 95,7'ye arttığı görülmüştür. AR 73 konsantrasyonunun artışının giderim verimine negatif etki gösterdiği ve pH'ın boyar madde giderim oranı üzerine hiçbir

etkisinin bulunmadığı ortaya konmuş. $Na_2SO_4$, NaCl ve $Na_3PO_4$ elektrolitleri arasından NaCl'nin AR 73'ün parçalanmasında en yüksek etkiye sahip olduğu ancak toplam organik karbon gideriminde % 51'lik gibi zayıf bir verim verdiği gözlemlenmiş. 3 saat sonunda gerekli giderim verimine ulaşıldığı ve elektrokimyasal bu tekniğin renk gideriminde ilginç bir alternatif olacağı öne sürülmüş.

Abdessamed ve ark. (2015) 2 farklı elektrolitik hücre kullanarak (monopolar hücre ve bipolar hücre) bor katkılı elmas anotlarla gerçek tekstil atıksuyunun anodik oksidasyonunu araştırmışlar. Flokülasyon ve koagülasyon tankının girişinden ve çıkışından alınan atıksulara anodik oksidasyon uygulanmış flokülasyon tankının girişinden alınan atıksuya uygulanması sonrası monopolar hücrede KOİ giderimi 6 saat sonunda % 48 ve bipolar hücrede 5 saat sonunda % 90 olarak hesaplanmıştır. Flokülasyon ve koagülasyon tankının çıkışından alınan suya uygulandığında ise sonuçlar monopolar ve bipolar hücre için KOİ giderim verimi sırasıyla %68 ve % 100 dür. Yaptıkları çalışmada bipolar hücrenin monopolar hücreye göre 4 kat daha hızlı giderim verimi sağladığını bulmuşlar.

Pillai ve Gupta (2016) yaptıkları çalışmada kok fırını atıksuyunu $PbO_2$ anot kullanarak anodik oksidasyonla arıtmışlar. Yazarlar çalışmalarında kontrol parametresi olarak tiyosiyanat, KOİ ve fenolü kullanmışlar. NaCl konsatrasyonu, akımsal yoğunluk, pH ve sıcalık gibi farklı parametrelerin elektrokimyasal parçalanma üzerine etkilerini araştırmışlar ve optimum koşullarda (pH= 3,95, NaCl=1 g/L, Akımsal yoğunluk = 6,7 $mA/cm^2$ sırasıyla %99,6 tiyosiyanat, %86,7 KOİ ve % 99,6 fenol giderimi sağlamışlardır. Optimum şartlarda parçalanma için gerekli maliyet metreküp başına 21,4 USD'dir.

Yapılan bir başka çalışmada yakıt istasyonu yağ-su separatöründen alınan gerçek atıksuya elektrokimyasal oksidasyon uygulanmış. Yapılan deneysel çalışmalar hiçbir arıtma uygulanmadan direk olarak separatörden alınan atıksuya Yi/Pt CE $Ti/IrO_2$-$Ta_2O_5$ anotlar kullanılarak oluşturulan farklı oksidantlar uygulanmış. 30 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik uygulanmış ve elektrolit olarak $K_2SO_4$ eklenerek yapılan çalışmada çözünmüş organik karbon ve KOİ giderim verimleri sırasıyla % 55,2 ve % 61,5 olarak elde edilmiş. Ayrıca benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve Toplam Petrol Hidrokarbon

gibi organik içerikli maddeler 4 saat sonunda büyük oranda giderilmiştir (Da Costa ve ark. 2016).

Pontes ve ark. (2016) bu çalışmalarında metilen mavisi içeren sentetik atıksuda elektrokimyasal teknolojiler kullanarak renk giderimi ve mineralizasyon giderimini araştırmışlar. Elektrokimyasal filtre pres hücrede Ti/Pt ve Ti/$IrO_2$-$Ta_2O_5$ anodik materyallerini kullanarak klorür iyonu varlığında elektrooksiasyonla elde edilmiş farklı oksidantların renk giderimi ve mineralizasyonu üzerine çalışmışlar. Farklı akımsal verimlilikleri (20, 40 ve 60 mA/ $cm^2$) atıksuya uygulamışlar ve optimum şartlarda (0,05 M $Na_2SO_4$, pH 6 ve 40 mA/$cm^2$ akımsal verimlilik) 100 mg/L metilen mavisi içeren atıksuda 360 dakikada % 100 renk giderim verimi ve % 86 KOİ giderim verimi elde etmişler. İşletme maliyeti ise metreküp başına 13,36 dolar olarak bulunmuş.

Junior ve ark. (2016) Acid Blue 29 adlı maddenin soğuk gaz spreyleme metoduyla kaplanan Sn-Sb-Cu anot kullanarak anodik oksidasyonla renk giderimi ve mineralizasyonunu araştırmışlar. Akımsal verimlilik (5-30 mA/$cm^2$), boyar madde konsantrasyonu (5-90 mg /L), pH (5-11) gibi parametrelerin giderim verimliliğine etkisini araştırmışlar ve optimum şartlar olarak 30 mA/$cm^2$ akımsal verimlilik, 7 pH ve 15 mg/L boyar madde kullanıldığında 300 dakika sonunda en % 95-100 aralığında giderim verimine ulaşmışlar. 600 dakika sonunda ise KOİ gideriminde % 100'lük bir verim elde etmişler.

Li ve ark. (2016) Ti/ Sn-Sb gözenekli tüp (tubular porous) elektrot kullanarak piridinin elektrokimyasal parçalanmasını araştırmışlar. Reaktör sistemindeki anot tüplü poröz titanyum üzerine Pechini metodu kullanılarak $SnO_2$-Sb ile kaplanmış. Akışın, piridin konsantrasyonunun, elektrolit konsantrasyonunun, akımsal verimliliğin ve pH'ın reaktörün performansına etkisi araştırılmış optimum işletme koşulları 100 g/L piridin konsantrasyonu, 10g /L elektrolit konsantrasyonu, 30 mA/$cm^2$ akımsal verimlilik ve pH 3 olarak bulunmuş.

Buradan da görülebileceği gibi gerçek atıksulardan anodik oksidasyonla yapılan çalışmalar literatürde mevcut ancak çok kısıtlıdır. Direk daldırma yöntemi ile yapılan çalışma ile karşılaşılmamıştır. Biz yaptığımız bu çalışmada konuya bir yenilik katarak anodik oksidasyonla gerçek atıksulara arıtılabilirlik çalışması yaptık.

## 3. MATERYAL ve YÖNTEM

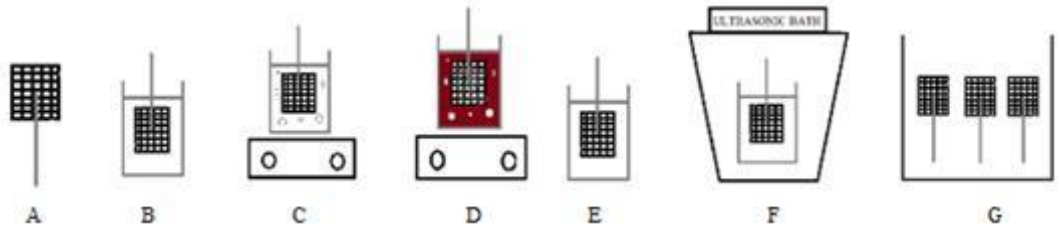
Bu çalışmada elektrokimyasal ozon üretimi yapılmıştır ve Tablo 3.1.' de bu çalışmada kullanılan kimyasallar gösterilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Kimyasallar ve Materyaller

| **Reaktif/Materyal** | **Formül** | **Marka** |
|---|---|---|
| Kalay(IV)Klorid Pentahidrat | $SnCl_4.5H_2O$ | Merck |
| Antimon(III) Klorid | $SbCl_3$ | Merck |
| Nikel(II)Oksit | NiO | Merck |
| Oksalik Asit | $(COOH)_2$ | Merck |
| Hidroklorik Asit | HCl, | Merck |
| Etanol | $C_2H_5OH$ | Merck |
| Millipore Su | $H_2O$ | |
| Nafyon | | |
| Titanyum Örgü | Ti | |

### 3.1. Anot Üretimi

Titanyum 2,5cm x 2,5cm kesilmiş titanyum örgü ve titantum tel punto kaynak makinesiyle titanyum örgünün tam ortasına gelecek şekilde puntolanır. Puntolanan titanyum örgü daha sonra üzerindeki yağ gitsin diye asetonla muameler edilir ve %10' luk oksalik asit çözeltisi içine konan titanyum örgü çözelti kahverengi renk alana kadar en az 30 dakika kaynatılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oksalik asitte titanyum malzemenin kaynatılmasının sebebi titanyum örgünün üzerindeki kirli kalıntıların giderilmesidir. Soğuyan titanyum örgü daha sonra 3 tur 15 dakika ultrasonik banyoda tutulur. Kurutulan Ti örgüler tartıma alınır, sonuçlar kaydedilir (Şekil 3.1.). Ti örgüler kaplama için hazır duruma gelmiştir. Çizelge 3.1. de titanyum örgülerin dip kaplama yötemiyle hazırlanışı açıklanmaktadır.




a. Titanyum Örgü,
b. Titanyum örgünün oksalik asitekoyulması
c. Titanyum örgülerin oksalik asittekaynatılması
d. Oksalik asitte kaynatılan titanyum örgülerin 30 dakika sonraki hali
e. Titanyum örgülerin ultra saf su datemizlenmesi
f. Titanyum örgülerin ultrasonik banyoda temizlenmesi
g. Titanyum örgülerin kurutulması

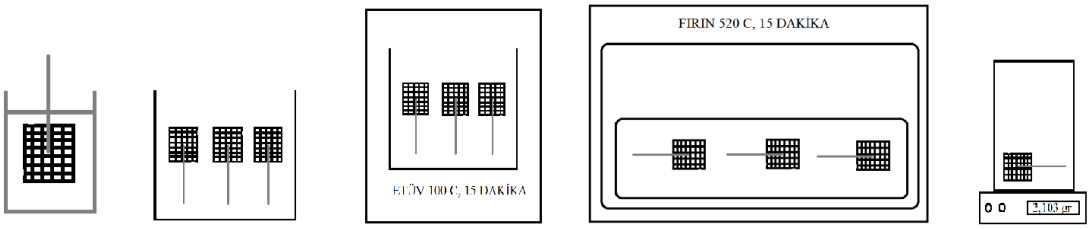
**Şekil 3.1.** Titanyum örgünün temizlenmesinin şematik görünümü

**Çizelge 3.2.**Dip kaplama yönteminin uygulanması

| |
|---|
| Titanyum örgüler asetonla ve saf su ile yıkanır. (Bu işlem 3 kere tekrar edilir.) |
| Titanyum örgüler %10'luk oksalik asit çözeltisine konur ve renk kahverengi olana kadar 1 saat boyunca ısıtılır. |
| Titanyum örgüler saf suyun içerisine konulur ve 3 kere 15 er dakika olmak üzere ultrasonik banyoda saf su ile yıkanır ve oda sıcaklığında 1 saat kurutulur. |
| Katalist Kaplaması: Dip kaplama yönteminde titanyum örgüler Sn: Sb: Ni ve Sn:Sb:Co içeren piroliz solüsyonuna daldırılır ve 2 dakika içerisinde tutulur. |
| Titanyum örgüler önce 105 °C ısıtılmış etüvde 15 dakika ve daha sonra 520 °C'ye ayarlanmış fırında 15 dakika muamele edilir. |
| Dip kaplama yönteminde etüv ve fırın işlemleri toplam 18 kere yapılır. Son kaplama işleminde anotlar fırında 75 dakika tutulur. |

### 3.2. Katalist Kaplaması

Sn:Sb:Ni ve Sn:Sb:Co içeren piroliz solüsyonu farklı molar oranlarda Hong Kong üniversitesinin reçetesine göre hazırlanmıştır. Örneğin 500:8:1 oranında Sn:Sb:Ni piroliz solüsyonu hazırlamak istiyorsak sırasıyla 35gr Sn, 0,365 gr Sb ve 0,0475 gr Ni tartarız. Kimyasallar balon jojelerde 100 ml etanol içerisinde ultrasonik banyoyla muamele edilerek çözülmüşlerdir. Çözülen solüsyon titanyum örgüler içerisine konulduğunda her yeri kaplanacak şekilde beher içerisine alınır ve 6,25 $m^2$ 'lik örgü elektrotlar dip kaplama yöntemiyle kaplanırlar. Elektrotlar daha sonra titanyum örgünün boşluklarında herhangi bir kabarcık kalmayacak şekilde kurutulur ve 100 ° C ısıtılmış etüve transfer edilirler. 15 dakika boyunca etüvde duran titanyum örgüler seramik tabaklar içerisinde daha önce 520 ° C ısıtılmış fırına yerleştirilirler ve 15 dakika boyunca fırında tutulurlar. Fırından çıkarılan titanyum örgüler soğutulur ve kaplama 16 kez tekrarlanır. Son kaplamada titanyum örgüler fırında 75 dakika ısıtılırlar. Şekil 3.2. de dip kaplama yönteminin şematik gösterimi yapılmıştır.




a. Titanyum örgü piroliz solüsyonuna daldırılır ve 2 dakika muamale edilir
b. Titanyum örgünü kurutulur
c. Titanyum örgülerin 15 dakika boyunca etüvde muamele görür.
d. Titanyum örgülerin 15 dakika boyunca fırında muamele görür.
e. Titanyum örgüler tartılır.

**Şekil 3.2.** Dip kaplama yönteminde uygulanan prosedürün şematik gösterimi

### 3.3. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücre olarak cam ateşe dayanıklı (pyrex) 2 yarım camdan oluşan hücre kullanılmıştır. İki yarım bölge kenarlarına silikon o halkalı conta ve arasına Nafyon konularak klipslerle tutturulmuştur (Şekil 3.3.). Her iki yarım hücrenin hacmi 100 $cm^3$'tür. Katolit ve anolit olarak perklorik asit ($HClO_4$) kullanılmıştır ve membran sayesinde ayrı bölgelerde tutulmuşlardır. Anolit ve katolit cam rezervuardan polietilen borularla (Portex 800/012/425/800 7.0 mm x 10.5 mm) pompalar yardımıyla sisteme

iletilmektedirler. Katot olarak 5 x 5 cm kesilmiş platinize titanyum örgü kullanılmaktadır. Anot ve katot arasındaki hücre voltajı güç kaynağından sağlanmaktadır. Bütün deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.



**Şekil 3.3.** Elektrokimyasal Ozon Üretiminde Kullanılan Hücre

### 3.4. Kullanılan ekipmanlar

Bu tezde yapılan çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı Extech (Şekil 3.4.) kullanılan pompalarda Heidolph'tan sağlanmıştır (Şekil 3.5.). Deneysel çalışmalarda kullanılan terazi, pH metre ve spektrofotometreler Şekil 3.6. ve Şekil 3.7. de gösterilmiştir.




**Şekil 3.4.** Deneysel çalışmalarda kullanılan doğru akım güç kaynağı




**Şekil 3.5.** Deneysel çalışmalarda kullanılan pompalar




**Şekil 3.6.** Deneysel çalışmalarda kullanılan terazi ve pH metre







-

**Şekil 3.7.** Deneysel çalışmalarda kullanılan spektrofotometreler

### 3.4. Akımsal verimlilik, enerji tüketimi, gaz faz ozon absorbansının hesaplanması

3.4.1. Akımsal Verimlilik

Ozon üretiminde akımsal verimliliğin hesaplanması anotta oluşan gaz faz ozonun UV absorbansının ölçülmesiyle bulunmaktadır (Onda ve ark 2005, Stucki ve ark. 1985).

Burada anahtar nokta ozon önce mutlaka hava veya azot gibi taşıyıcı bir gazla seyreltilmesidir. Saf ozonun absorbansı yaklaşık olarak akımsal verimlilikle aynıdır, örneğin %5 verim gaz hücresinde 1 cm yol uzunluğunda gaz absorbansı olarak 5 vermektedir, yani % 40 verimlilik 40 absorbans verir.

Böylelikle toplam akış oranında f $cm^3$/dak (anot gaz akışı + çözücü inceltici)

Absorbans $A = \varepsilon.c.l$

$C = A/ \varepsilon.l$ (3.1)

ε: sönümleme katsayısı= 3000 1/mol. dm. cm
c: konsantrasyon mol/ $dm^{-3}$
l: yol uzunluğu =1 cm
Buradan % akımsal verimlilik;

% Akımsal Verimlilik = $A.f.\ 6F/1000.\ \varepsilon.c.l.\ 60.I$ (3.2)

% Akımsal Verimlilik = 0,32 A f /I (3.3)

I: akım
F: Faraday Sabiti 96480 C/mol
f: akış oranı ($cm^3$/dak)

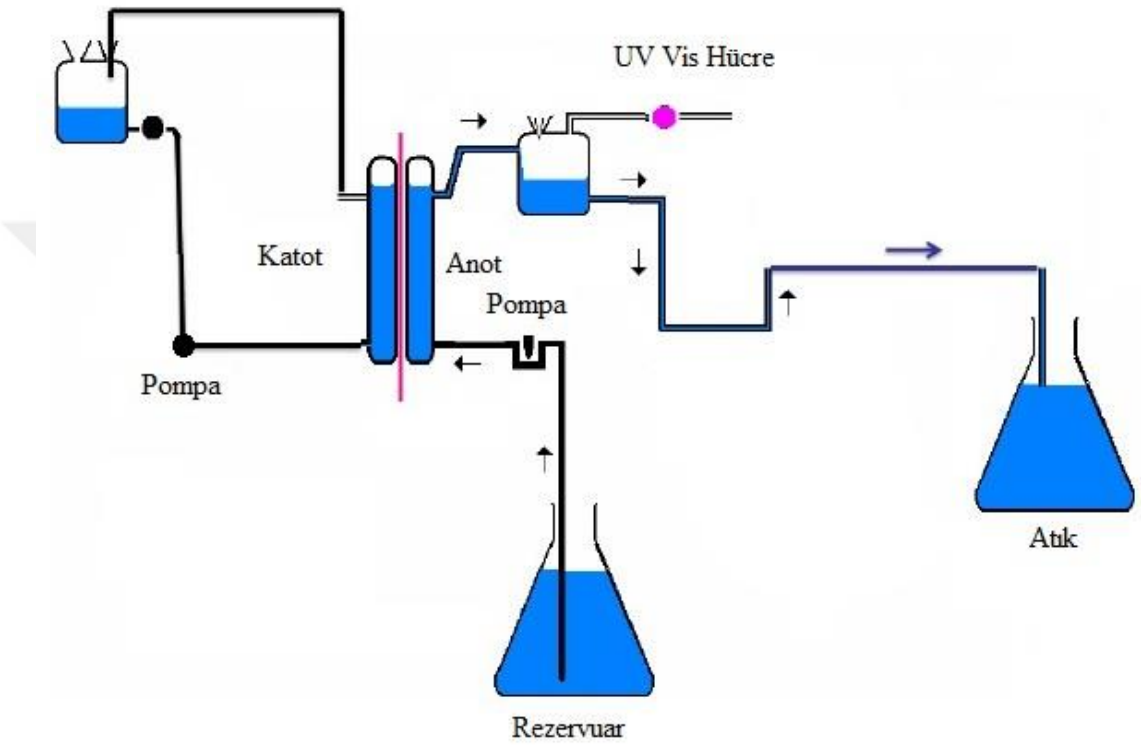
### 3.5. Elektrokimyasal Ozon Üretimi

Cam hücrede elektrokimyasal olarak ozon üretimi single pass akış moduyla yapılmaktadır. Kullanılan sistem Şekil 3.8. de gösterilmektedir.

Akış sisteminde anolit ve katolit cam rezervuardan pompalar yardımıyla sisteme verilmiştir. Anolit hücreye pyrex cam gaz separatörüne polietilen borularla 30 $cm^3$/dak'lık bir akışla pompalanmaktadır. Çözünmüş ozon 1 cm path way a sahip UV Vis hücre (Ocean Optics Software) ile izlenmektedir.

Elektokimyasal olarak ozon (single pass) akış modunda cam hücrelerde üretilmektedir. Bu süreçte 2,5 cm x 2,5 cm alana sahip anotlar kullanılmaktadır.

Seperatörden çıkan gazı seyreltmek için dikkatlice kontrol edilen bir oranda (20 $cm^3$/dak) azot gazı verilmektedir. Gaz faz ozon UV Vis hücre kullanılarak ölçülmektedir. Çıkan ozon gazı çeker ocağa verilmektedir.

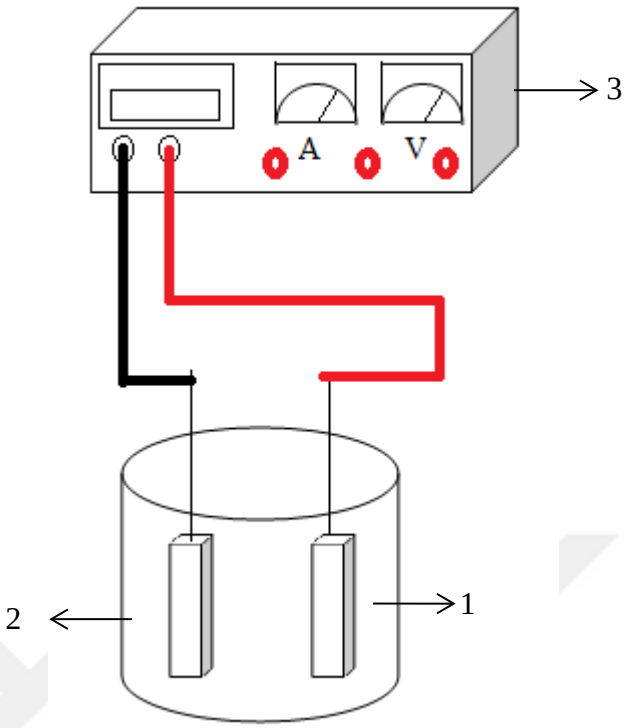



**Şekil 3.8.** Cam hücrede elektrokimyasal ozon üretimi

### 3.6. Elektrokimyasal Oksidasyonla Renk Giderimi

Elektrokimyasal renk giderimi çalışmaları 2.5 x 2.5 cm anot ve 5x5 cm platinize katot atıksuyun içerine direk daldırılarak yapılmıştır.

Bütün elektrokimyasal renk giderimi işlemleri sabit akımsal verimlilikte yapılmıştır. Çalışma esnasında hücre voltajı ve absorbans 0, 5, 10, 15, 30'uncu dakikalarda izlenmiştir. Şekil 3.9. elektrokimyasal renk giderimi için kullanılan düzeneği şematik olarak göstermektedir.




**Şekil 3.9.** Elektrokimyasal renk giderimi için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi: (1) katot, (2) anot, (3) güç kaynağı

Şekilden de görüleceği gibi anot ve katot atıksu dolu beherin içine direk daldırılarak arıtma yapılmıştır. Elektroliz sırasında alınan örnekler renk gideriminin izlenmesi için küvete alınmış ve spektrofotometreyle (Hach Lange DR 5000) absorbans değerleri ölçülmüştür.

Renk gideriminde optimum şartları bulabilmek için akımsal verimlilik, tuz konsantrasyonu, KOİ giderimi, fosfor giderimi pH'ın renk giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Koi giderimi ve pH ölçümünde analitik yöntemler kullanılmıştır. Bütün deneyler APHA (2012) Standart Metotlara göre yapılmıştır. pH ölçümleri (Cyberscan 10) pH metre ile yapılmıştır. KOİ ölçümleri ise kapalı refluks titrimetrik metodu kullanılarak yapılmıştır. Yapılan diğer deneylerin hepsi APHA Standart Metotlara göre yapılmıştır.

### 3.6.1. Akımsal verimliliğin etkisi

Akımsal verimlilik enerji tüketimini doğrudan etkilediğinden renk gideriminde kullanılan metodun maliyetini etkilemektedir. Bu etkiyi gözlemleyebilmek için 10

$mA/cm^2$, 25 $mA/cm^2$, 50 $mA/cm^2$, 75 $mA/cm^2$ ve 100 $mA/cm^2$ değerlerinde akımsal verimlilik uygulanmıştır.

### 3.6.2. pH'ın etkisi

Renk gideriminde 50 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik ve 1 g/L NaCl dozu uygulanarak farklı pH larda çalışmalar yapılmıştır. Sırasıyla pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 denenmiş ve optimum pH bulunmuştur.

### 3.6.3. Kirlilik Üzerinden Akımsal Verimlilik Hesabı

Optimum şartlarda atıksulardan KOİ ve renk giderimi çalışmaları belirli aralıklarla arıtma yapılan numuneden örnek alınarak yapılmıştır. Çeşitli atıksulara elektroliz yapılmış ve 5, 10, 15 ve 30'uncu dakikalarda alınan örneklerin renk giderimi ve KOİ değerleri ölçülmüştür.

Renk gideriminin akımsal verimliliği aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Akımsal Verimlilik} = (KOİ_0 - KOİ_t).F.V/\ 8.I.t \qquad (3.1)$$

$KOİ_0$: 0. Dakikadaki KOİ değeri

$KOİ_t$: Herhangi bir zamandaki KOİ değeri

F: Faraday Sabiti

V: Hacim

I: Akım

T: Zaman

## 3.7. Çalışmalarda Kullanılan Atıksuların Özellikleri ve Atıksuların Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında üç farklı atıksuyla çalışılmıştır. Çalışılan atıksular tekstil endüstrisinden, süt endüstrisinden ve zeytin endüstrisinden alınmıştır. Aşağıda çalışılan endüstrilerin kısaca özellikleri ve kullanılan atıksuların karakterizasyonları verilmiştir.

### 3.7.1. Tekstil endüstrisi atıksuyu

Tekstil başka bir deyişle dokumacılık çok eski bir üretim faaliyeti olup, örme dokuma ve diğer yöntemlerle kumaş, triko ve diğer tekstil ürünleri haline getirilmesi, baskı,

boya, terbiye apre gibi işlemlerinin uygulanmasını içerir (Tünay 1996, Çoban ve Kök 2005).

Boyama işlemi bu endüstride ürüne renk vermek için yapılır ve boyama işlemi görmüş atıksuların arıtılması ve karakterizasyonu boyama işleminde kullanılan boyaların kimyasal yapılarındaki farklılıklar, kullanılan prosesin değişiklik göstermesinden dolayı zordur (Kocaer ve Alkan 2002).

Bursa Organize Sanayi bölgesinde konumlanan boyama yapan bir tekstil fabrikasından alınan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 3.3. de verilmektedir.

**Çizelge 3.3.** Tekstil Endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

| **Parametre** | **Birim** | **(Birgül ve Solmaz 2006 ) Değeri** | **(Murathan 1999) Değeri** |
|---|---|---|---|
| pH | | 8,28 | 11,8 |
| İletkenlik | ms/cm | 3720 | - |
| KOİ | mg/L | 820 | 449 |
| Azot | mg/L | 12,6 | 14,10 |
| Fosfor | mg/L | 3,93 | 0,10 |

### 3.7.2. Süt endüstrisi atıksuyu

Süt endüstrisi diğer endüstriler gibi yüksek organik içeriğe sahiptir ve bu yüzden BOİ ve KOİ değerleri de aynı oranda yüksektir. Çevre kirliliği açısından sanayi sektörleri arasında çok geniş etkilere sahiptir (Kaplan Yonar 2006).

Süt endüstrisi genellikle kesikli çalışan sistemlerdir bu yüzden atıksularının debisi mevsimsel, günlük ve saatlik değişiklik gösterdiği için arıtma arıtma alternatifleri de karmaşık bir hal almaktadır (Ekdal 2000).

Durultma, ayırma ve pastörizasyon gibi birincil arıtma işlemleri süt endüstrisinde birçok tesiste yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemlerden sonra uygulanacak alternatifler daha önce de belirtildiği gibi tesisin özelliğine göre değişmektedir.

Bursa da konumlanmış ve kendi üretimini yapan bir süt endüstrisi fabrikasından alınan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 3.4. de verilmektedir.

**Çizelge 3.4.** Süt Endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

| **Parametre** | **Birim** | **(Ekdal 2000) Değeri** | **(Çiner ve Tüfekçi 1997) Değeri** |
|---|---|---|---|
| pH | | 4,78 | 7,2 |
| İletkenlik | ms/cm | 2,10 | - |
| KOİ | mg/L | 17960 | 4500 |
| Fosfor ($PO_4^{-3}$-P) | mg/L | 117 | 64 |
| Yağ-Gres | mg/L | 40 | 209 |
| AKM | mg/L | 90 | 820 |

# 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölüm iki ana başlık altında ele alınacaktır. Birinci kısım dip kaplama yöntemiyle kaplanan anotların asidik ortamda gösterdikleri verim. İkinci kısım ise bu anotların endüstriyel atıksulara uygulandığında gösterdikleri arıtma verimidir.

## 4.1. Asidik ortamda Sn:Sb:Ni ve Sn:Sb:Co kaplı anotları ile elektrokimyasal ozon üretimi

Son zamanlarda ozon üretiminde korono deşarj yöntemine alternatif olması nedeniyle elektrokimyasal ozon üretimi üzerine bir sürü çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Korona prosesiyle kıyaslandığında yapılan elektrokimyasal çalışmalarda enerji tüketiminin daha yüksek olduğu ama aynı zamanda ozon üretim kapasitesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu proseslerin sıcaklık, elektrot materyalinin doğası, elektrolitin özelliği vb. gibi bir sürü faktörden etkilendiği raporlanmıştır (Da Silva ve ark. 2003a). Bu yüzden de yüksek reaksiyon potansiyeline sahip elektrot materyallerinin kullanılması ozon oluşumunun oksijen oluşumunu yenmesi için gereklidir (Basiriparsa ve Abbasi 2012).

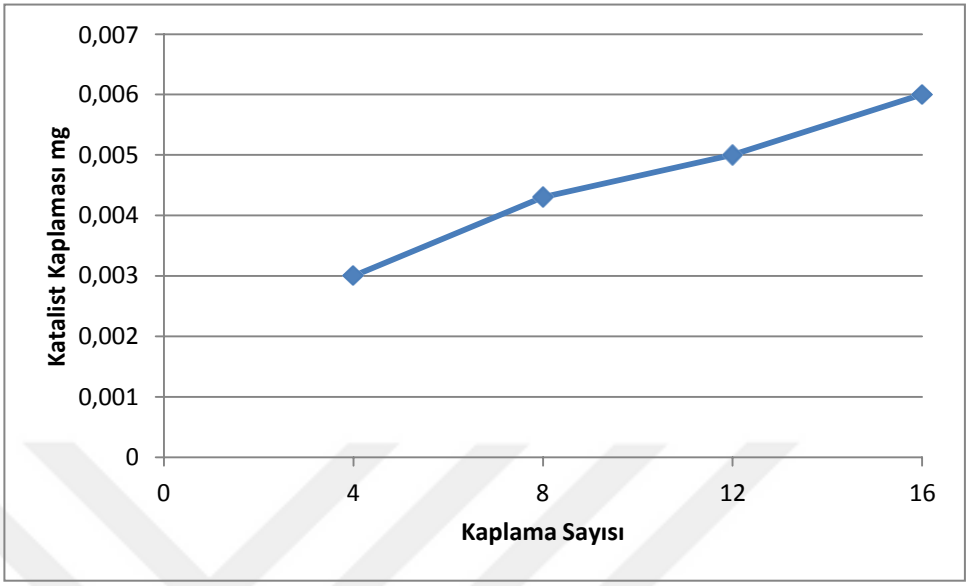
Günümüze kadar sadece iki anot materyalinin oda sıcaklığında ve F gibi pahalı anyon içermeyen solüsyonda ozon üretim kapasitesinde % 20'yi geçtiği görülmüştür. Bunlar BKE ve Sn:Sb:Ni anotlardır.

Sn:Sb:Ni içeren anotlar ilk defa Wang ve ark. (2005) tarafından çalışılmıştır. Elektrokimyasal hücre olarak UV-Vis küvette çalışan araştırmacılar düşük akımsal yoğunlukta (20 $mA/cm^2$), asit ortamda % 36'lık ozon üretim verimi elde etmişlerdir. 2009 yılında Christensen ve ark. (2009) 6,3 $cm^2$ Ti örgü üzeri Sn:Sb:Ni kaplı anotlarla 30-40 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik uygulayarak akımsal verimliliği % 50 civarlarına yükseltmişlerdir. 2012 yılında Basiriparsa ve Abbasi (2012) 6,3 $cm^2$ Ti örgü üzeri Sn:Sb:Ni kaplı anotla %53,7'lik akımsal verimlilik elde etmişler ancak akımsal yoğunluk hakkında herhangi bir data vermemişlerdir (Basiriparsa ve Abbasi 2012).

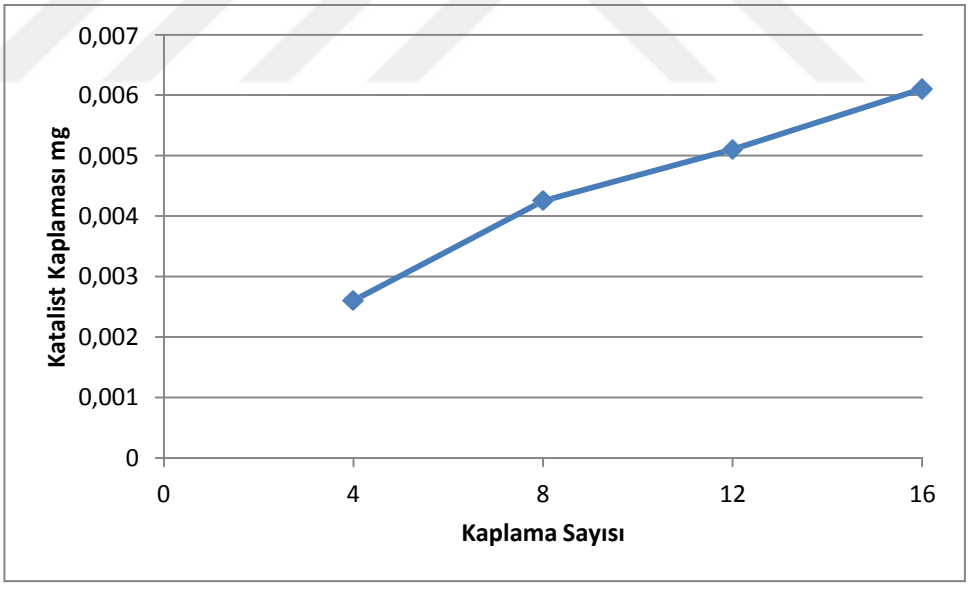
### 4.1.1. Nikel kaplı anotlar için katalist kaplamasının etkisi

Orjinal çalışmada Chan ve ark. Sn:Sb:Ni kaplamasının 500:8:1 oranında ve dip kaplama yöntemiyle yapmışlardır. Titanyum yükek oksijen oluşum poyansiyeline sahiptir ancak çok yüksek potansiyellerde bile ozon oluşumu görülmemiştir. Bu yüzden ozon üretimi kaplanan aktif maddelere bağlıdır. Yaptığımız çalışmada 500:8:1, 500:8:0,75 ve

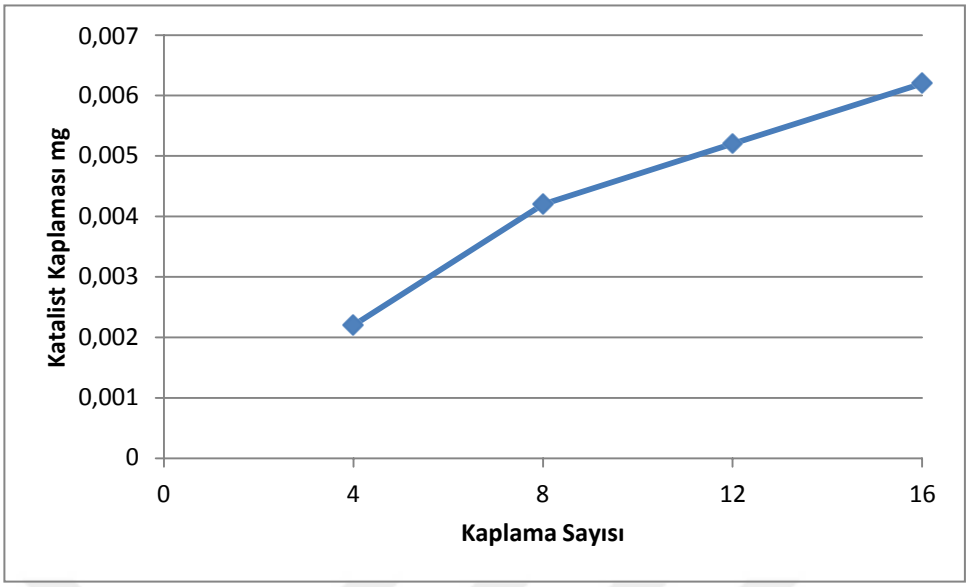
500:8:0,5 oranında kapladığımız Sn/Sb/Ni anotlar için kaplama sayısına karşılık katalist kaplaması incelendi.




**Şekil 4.1.** Sn/Sb/Ni (500:8:0,5) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi

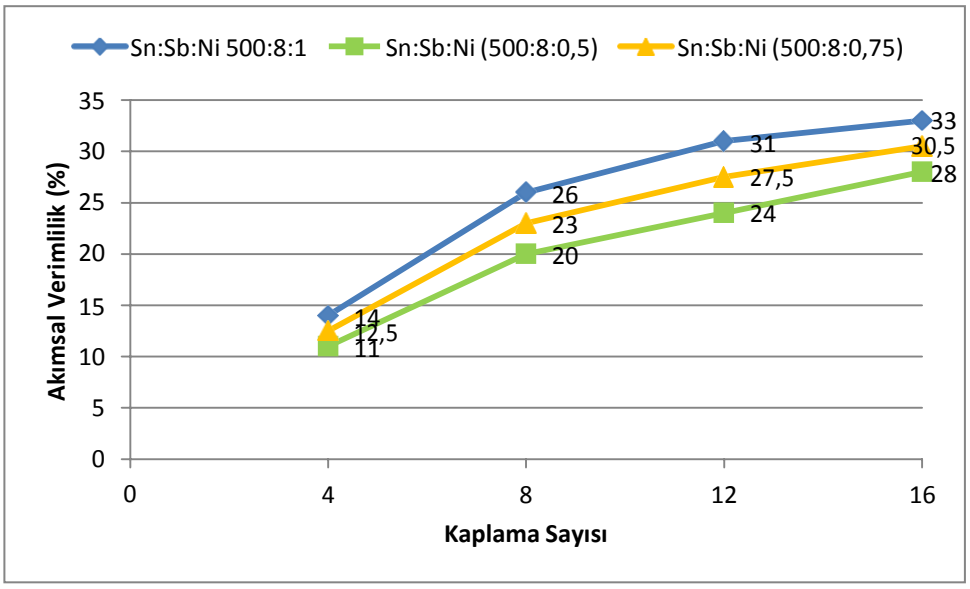



**Şekil 4.2.** Sn/Sb/Ni (500:8:0,75) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi




**Şekil 4.3.** Sn/Sb/Ni (500:8:1) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi

Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. kaplama sayısına karşılık katalist yükleme miktarlarını göstermektedir. Titanyum örgünün üzerine düzgün bir kaplamanın yapılıp yapılmadığını anlayabilmek için her bir karışım oranı için üç anot kullanılmıştır ve her veri bu üç anodun ortalamasını göstermektedir. Şekillere bakıldığında da görülebileceği gibi kaplama sayısıyla katalist yüklenmesi arasında lineer bir ilişki vardır.

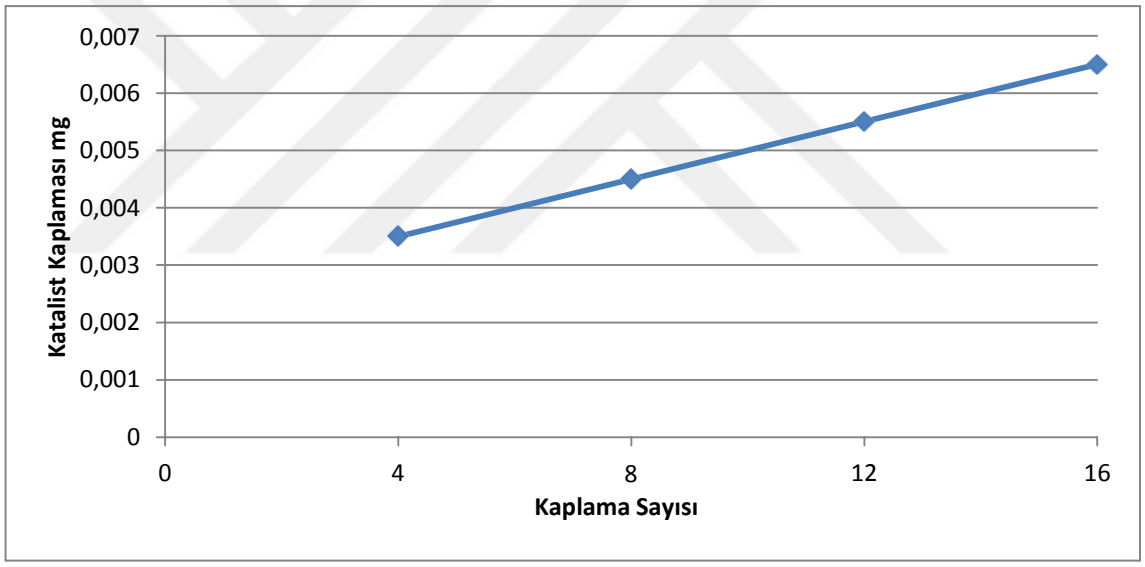



**Şekil 4.4.** Nikel kaplı anotlarda kaplama sayısının ozon üretiminde akımsal verimliliğe etkisi

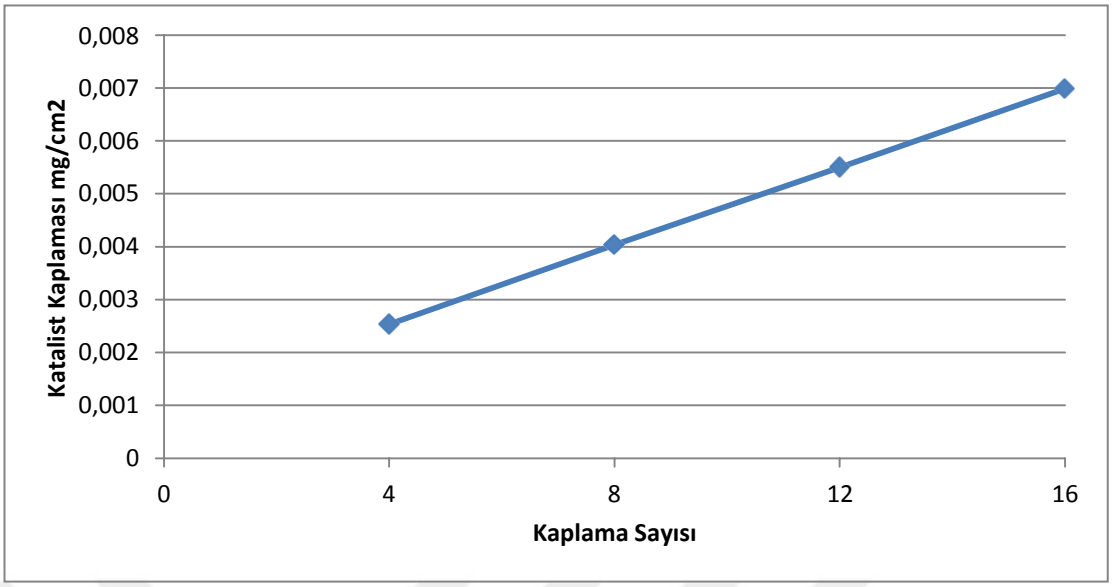
Kaplama sayısının ozonun akımsal verimliliğine etkisi 1M $HClO_4$ de elektroliz sırasında değerlendirilmiştir. İlk değerlendirmede nikel oranı arttığında akımsal verimliliğin arttığı yönündedir. Aynı zamanda kaplama sayısının da akımsal verimliliği arttırdığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.4.).

### 4.1.2. Kobalt kaplı anotlar için katalist kaplamasının etkisi

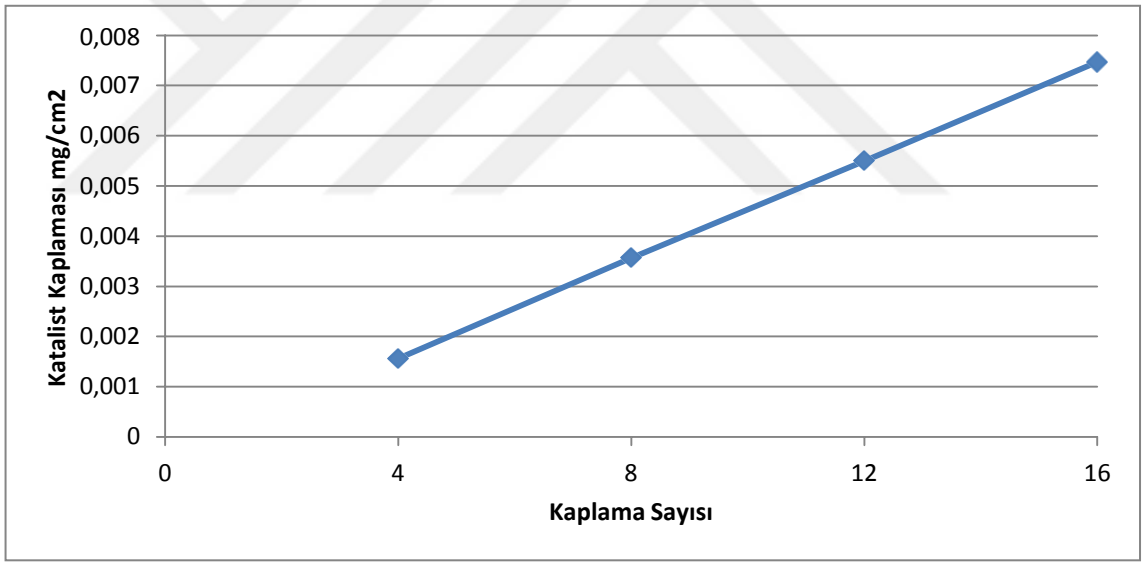
Şekil 4.5., Şekil 4.6. ve Şekil 4.7. kaplama sayısına karşılık katalist yükleme miktarlarını göstermektedir. Farklı oranlarda 4, 8, 12 ve 16 kere kaplanan anotların kaplama sayısı ve katalist yükleme oranları arasında Sn/Sb/Ni kaplı anotlarda olduğu gibi lineer bir ilişki vardır.




**Şekil 4.5.** Sn/Sb/Co (500:8:0,5) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi

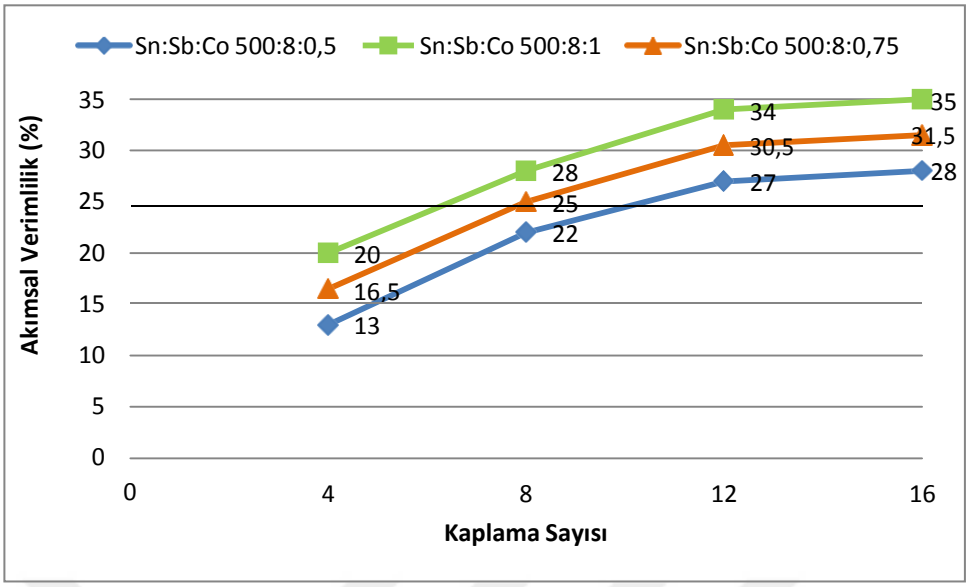



**Şekil 4.6.** Sn/Sb/Co (500:8:0,75) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi




**Şekil 4.7.** Sn/Sb/Co (500:8:1) kaplı anotlar için kaplama sayısının katalist yüklemesine karşı etkisi

Nikel kaplı anotlarla kıyasladığımız zaman kobalt kaplı anotların akımsal verimlilik açısından daha yüksek verimler verdiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.8.).




**Şekil 4.8.** Kobalt kaplı anotlarda kaplama sayısının ozon üretiminde akımsal verimliliğe etkisi

Kaplama sayısının ozonun akımsal verimliliğine etkisi 1M $HClO_4$ de elektroliz sırasında değerlendirilmiştir. İlk değerlendirmede kobalt oranı arttığında akımsal verimliliğin arttığı yönündedir. Aynı zamanda kaplama sayısının da akımsal verimliliği arttırdığı açıkça görülmektedir. Ancak 12 kaplamadan sonra akımsal verimliğin sabit yönde ilerlediği gözlemlenmiştir. Ki bu literatür tarafından da desteklenmektedir. Christensen ve ark. 2013 yılında yaptıkları çalışmada 8 kaplamadan sonra akımsal verimliliğin sabit yönde ilerlediğini ileri sürmüşlerdir.

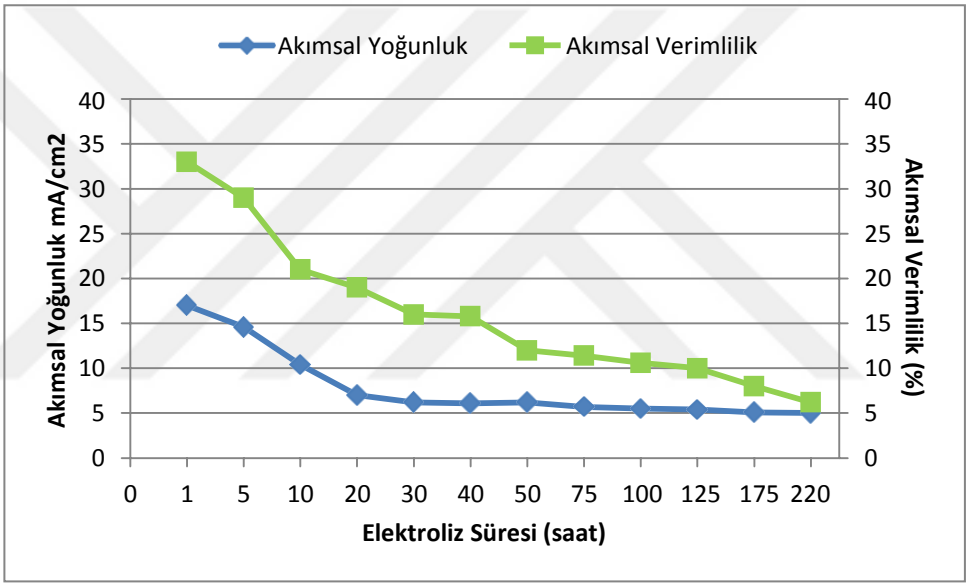
### 4.1.3. Nikel kaplı anotların servis ömrü (Durabilitesi)

Her ne kadar literatürde çok az sayıda çalışma olsada Sn/Sb/Ni kaplı anotlar için servis ömrü ile ilgili birkaç detaylı çalışma mevcuttur. Elektroliz süresinde nikelin varlığı anot potansiyelini hızlı bir şekilde 5 V nin üzerine çekmektedir. Lozano ve ark. (1997) Ti üzerine Sn/Sb/Ni kaplı anotların 40 $mA/cm^2$ ve 0,5 M $K_2SO_4$ içerisinde 760 saat servis ömrüne sahip olduğunu saptamışlardır. Lazano ve ark. (1997) yaptıkları başka bir çalışmada kaplama solüsyonuna çok küçük oranda Pt eklemenin 10 $mA/cm^2$ de anotların servis ömrünü 300 saate ve 0,5 M $Na_2SO_4$ solüsyonunda pH 6,9 da 50 $mA/cm^2$ de 990 saate çıkarmıştır (Wang 2006).

Bugüne kadar Sn/Sb/Ni anotların servis ömrüyle ilgili tek literatür çalışması Shekarchizade ve Amini tarafından 200 mA/cm$^2$ de 0,1 M $H_2SO_4$ içerisinde 600 dakika ve Basiriparsa ve ark. kaplama solüsonuna karbon nanotüp ekleyerek 0,1 M $HClO_4$ ve 53,5 mA/cm$^2$ de bu değeri 17 saate çıkarmışlardır.

Buradan kaplama solüsyonunda yapılan ufak değişikliklerin servis ömrünü çok etkilediği görülmüştür. Örneğin Nikelin oksitli formlarının akımsal verimliliği arttırdığı öne sürülmüştür.

Şekil 4.9. de Nikel kaplı anotlara oda sıcaklığında sabit voltaj altında (2,7 V) 1 M $HClO_4$ içerisinde 220 saat boyunca elektroliz uygulanmıştır.



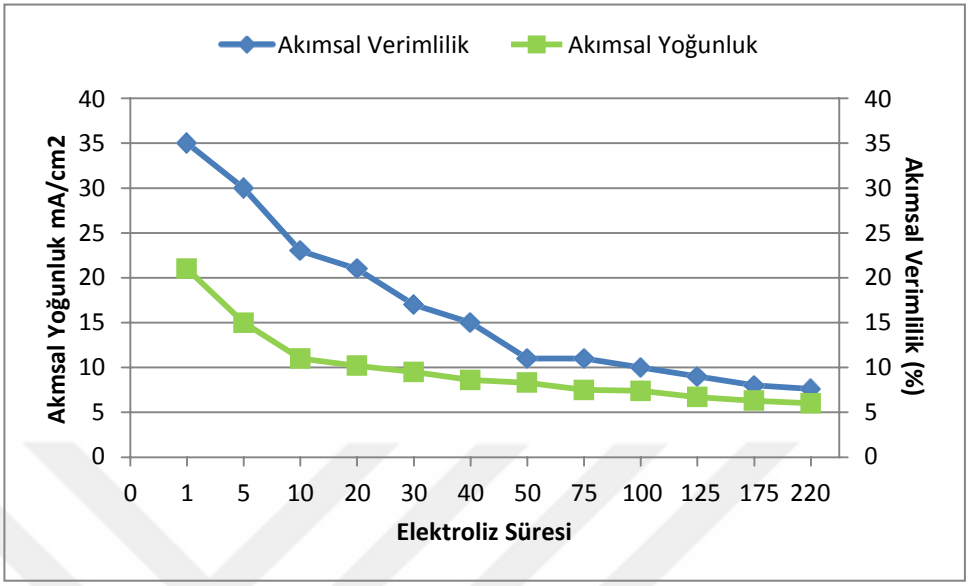

**Şekil 4.9.** Nikel kaplı anotlarda akımsal verimlilik ve akımsal yoğunluğun elektroliz süresine bağlı değişimi

Şekil 4.9.'dan da görüleceği gibi akımsal verimlilik ilk saatlerden itibaren hızlı bir düşüş göstermiştir. 50 saatten sonra akımsal verimlilik yavaş bir şekilde düşerek yaklaşık % 6 lık bir oranla durgun faza geçmiştir. Sabit voltajdaki akım da aynı trendi göstermiş ve başta ani bir düşüş göstermiştir. Ve 20 saatten sonra durağan faza geçiş yapmıştır.

### 4.1.4. Kobalt kaplı anotların servis ömrü (Durabilitesi)

Sn:Sb:Co anotların servis ömrü de Sn:Sb:Ni anotlarda olduğu gibi ilk saatlerden sonra hızlı bir düşüş göstermiştir. İlk saatlerde keskin düşüş gösteren akımsal verimlilik 50

saatten sonra durağan faza geçmiştir. Akımsal yoğunluksa 20 saatten sonra durağan faza geçmiş ve yine ilk saatlerde ani bir düşüş göstermiştir (Şekil 4.10).




**Şekil 4.10.** Kobalt kaplı anotlarda akımsal verimlilik ve akımsal yoğunluğun elektroliz süresine bağlı değişimi

### 4.1.5. Sabit voltaj ve sabit akımın karşılaştırılması

Hücre voltajının etkisini kavrayabilmek için öncelikle suyun elektrokimyasal oksidasyonuyla oksijen oluşumu incelemek gerekir.

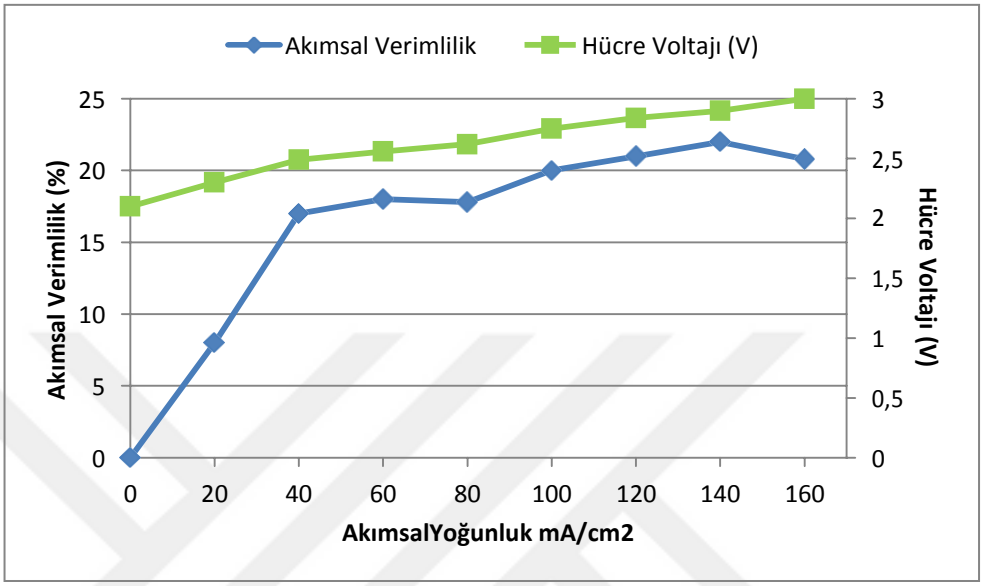
$$2\,H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2 \qquad (4.1)$$

Eşitlik 4.1. ' deki reaksiyonun oluşabilmesi için 1,23 V' luk bir potansiyele ihtiyaç vardır. Oksijen oluşum reaksiyonu termodinamik olarak ozon oluşum reaksiyonundan daha avantajlıdır. Çünkü ozon oluşumu 1,51 V'luk bir potansiyele ihtiyaç vardır.

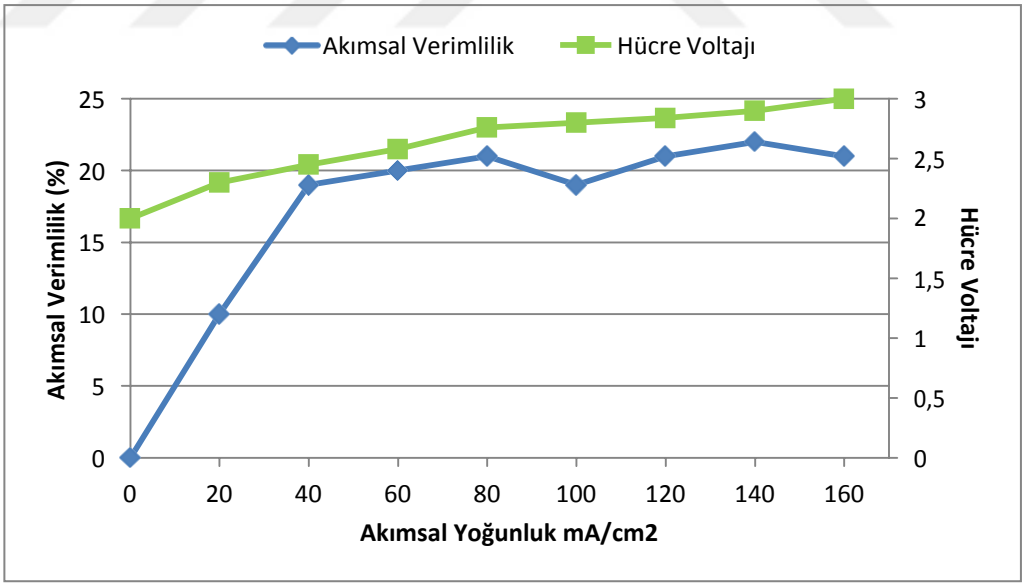
$$3\,H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + O_3 \qquad (4.2)$$

Anoda kaplanan kalay oksit materyalinin rolü oksijen oluşum reaksiyonunun kinetiğini baskılamak ve ozon üretim reaksiyonunun aktivasyonunu arttırmaktır. Eşitlik (4.1.) ve (4.2.) genel reaksiyonu vermektedir. Detaylı mekanizma oksijen ve hidroksil radikali, adsorblanmış oksijen ve diğer iyonlar gibi öncü ve ortada meydana gelen basamaklar içerebilmektedir. Ozon konsantrasyonunun 2 V un altında düşüş göstermesi reaksiyonların kinetiklerine voltajın spesifik etkisi olarak açıklanabilir.

Wang ve ark. yaptıkları çalışmada 2 V un akımsal verimlilik açısından en iyi verimi verdiği ancak akımsal yoğunluğun uygulanan voltaj arttıkça arttığı sonucuna varmışlardır. Akımsal verimlilikteki bu düşüşün oksijen oluşumundan ya da ozonun bozunmasından kaynaklanabilmiş olacağını açıklamışlardır.

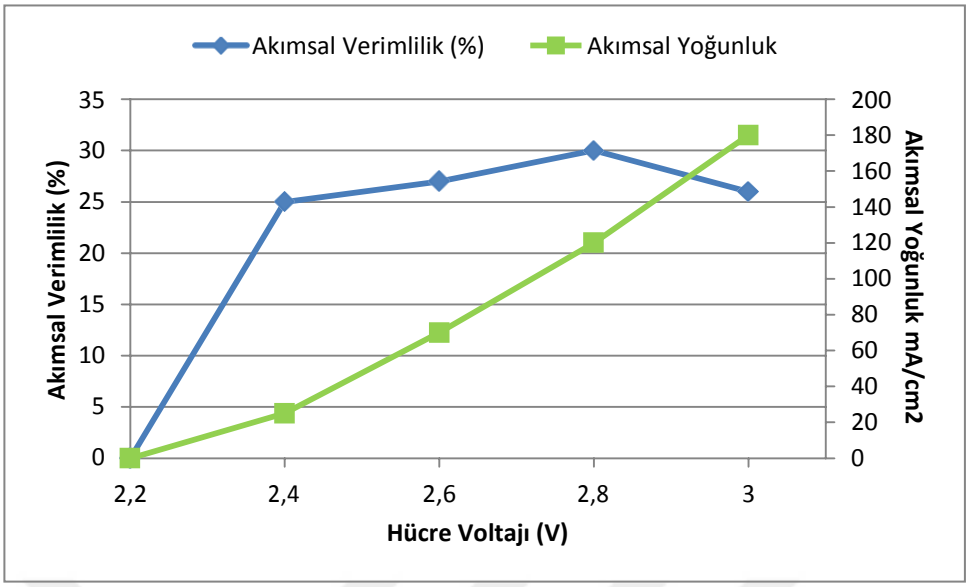



(a)

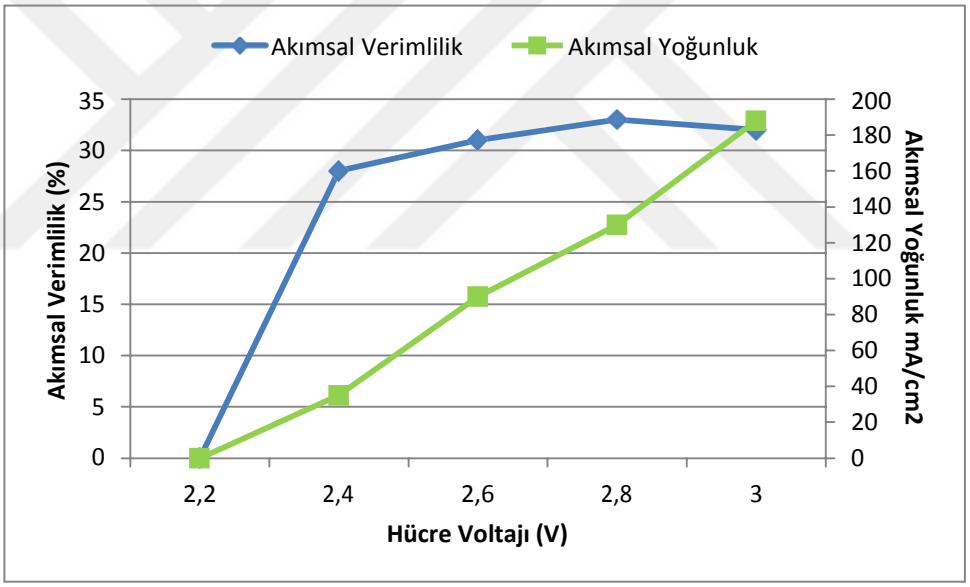



(b)

**Şekil 4.11.** Akımsal yoğunluğun akımsal verimlilik ve hücre voltajına etkisi (a) Sn:Sb:Ni anotlar için (b) Sn:Sb:Co anotlar için




(a)




(b)

**Şekil 4.12.** Hücre voltajının akımsal verimlilik ve akımsal yoğunluğa etkisi (a) Sn:Sb:Ni anotlar için (b) Sn:Sb:Co anotlar için

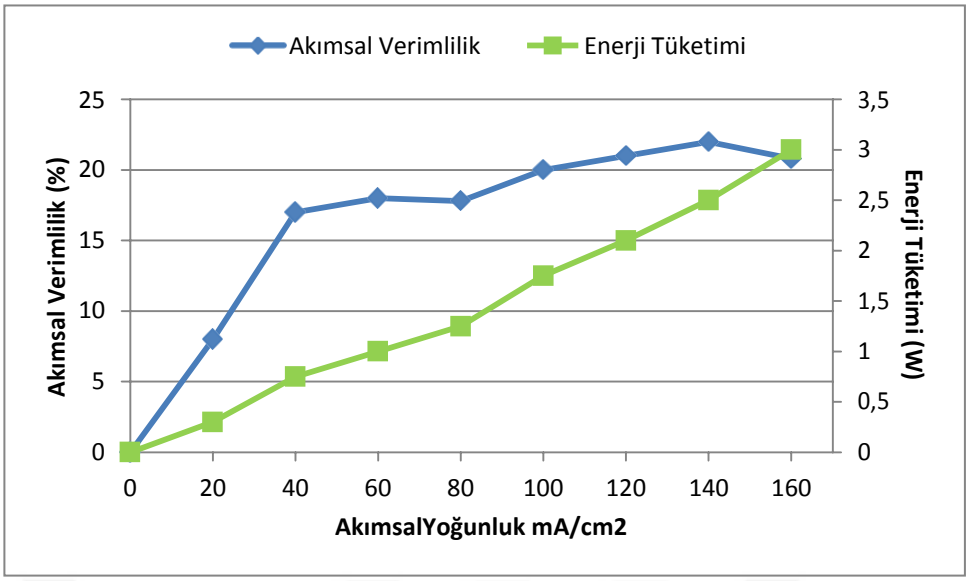
Şekil 4.11. ve Şekil 4.12 de Sn:Sb:Ni ve Sn:Sb:Co anotlar için akımsal yoğunluk ve hücre voltajının akımsal verimliliğe etkisini göstermektedir. Burada 500:8:1 oranında kaplanan nikel ve kobalt anotlar kullanılmıştır ve her bir hücre voltajı için akımsal verimlilik, her bir akımsal verimlilik değeri için de hücre voltajı gözlemlenmiştir. Hem

Sn:Sb:Ni kaplı anotlar hem de Sn:Sb:Co kaplı anotlar incelendiğinde hücre voltajı arttığında akımsal verimliliğin arttığı gözlemlenmiştir. 2,4 V tan sonra artış daha az olmuştur ve 2,8 V tan sonra akımsal verimlilikte bir düşüş gözlemlenmiştir. Akımsal yoğunluk ise lineer doğrultuda artışına devam etmiştir.

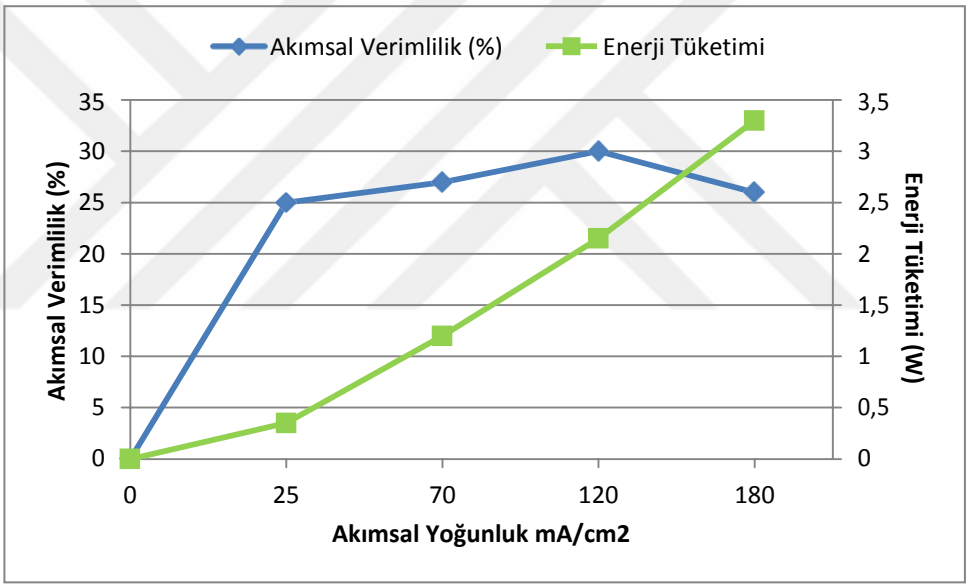
Sabit akımsal yoğunluk değerleri verildiğinde her iki anot konfigürasyonu için 40 mA/ $cm^2$ lik akımsal yoğunluluğa kadar hızlı bir artış gözlemlenmiş ancak daha sonra artış hızı düşmüştür. Hücre voltajı lineer bir artış göstermiştir.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 den açıkça anlaşılacağı gibi hem sabit voltajda hem de sabit akımsal yoğunlukta akımsal verimlilik artış göstermektedir. Bu artış sabit akımsal verimlilik uygulandığında 10 mA ile 60 mA arasında gerçekleşmektedir. Ayrıca en yüksek akımsal verimliliğe sabit hücre voltajında erişilmiştir.$PbO_2$ anotlar limitli akımsal yoğunluğa kadar yüksek akımsal verimlilikler vermiştir (Da Silva ve ark.2010). Awad ve Saleh (2010) akımsal yoğunluğun artması ile akımsal verimliliğin arttığını gözlemlemişlerdir. BKE elektrotlarda da akımsal verimliliğin akımsal yoğunluktan bağımsız oluştuğu gözlemlenmiştir (Arihara ev ark. 2007). Ancak literatürde $TiO_2$, $TaO_x$ ve Pt gibi anotlar kullanılarak akımsal yoğunluk arttıkça akımsal verimliliğin arttığı yönünde çalışmalar da mevcuttur (Kitsuka ve ark. 2009).

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 açıkça göstermektedir ki sabit voltaj uygulandığında veya sabit akımsal verimlilik uygulandığında da enerji tüketimindeki varyasyon artış göstermektedir.

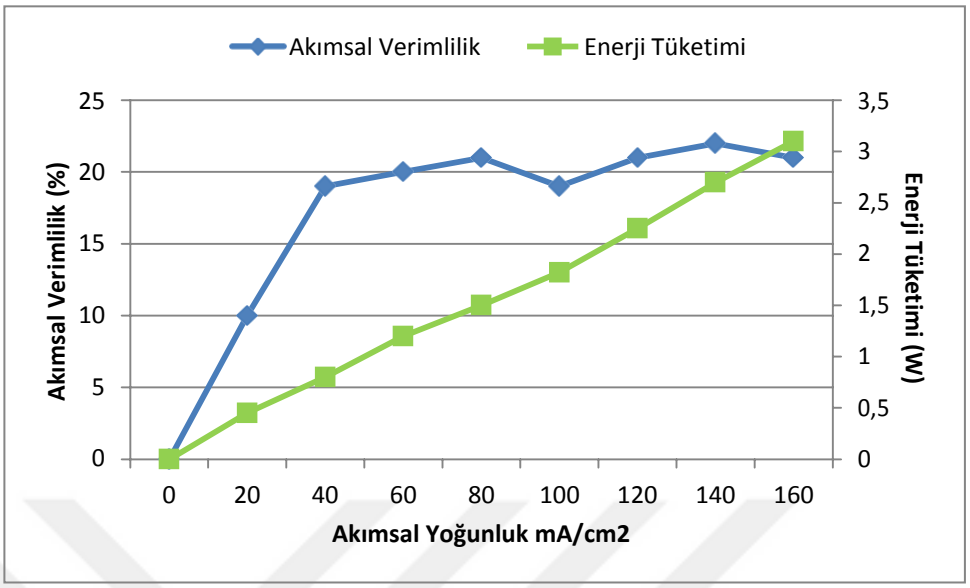



(a)

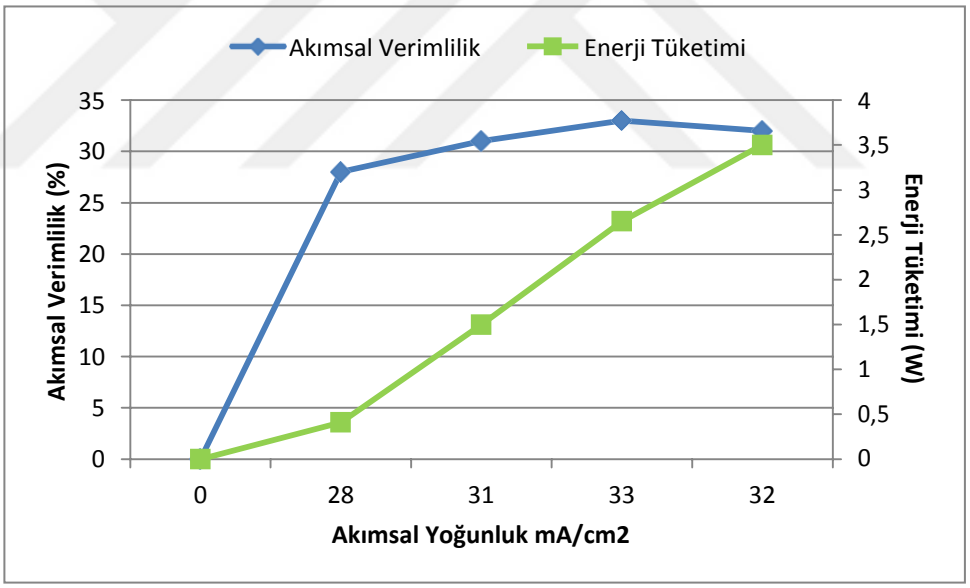



(b)

**Şekil 4.13.** Sn:Sb:Ni anotlar için akımsal verimlilik ve enerji tüketiminin karşılaştırılması (a) Sabit Akımsal Yoğunlukta (b) Sabit Voltajda




(a)




(b)

**Şekil 4.14.** Sn:Sb:Co anotlar için akımsal verimlilik ve enerji tüketiminin karşılaştırılması (a) Sabit Akımsal Yoğunlukta (b) Sabit Voltajda

### 4.2. Sn:Sb:Ni ve Sn: Sb:Co Kaplı Anotların Endüstriyel Atıksulara Uygulanması

Deneysel çalışmalarda iki farklı sektörden alınan atıksular kullanılmış olup, kullanılan atıksuların hepsi Bursa'daki Organize sanayi bölgesinde konumlanan çeşitli fabrikalardan kompozit numune olarak alınmıştır. Bu atıksular tekstil ve süt endüstrisi atıksularıdır.

Atıksular toplandıktan hemen sonra atıksuyun bozulmaması için deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sektörlerden alınan atıksuların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyonlar belirlenirken uygulanan deneyler Standart Metot'lara göre yapılmıştır.

Atıksuların karakterizasyonları sırasıyla aşağıda tablolarda gösterilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için)

| **Parametre** | **Birim** | **Değer** |
|---|---|---|
| pH | - | 7,20±0,5 |
| İletkenlik | mS/cm | 2,25 |
| Renk | abs | 149 |
| KOİ | mg/L | 2800±20 |
| Toplam Fosfor | mg/L | 28,7±1,5 |
| Toplam Azot | mg/L | 146±8 |

**Çizelge 4.2.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)

| **Parametre** | **Birim** | **Değer** |
|---|---|---|
| pH | - | 6,60±0,3 |
| İletkenlik | mS/cm | 7,29 |
| Renk | abs | 149 |
| KOİ | mg/L | 2800±20 |
| Toplam Fosfor | mg/L | 27±1 |
| Toplam Azot | mg/L | 160±2 |

**Çizelge 4.3.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için)

| Parametre | Birim | Değer |
|---|---|---|
| pH | - | 7,5±0,1 |
| İletkenlik | mS/cm | 2,29 |
| KOİ | mg/L | 17600±50 |
| Toplam Fosfor | mg/L | 46,8±2 |
| Toplam Azot | mg/L | 140±8 |

**Çizelge 4.4.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)

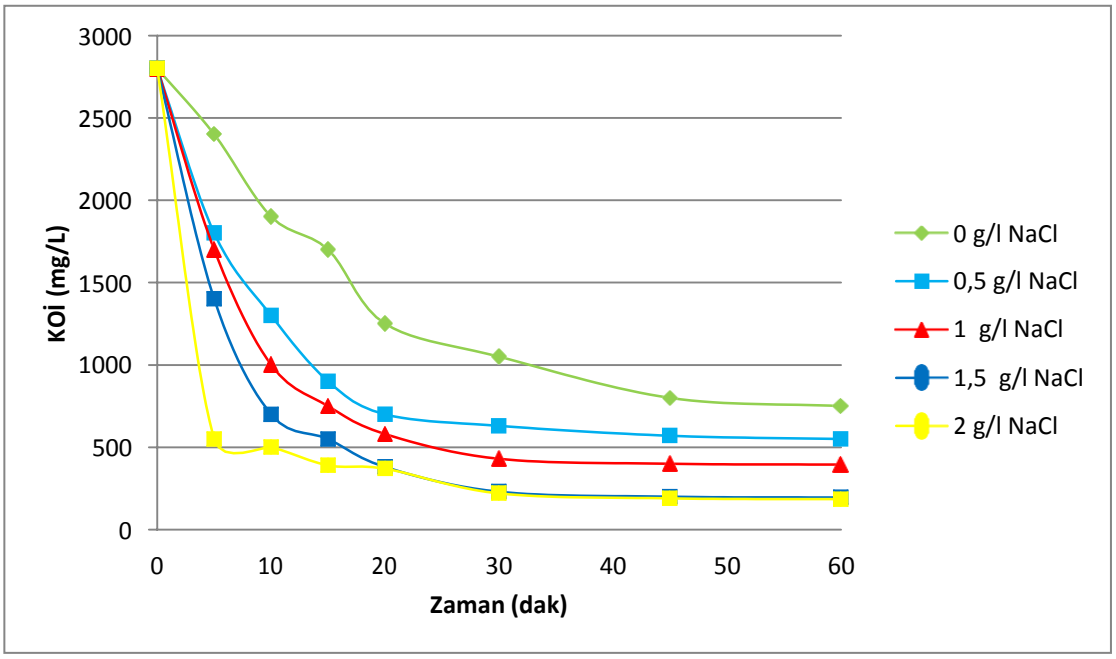
| Parametre | Birim | Değer |
|---|---|---|
| pH | - | 4,7±0,5 |
| İletkenlik | mS/cm | 2,10 |
| KOİ | mg/L | 17920±50 |
| Toplam Fosfor | mg/L | 117±3 |
| Toplam Azot | mg/L | 90±5 |

### 4.2.1. Sn:Sb:Ni kaplı anotla tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması

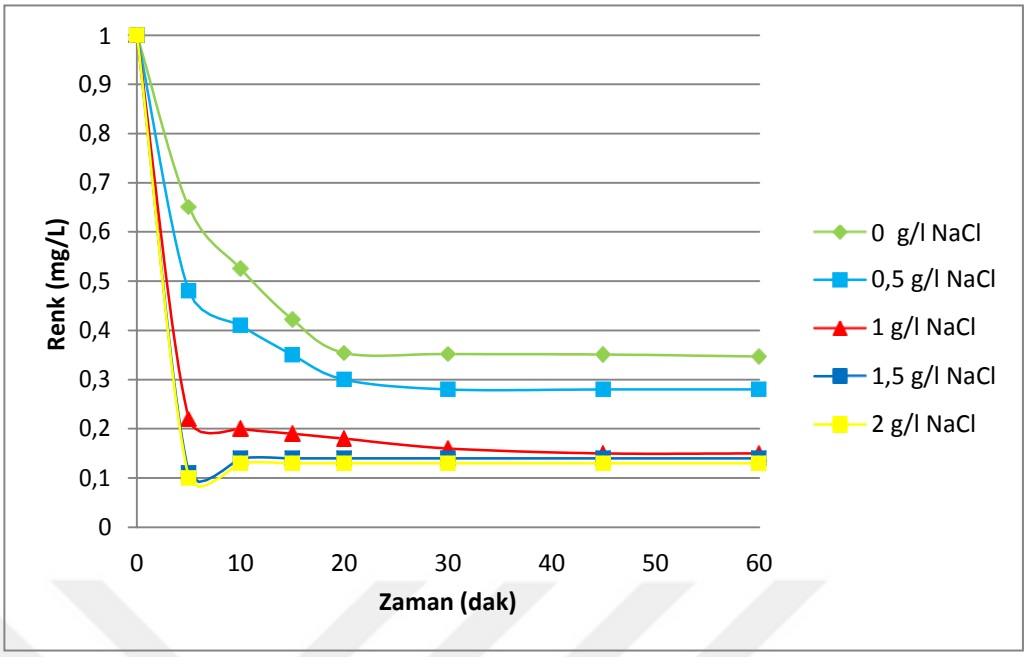
Deneylerde kullanılan atıksu Bursa Organize Sanayi Bölgesinde konumlanan bir tekstil endüstrisi fabrikasının boyahanesinden alınmıştır. Atıksuya yapılan deneysel çalışmalarda kontrol parametresi olarak renk giderimi ve KOİ giderimi baz alınmıştır. Atıksuya uygulanan elektrokimyasal proses sonucunda sodyum klorür konsantrasyonunun, pH'ın ve uygulanan akımsal yoğunluğun KOİ ve renk giderimine etkisi araştırılmıştır ve giderim verimleri ortaya konulmuştur.

#### 4.2.1.1. Sodyum klorür konsantrasyonunun etkisi

KOİ ve renk gideriminde Sodyum Klorürün (NaCl) etkisi sırasıyla 0,5 g/L – 2 g/L aralığında sabit akım (50 mA/cm$^2$) ve pH (pH=7.2) uygulanarak test edilmiştir. Tuz içeriği iletkenliği arttırdığından dolayı elektrokimyasal proseslerde çok önemli bir rol oynamaktadır (Basiriparsa ve ark. 2014, Pillai ve Gupta 2016). Tekstil atıksuları boya proseslerinde yüksek miktarlarda (40-100 g/L) tuz konsantrasyonlarına sahiptirler (Carliell ve ark., 1998). Fabrikalarda yıkama ve temizleme aşamalarında su eklenmesiyle tuz konsantrasyonu düşürülmektedir. Fakat boyama ve bitirme proseslerinde tekstil atıksuları elekrokimyasal prosesler için hala yüksek miktarlarda tuz konsantrasyonlarına sahiptirler. Sn-Sb Ni anotları çok bilinen ve yüksek ozon üretim kapasitesine sahip anotlardır (Christensen ve ark. 2013). Fakat tuzluluğun yüksek olması aynı zamanda başka bir önemli oksidant olan klor gazı ve hipoklorik asit oluşumuna neden olmaktadır (Pillai ve Gupta 2016). Ayrıca tuzun eklenmesi işletme maliyeti açısından ve çevresel kirlilik problemi yaratmaktadır. Bu nedenlerden dolayı tekstil atıksuları elektrokimyasal prosesler için çok uygundurlar. Şekil 4.15. ve Şekil 4.16. de tuzun renk ve KOİ giderimine etkisi gösterilmektedir.




**Şekil 4.15.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi (I=50mA/cm$^2$, pH= 7.2)




**Şekil 4.16.** NaCl konsantrasyonunun renk giderimine etkisi (I=50mA/cm$^2$, pH= 7.2)

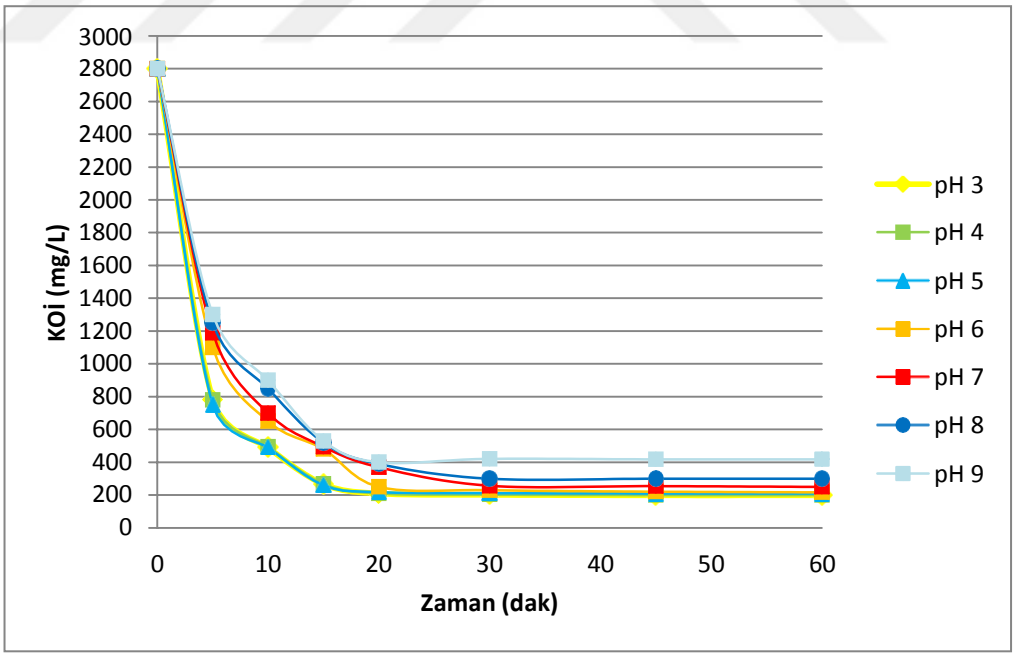
Sabit pH değerlerinde tuzluluğun arttırılması önemli derecede KOİ giderimine katkı sağlamıştır. Gösterilen sonuçlar herhangi bir ön arıtma işlemi uygulanmadan alınan sonuçlardır ve tuz eklenmeyen örneklerden tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Deşarj limitlerine ulaşmak için diğer arıtma yöntemleri de kullanılabilir ancak yazarlar sadece elektrokimyasal proses uygulayarak deşarj limitlerini yakalamak istemişlerdir.

1g/L NaCl eklenmesi KOİ gideriminde %86 ve renk gideriminde % 90'lık bir verim elde edilmesini sağlamıştır. Bu giderim verimleri Türkiyedeki deşarj kriterleri için fazlasıyla kabul edilebilir seviyededir. Daha fazla tuz eklenmesi KOİ ve renk giderimini çok fazla etkilememiştir ayrıca tuz içeriğinin artması elektrokimyasal sistemlerde voltajı da düşürmektedir. Fakat eklenen tuz atıksular alıcı ortamlara deşarj edildiğinde gelecekte çevresel problem oluşturacaktır. Bu nedenlerden dolayı 1g/L NaCl eklenmesi test edilen atıksular için optimum olarak seçilmiştir.

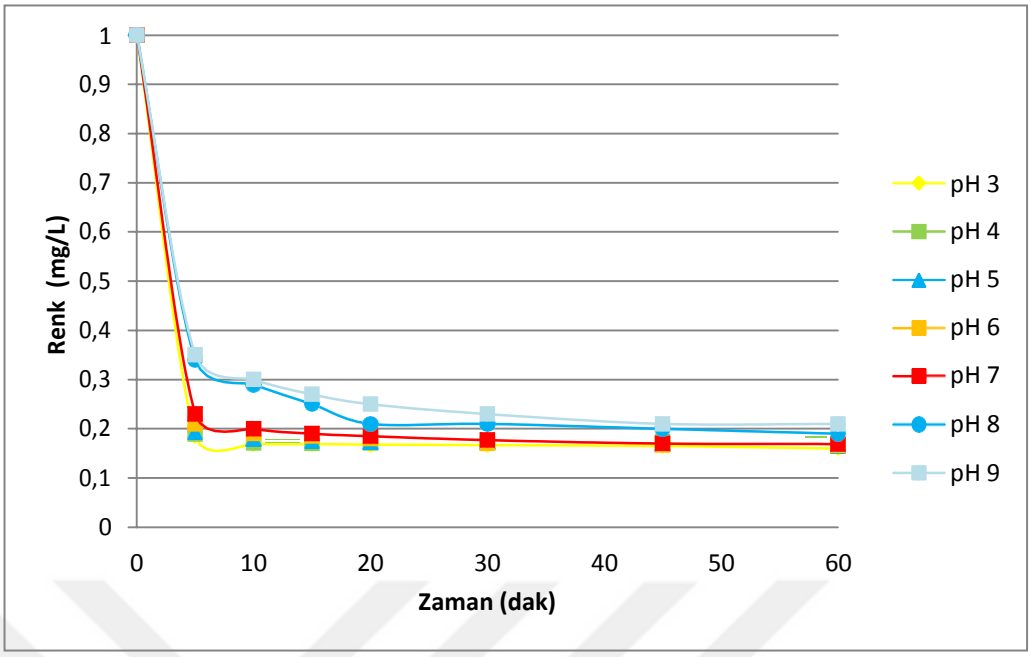
#### 4.2.1.2. pH etkisi

Elektrokimyasal oksidasyon proseslerinde pH önemli bir role sahiptir. pH'ın etkisi pH 3-9 aralığından sabit akımsal verimlilik (50 mA/cm$^2$) ve tuz konsantrasyonunda (1 g/L NaCl) test edilmiştir. Asidik aralıkta KOİ ve renk giderimi bazik aralığa göre daha yüksek verim vermiştir çünkü Sn-Sb-Ni anotlar asidik aralıkta kararlıdırlar ve bu

aralıkta anot yüzeyinde başka bir oksitleyici olan klor gazı oluşmaktadır. Klor gazı da hipoklorit asit oluşturur. Bunun yanı sıra bu şartlar altında KOİ ve renk giderimi anot yüzeyinde oluşan hidroksil radikali ve katot yüzeyinde oluşan hidrojen peroksit tarafından baskın hale gelecektir. Fakat gerçek atıksu için en etkin ve baskın okside edici maddeyi tahmin etmek olanak dahilinde değildir. 3, 4, 5 ve 6 pH' larda KOİ giderim verimleri ve renk giderim verimleri birbirine çok yakın değerler vermiştir. Fakat nötral pH değerleri asidik pH değerlerine göre daha % 3 kadar daha düşük bir giderim verimi sağlamışlardır. Bu değerler literatür tarafından da desteklenmektedir (Khezrianjoo ve Revanasidappa 2016). Asidik ve bazik pH aralıkları teorik olarak organiklerin arıtılmasını desteklemektedir. Asidik şartlarda anot yüzeyinde oluşan hidroksil radikal yakalayıcılar ($HCO_3^-$ ve $CO_3^-$) elimine edilebilirler ve organiklerin giderimi artabilir. Alkali şartlarda klor gazı ve hipoklorit iyon oluşumuna paralel olarak organiklerin giderimi sağlanabilir (Li ve ark. 2001, Deng ve Englehardt 2007). Asidik pH değerleri nispeten daha iyi KOİ ve renk giderimi sağlamış olsalar da (Şekil 4.17., Şekil 4.18.) işletme maliyetine ekstra bir yük getirmemek için 7,2 nötral pH optimum pH olarak seçilmiştir.




**Şekil 4.17.** pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (I=50mA/cm$^2$, NaCl kons.=1 g/L)

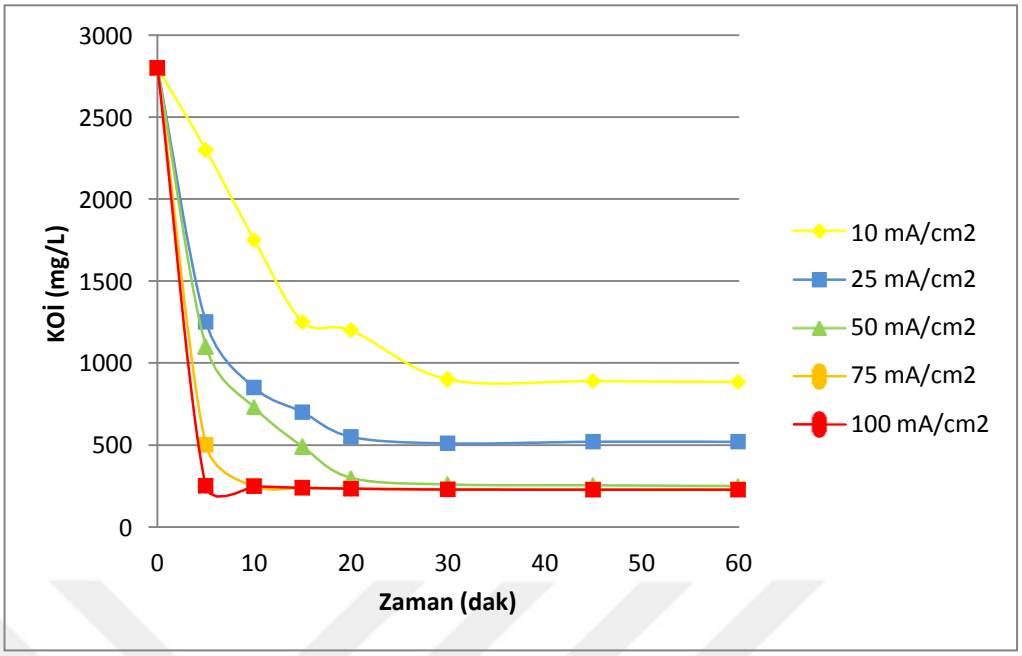



**Şekil 4.18.** pH'ın renk giderimi üzerine etkisi (I=50mA/cm$^2$, NaCl kons.=1 g/L)

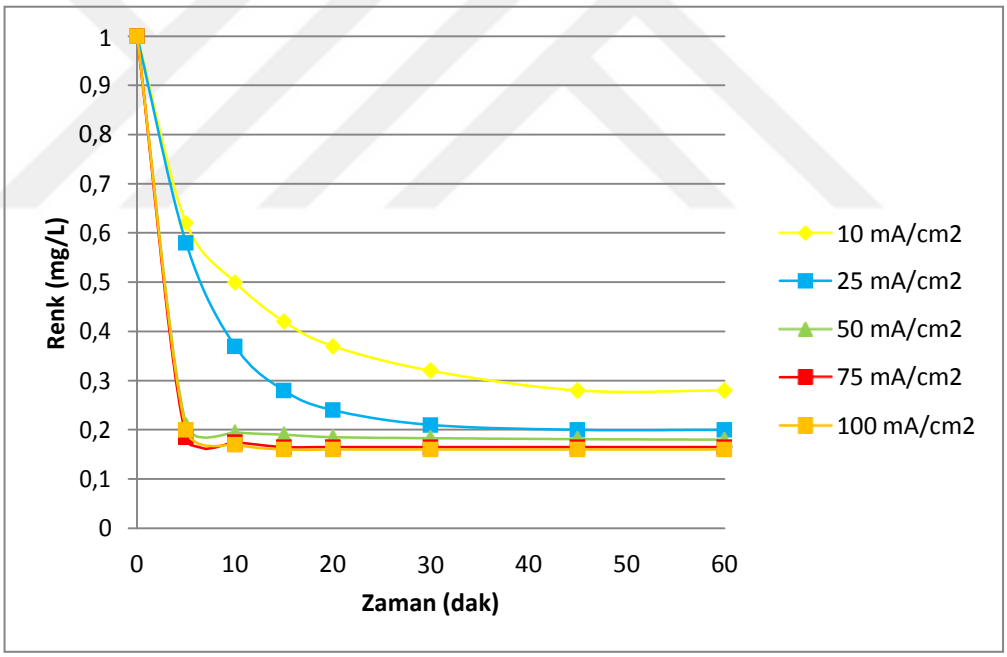
Şekil 4.17 ve 4.18 de görüleceği gibi tekstil atıksuyuna pH' ın etkisi tespit edilememiştir. Asidik ve nötral pH değerleri bazik şartlara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Kısaca gerçek tekstil atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtılmasında pH' ın etkisi literatürde limitli ve çok açıkça belirtilmemiştir.

### 4.2.1.3. Akımsal verimliliğin etkisi

Reaksiyon oranının kontrolü için elektrokimyasal proseslerde akımsal verimlilik başka önemli bir parametredir (Deng ve Englehardt 2007). Akımsal verimliliğin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisini tespit etmek için atıksu örneklerine (pH=7,2 ve 1 g/L NaCl) 10-100 mA/cm$^2$ aralığında akımsal verimlilik uygulanmıştır. Akımsal verimlilik arttıkça KOİ ve renk giderimi de artmaktadır. Bu olayın gerçekleşmesinin temel sebebinin yüksek akımsal verimlilikte aktif okside edici maddelerin üretiminin artması gösterilebilir. Şekil 4.19 ve 4.20. akımsal verimliliğin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisini göstermektedir.




**Şekil 4.19.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi (pH=7,2, NaCl kons.=1 g/L)




**Şekil 4.20.** Akımsal verimliliğin renk giderimine etkisi (pH=7,2, NaCl kons.=1 g/L)

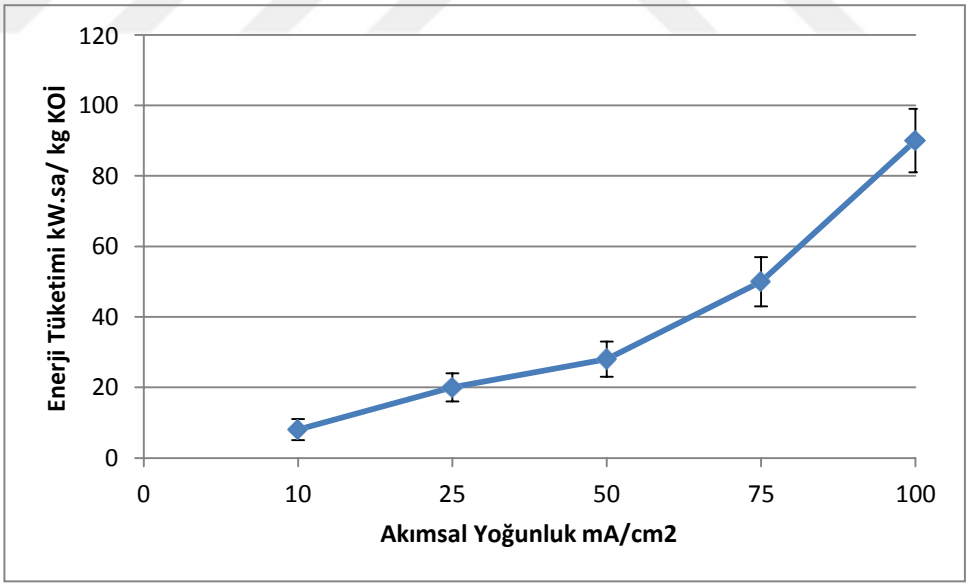
Şekil 4.19 ve 4.20 ye göre düşük akımsal verimlilikler KOİ ve renk giderim verimlerini düşürmektedir. 10 ve 25 mA/cm$^2$ uygulanan akımsal verimlilikler KOİ gideriminde deşarj limitlerine ulaşamamaktadır. Ancak, 50 mA/cm$^2$ ve üzerinde uygulanan akımsal verimlilik değerleri gerekli limitleri sağlamaktadır. 50 mA/cm$^2$ üzerinde uygulanan akımsal verimlilik değerleri hidrolik bekleme süresini 10 dakikanın altına

düşürmektedir ancak aynı zamanda enerji tüketimini arttırmaktadır. Doğru seçimi yapabilmek adına enerji tüketim verimleri hesaplanmıştır ve bunlar Şekil 4.21.' de gösterilmektedir. Sonuç olarak enerji tüketim verimleri de hesaplandığında 50 mA/cm$^2$ akımsal verimlilik uygulamasının en doğru seçenek olduğu ortaya konmuştur.

**Çizelge 4.5.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için)

| **Parametre** | **Birim** | **Giriş Değeri** | **Çıkış Değeri** | **% Giderim** |
|---|---|---|---|---|
| pH | - | 7,20±0,5 | 7,20±0,5 | - |
| İletkenlik | mS/cm | 2,25 | 21,6 | - |
| KOİ | mg/L | 2800±20 | 250±5 | %91 |
| Fosfor | mg/L | 28,7±1,5 | 14±0,8 | %50 |
| Azot | mg/L | 146±8 | 12±0,2 | %91 |

Çizelge 4.5.'de arıtma sonrası atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir.



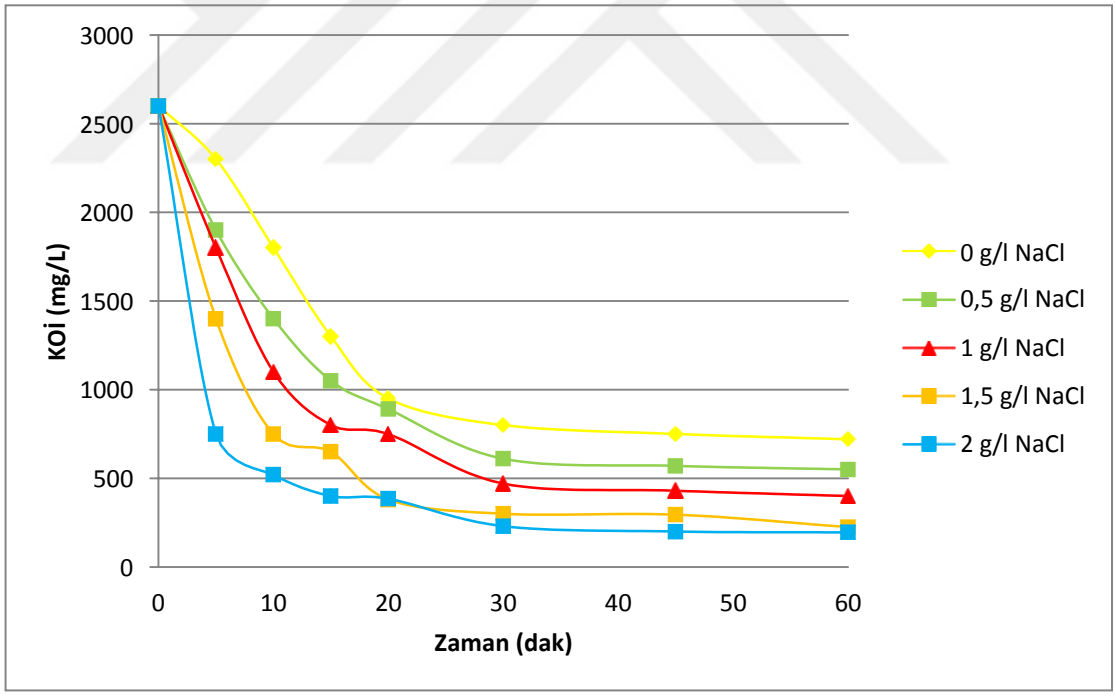

**Şekil 4.21.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri

### 4.2.2. Sn:Sb:Co kaplı anotla tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması

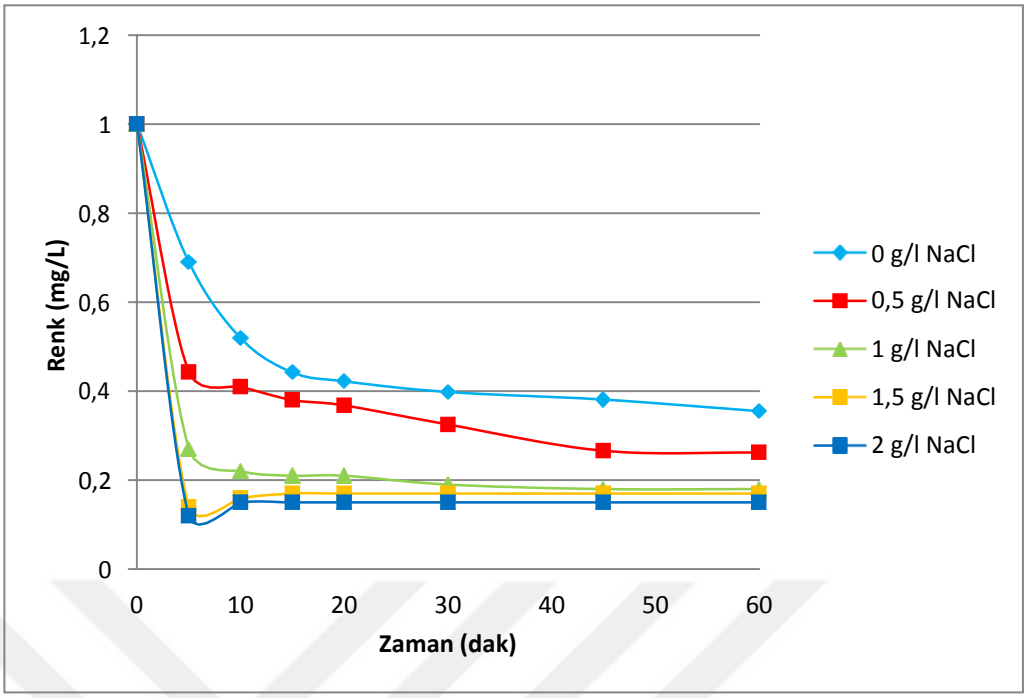
Bursa Organize Sanayi Bölgesinde konumlanan bir tekstil endüstrisi fabrikasının boyahanesinden alınan atıksuya yapılan deneysel çalışmalarda kontrol parametresi olarak renk giderimi ve KOİ giderimi baz alınmıştır. Atıksuya uygulanan elektrokimyasal proses sonucunda sodyum klorür konsantrasyonunun, pH'ın ve uygulanan akımsal yoğunluğun KOİ ve renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Bu kısımda kullanılan anot nikel yerine kobalt ile kaplanmıştır.

#### 4.2.2.1. Sodyum klorür konsantrasyonunun etkisi

KOİ ve renk gideriminde NaCl etkisi nikel kaplı anoda uygulandığı gibi sırasıyla 0,5 g/L – 2 g/L aralığında sabit akım (50 mA/cm$^2$) ve pH (pH=7.2) değerlerinde test edilmiştir. Şekil 4.22. ve Şekil 4.23. da tuzun renk ve KOİ giderimine etkisi sırasıyla gösterilmektedir.




**Şekil 4.22.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi (I=50mA/cm$^2$, pH= 6,6)




**Şekil 4.23.** NaCl konsantrasyonunun renk giderimine etkisi (I=50mA/cm$^2$, pH= 6,6)

Nikel kaplı anotla yapılan çalışmalarda da bahsettiğimiz gibi tuzluluğun arttırılması önemli derecede KOİ giderimine katkı sağlamıştır. Atıksuya herhangi bir ön arıtma işlemi uygulanmamış olup çıkan sonuçlar tuz eklenmeyen örneklerle kıyaslandığında tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

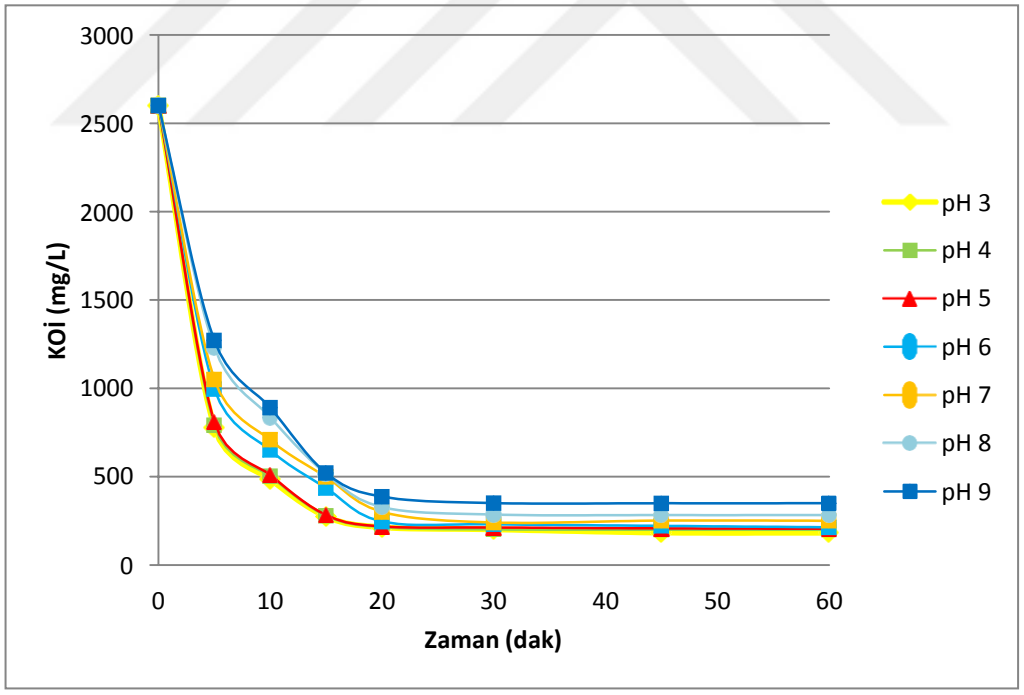
1g/L NaCl eklenmesi KOİ gideriminde %84 ve renk gideriminde % 88'lik bir verim elde edilmesini sağlamıştır. Bu giderim verimleri Türkiyedeki deşarj kriterleri için fazlasıyla kabul edilebilir seviyededir. Daha fazla tuz eklenmesi KOİ ve renk giderimini çok fazla etkilememiştir ancak bir miktar artış sağlamıştır. Ayrıca tuz içeriğinin artması elektrokimyasal sistemlerde voltajı düşürmekte aynı zamanda çevresel problemler de yaratabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı 1g/L NaCl eklenmesi test edilen atıksular için optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.2.2.2. pH etkisi

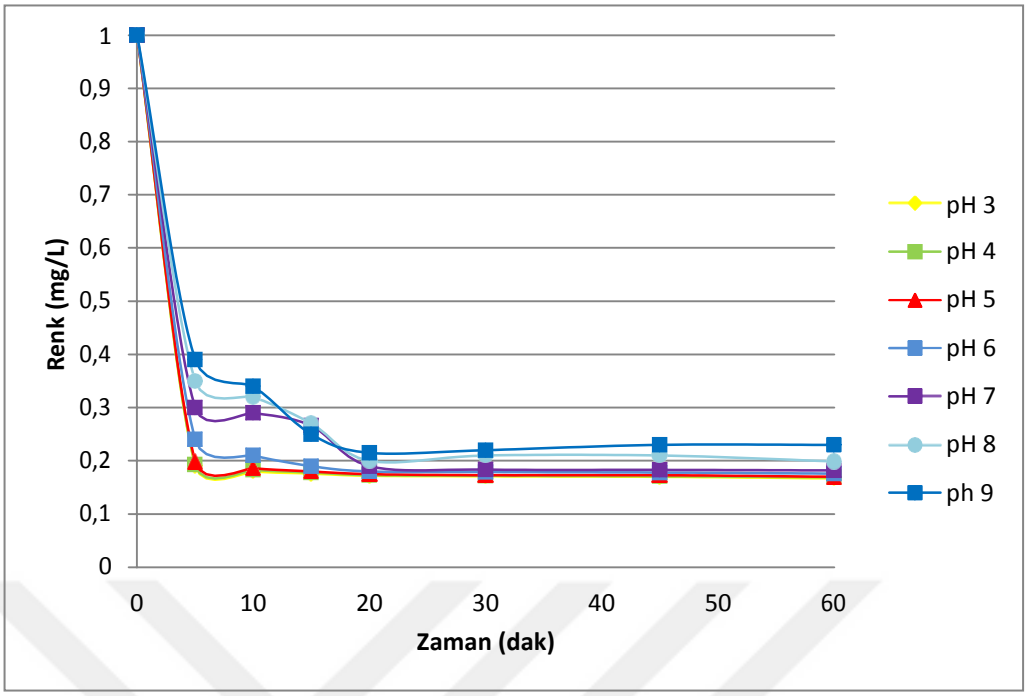
Farklı anot materyallerinin değişik tiplerde organik maddelere uygulanması ve bu maddelerin parçalanmasında pH'ın etkisiyle ilgili bir sürü rapor yayınlanmıştır (Lin ve ark. 2013, Borras ve ark. 2010, Yoshihara ve Murugananthan 2009, Samet ve ark. 2006).pH'ın etkisi pH 3-9 aralığından sabit akımsal verimlilik (50 mA/cm$^2$) ve tuz

konsantrasyonunda (1 g/L NaCl) test edilmiştir. Atıksuyun başlangıç pH'ı 6,6'dır. Daha önce yaptığımız çalışmadaki gibi asidik aralıkta KOİ ve renk giderimi bazik aralığa göre daha yüksek verim vermiştir. Bu da Sn:Sb:Co anotların da asidik aralıkta kararlı olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmada 3, 4, 5 ve 6 pH' larda KOİ giderim verimleri ve renk giderim verimleri birbirine çok yakın değerler vermiştir. Fakat bazik pH değerleri asidik pH değerlerine göre daha % 2-3 kadar daha düşük bir giderim verimi sağlamışlardır. Xu ve ark. 2016 yaptıkları çalışmada pH'ın AR 73 giderimi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığını, başlangıçta pH ın 8,03 değerinde iken elektrokimyasal oksidasyon sonucunda bir anda düşmüştür. 3 saat uygulama sonundaysa pH kendiliğinden 5, 12 ye yükselmiştir. Buradan da pH ayarının çok etkili ve gerekli olmadığı sonucuna varmışlardır.

Asidik pH değerleri nispeten daha iyi KOİ ve renk giderimi sağlamış olsalar da (Şekil 4.24., Şekil 4.25.) işletme maliyetine ekstra bir yük getirmemek için 7 nötral pH optimum pH olarak seçilmiştir.




**Şekil 4.24.** pH'ın KOİ giderimi üzerine etkisi (I=50mA/cm$^2$, NaCl kons.=1 g/L)

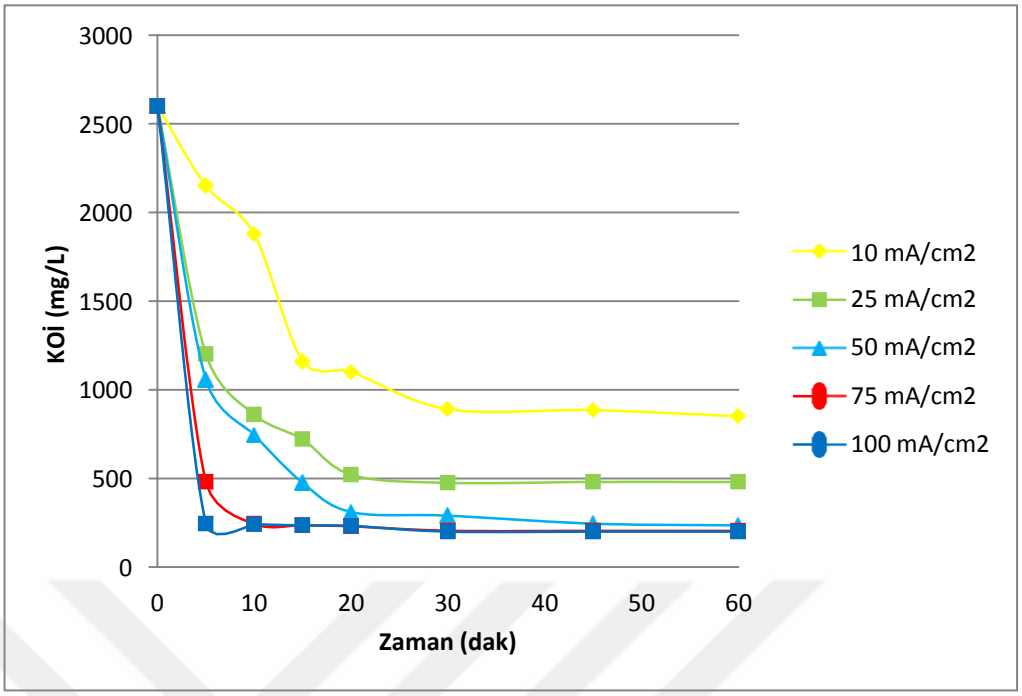



**Şekil 4.25.** pH'ın renk giderimi üzerine etkisi (I=50mA/cm$^2$, NaCl kons.=1 g/L)

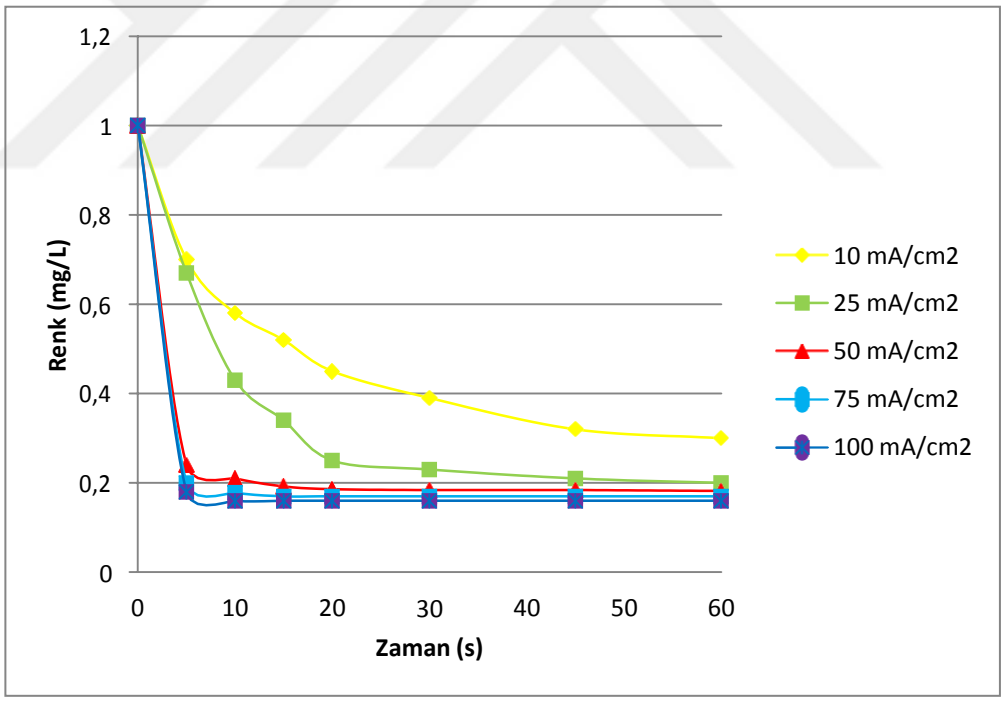
Şekil 4.24. ve 4.25. den de görüleceği gibi tekstil atıksuyuna pH' ın etkisi tespit edilememiştir. Asidik ve nötral pH değerleri bazik şartlara göre daha iyi sonuçlar vermiştir ancak daha önce de belirttiğimiz gibi gerçek tekstil atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtılmasında pH' ın etkisi literatürde limitli ve çok açıkça belirtilmemiştir.

#### 4.2.2.3. Akımsal verimliliğin etkisi

Akımsal verimliliğin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisini tespit etmek için atıksu örneklerine (pH=7 ve 1 g/L NaCl) 10-100 mA/cm$^2$ aralığında akımsal verimlilik uygulanmıştır. Akımsal verimlilik arttıkça KOİ ve renk giderimi de artmaktadır. Bu olayın gerçekleşmesinin temel sebebinin yüksek akımsal verimlilikte aktif okside edici maddelerin üretiminin artması gösterilebilir (Xu ve ark. 2016). Şekil 4.26 ve 4.27. akımsal verimliliğin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisini göstermektedir.




**Şekil 4.26.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi (pH=7, NaCl kons.=1 g/L)



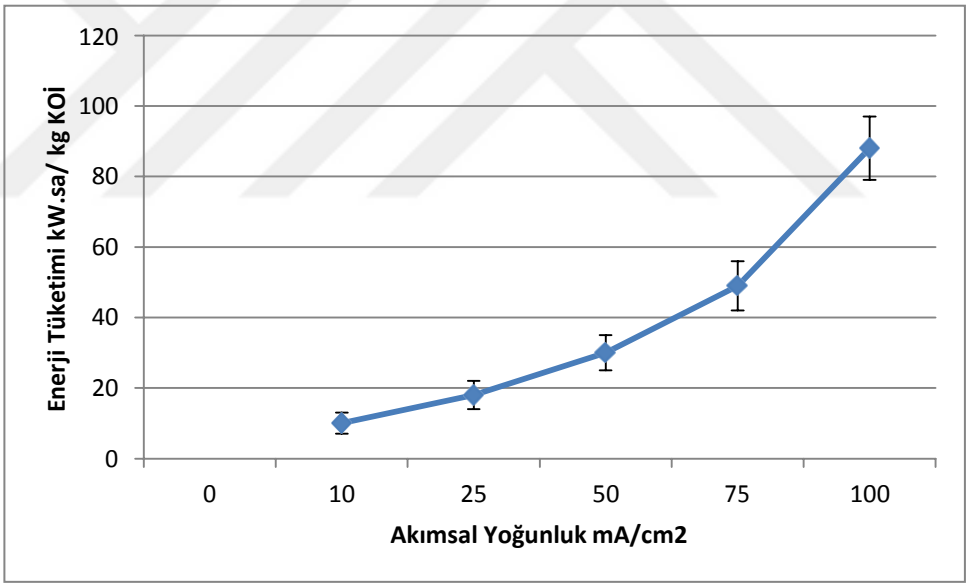

**Şekil 4.27.** Akımsal verimliliğin renk giderimine etkisi (pH=7, NaCl kons.1 g/L)

Şekil 4.26 ve 4.27 ye göre düşük akımsal verimlilikler KOİ ve renk giderim verimlerini düşürmektedir. 50 mA/cm$^2$ ve üzerinde uygulanan akımsal verimlilik değerleri gerekli deşarj limitleri sağlamaktadır. 50 mA/cm$^2$ üzerinde uygulanan akımsal verimlilik değerleri hidrolik bekleme süresini 10 dakikanın altına düşürmektedir ancak aynı

zamanda enerji tüketimini arttırmaktadır. Doğru seçimi yapabilmek adına enerji tüketim verimleri hesaplanmıştır ve bunlar Şekil 4.26.' da gösterilmektedir. Sonuç olarak 50 mA/cm$^2$ akımsal verimlilik uygulamasının en doğru seçenek olduğu yine ortaya konmuştur. Çizelge 4.6.'da arıtma sonrası atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)

| Parametre | Birim | Giriş Değeri | Çıkış Değeri | % Giderim |
|---|---|---|---|---|
| pH | - | 6,60±0,3 | 7±0,3 | - |
| İletkenlik | mS/cm | 7,29 | 21,2 | - |
| KOİ | mg/L | 2800±20 | 260±10 | %90 |
| Toplam Fosfor | mg/L | 27±1 | 12±5 | %55 |
| Toplam Azot | mg/L | 160±2 | 24±5 | %85 |




**Şekil 4.28.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri

### 4.2.3. Sn:Sb:Ni kaplı anotla süt endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması

Deneylerde kullanılan atıksu Bursada konumlanan ünlü bir süt endüstrisi fabrikasının arıtma tesisi girişinden alınmıştır. Atıksuya yapılan deneysel çalışmalarda kontrol parametresi olarak KOİ giderimi baz alınmıştır. Atıksuya uygulanan elektrokimyasal proses sonucunda sodyum klorür konsantrasyonunun, pH'ın ve uygulanan akımsal

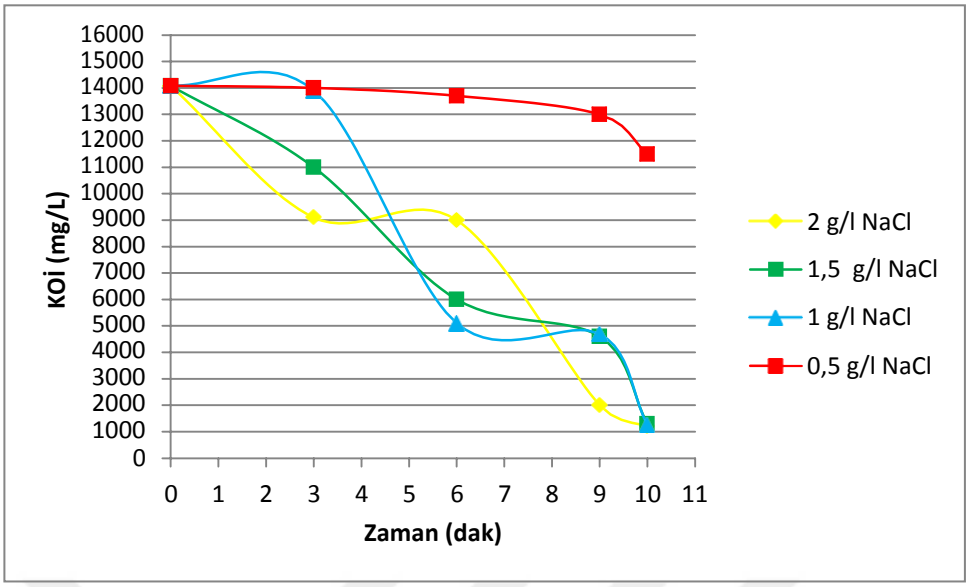
yoğunluğun KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır ve giderim verimleri ortaya konulmuştur. Uygulama süresi olarak 10 dakika seçilmiştir.

#### 4.2.3.1. Sodyum klorür konsantrasyonunun etkisi

Süt endüstrisi atıksuyu parçalanması zor alkoller, karboksil asitler ve indol türevleri gibi yüksek miktarlarda zor ayrışabilen organik madde içeririler. Bunların yanı sıra azot, fosfor, potasyum ve KOİ yönünden de zengindir. Süt endüstrisi atıksuyu çözünmüş tuzlar ve bu endüstride kulanılan asidik ve bazik temizleyiciler ve dezenfektanlardan dolayı atıksuyun karakterizasyonunu etkilemekte ve yüksek aralıklarda pH değerleri ile sonuçlanmaktadır (Şengil ve Özacar 2006, Moreira ve ark. 2016).

Yapılan bir çalışmada anaerobik arıtma uygulanan bir süt endüstrisi atıksuyunun arıtma çıkışından alınan örnek seyreltilerek elektrokimyasal oksidasyon uygulanmış ve klorür iyonunun artışının $NH_4$-N giderim oranına olumlu bir etki yaptığı bulunmuş. Klorür iyon konsantrasyonunun artmasının hipoklorit üretimini yüksek oranlarda arttırdığı gözlemlenmiş ancak aynı çalışmada NaCl eklenmesinin KOİ gideriminde daha az etkili olduğu görülmüş. Oluşan hipokloritin sabit akımda klorür iyon konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç anaerobik arıtma çıkışından alınan örnekler için organik madde parçalanmasında hipokloritin çok da etkili olmadığını göstermiştir (Ihara ve ark. 2006).

KOİ gideriminde NaCl etkisini araştırmak amacıyla numunelere sırasıyla 0,5 g/L – 2 g/L aralığında sabit akım (50 $mA/cm^2$) ve pH (pH=4,7) uygulanmıştır ve test edilmiştir. Ancak süt endüstrisi atıksuyu yağ ve gres bakımından zengindirler bu açıdan bu atıksuya bir asit kraking uygulanmış ve ısıtılarak yağ gres giderimi sağlanmıştır. Bunun amacı yağ ve gresin anot ve katodun işlevselliğini öldürmesidir. Tuz içeriği iletkenliği arttırdığından dolayı elektrokimyasal proseslerde çok önemli bir rol oynamaktadır ve süt endüstrisi atıksuları da bu açıdan oldukça zengindirler. Şekil 4.29. de tuzun KOİ giderimine etkisi gösterilmektedir.

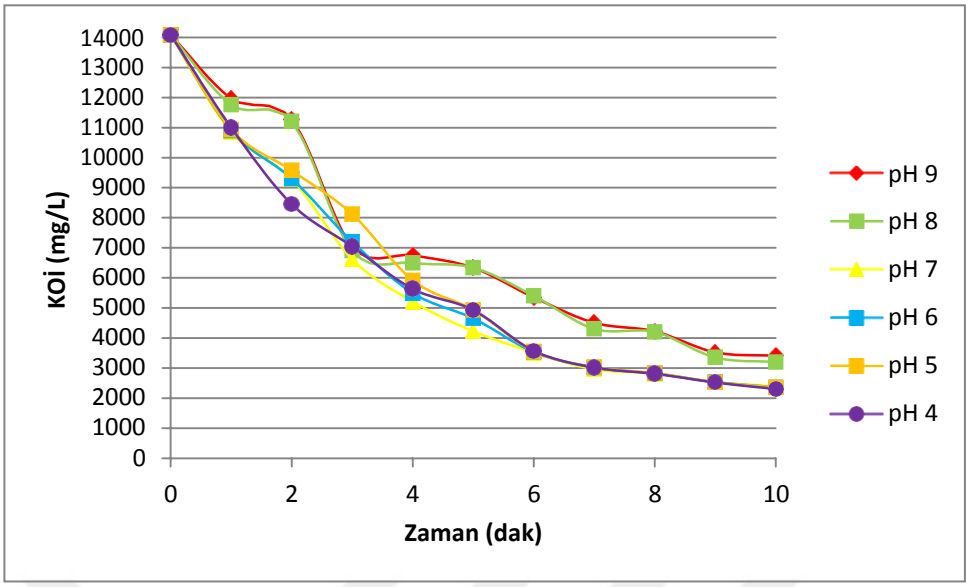



**Şekil 4.29.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi (I=50 mA/cm$^2$, pH= 4,7)

Şekilden görüleceği gibi 1000- 2000 mg/l aralığında KOİ giderim verimi açısından çok büyük bir farklılık yoktur.Bunu yüzde oranında söylemek gerekirse giderim verimleri sırasıyla %96, %95, %96'dır. Ancak 500 mg/L ile giderim verimi %21 oranlarına düşmektedir. Buradan daha önce de belirttiğimiz gibi tuzluluk oranı çevresel bir problme yaratabilme riskine sahip olduğundan optimum miktar 1000 mg/L olarak seçilmiştir.

#### 4.2.3.2. pH etkisi

pH'ın etkisi pH 3-9 aralığından sabit akımsal verimlilik (50 mA/cm$^2$) ve tuz konsantrasyonunda (1 g/L NaCl) test edilmiştir. Atıksuyun başlangıç pH'ı 4,7'dir. Daha önce yaptığımız çalışmadaki gibi asidik aralıkta KOİ giderim verimi bazik aralığa göre daha yüksektir. Junior ve ark. (2016) AB29 boyar maddesi içeren atıksu Sn-Sb-Cu kaplı anotla yaptıkları çalışmada pH 5-11 aralığında renk giderim çalışması yapmışlar ve pH 5-9 aralığındaki giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu için farklı pH aralıklarında çalışılabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Ancak alkali şartlarda giderim veriminin oldukça düşüş gösterdiği bunun nedenininse bu aralıkta $OH^{\bullet}$ ve $OH^{-}$ oluşumunun sağlanamaması olduğunu raporlamışlar (Junior ve ark. 2016).

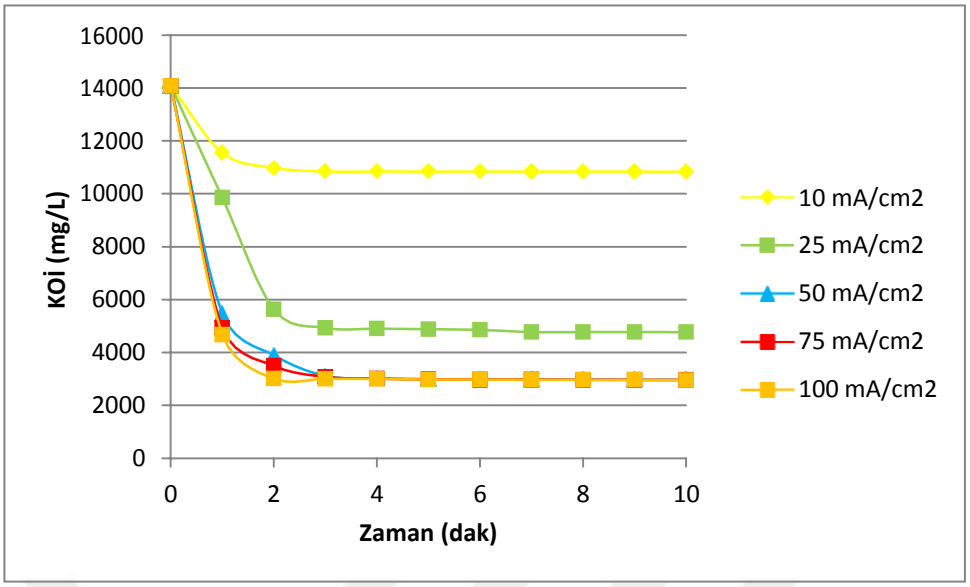



**Şekil 4.30.** pH'ın KOİ giderimine etkisi (I=50 mA/cm$^2$, NaCl kons.= 1g/l)

Yaptığımız çalışmada da benzer sonuçlar alınmış olup pH 4-7 arasında KOİ giderim verimi açısından farkın çok az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.30.). Bu yüzden kimyasal kullanımını azaltmak için pH 4 yani suyun kendi pH'ı optimum pH olarak seçilmiştir.

### 4.2.3.3. Akımsal verimliliğin etkisi

Akımsal verimlilik elektrokimyasal proseslerde en önemli parametrelerden biri olup artışı da kirlilik giderim verimlerini olumlu yönde etkilemektedir. Yaptığımız çalışmada sabit pH ve tuz konsantrasyonunda (pH= 4, 1 g/L NaCl ) 10- 100 mA/cm$^2$ aralığında akımsal verimlilik uygulaması yapılmıştır.



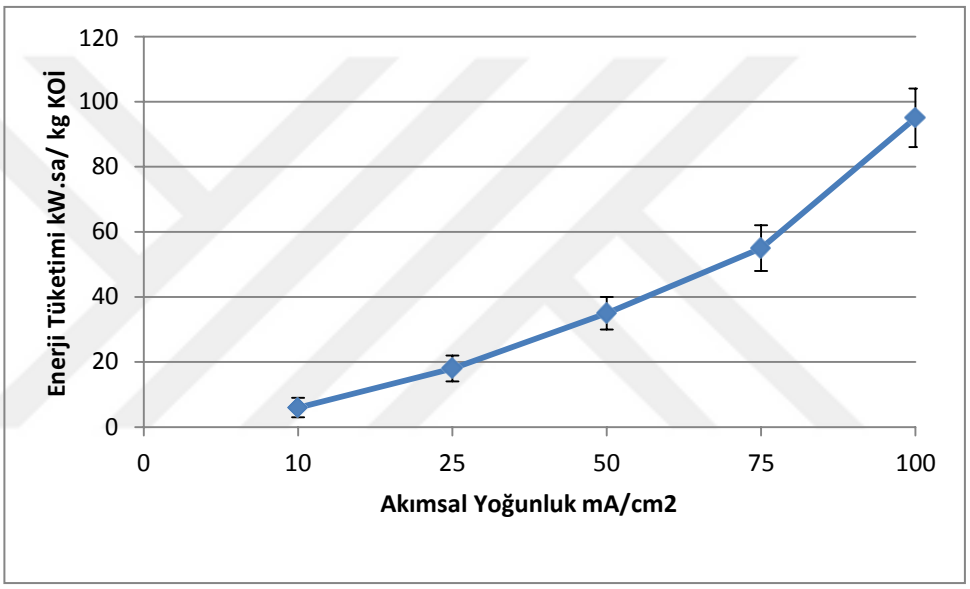

**Şekil 4.31.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi (pH=4, NaCl kons.1 g/L)

Şekil 4.31.'den görüleceği üzere 50-100 mA/cm$^2$ arasında akımsal verimlilik uygulanan atıksuların KOİ giderim verimleri arasında neredeyse hiç fark yoktur. Ancak akımsal verimliliğin arttırılmasının giderim verimini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmaktadır. 3 dakika uygulamadan sonra giderim veriminin sabit yönde ilerlediği gözlemlenmiştir. Bensadok ve ark (2011) de pH 6,6 da 4 g/L süt tozu kullanarak yapay olarak ürettikleri atıksuya Al anot ve katot kullanarak 2 dakika elektrokimyasal oksidasyon uygulayarak %81 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Çalışmalarında 10-75 mA/cm$^2$ aralığında akımsal verimlilik uygulamışlar ve 50 mA/cm$^2$'lik akımsal verimliliği optimum seçmişler. Ve 2 dakikadan sonra giderim veriminin sabit hale gelmesini 25 mA/cm$^2$ ve büyük akımsal verimliliklerde 2 fazda oluştuğunu ileri sürmüşler. Birinci fazda diğer adıyla reaktif fazda, anodun ayrışmasıyla $Al^{+3}$ oluşumunun akımsal verimlilikle arttığı; ikinci fazda ise ki buna durağan faz demişler, 2 dakikadan sonra alüminyum konsantrasyonundaki artışın arıtmada etkisinin olmadığını belirtmişler.

Doğru seçimi yapabilmek adına enerji tüketim verimleri hesaplanmıştır ve bunlar Şekil 4.32.' da gösterilmektedir. Sonuç olarak 50 mA/cm$^2$ akımsal verimlilik uygulamasının en doğru seçenek olduğu yine ortaya konmuştur. Çizelge 4.7.'de arıtma sonrası atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Ni anot için)

| Parametre | Birim | Giriş Değeri | Asit Kraking Değeri | Çıkış Değeri | % Giderim |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | - | 7,5±0,1 | 1,5 | 4±0,5 | - |
| İletkenlik | mS/cm | 2,29 | 24,1 | 4,71 | - |
| KOİ | mg/L | 17600±50 | 14080 | 192±25 | % 98 |
| Fosfor | mg/L | 46,8±2 | 42,1 | 3,5±1,2 | % 92 |
| Azot | mg/L | 140±8 | 92 | 2,4±0,2 | % 98 |



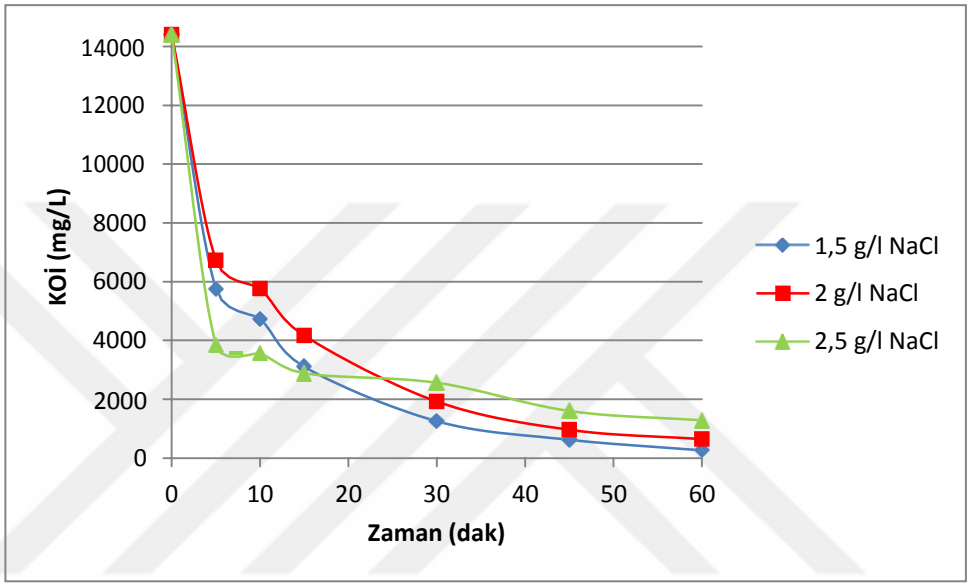

**Şekil 4.32.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri

### 4.2.4. Sn:Sb:Co kaplı anotla süt endüstrisi atıksuyunun arıtılmasının araştırılması

Deneylerde kullanılan atıksu Bursada konumlanan ünlü bir süt endüstrisi fabrikasının arıtma tesisi girişinden alınmıştır. Atıksuya yapılan deneysel çalışmalarda kontrol parametresi olarak KOİ giderimi baz alınmıştır. Atıksuya uygulanan elektrokimyasal proses sonucunda sodyum klorür konsantrasyonunun, pH'ın ve uygulanan akımsal yoğunluğun KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır ve giderim verimleri ortaya konulmuştur. Uygulama süresi olarak 60 dakika seçilmiştir.

### 4.2.4.1. Sodyum klorür konsantrasyonunun etkisi

KOİ gideriminde NaCl etkisini araştırmak amacıyla numunelere sırasıyla 1,5 g/L – 2,5 g/L aralığında sabit akım (50 mA/cm$^2$) ve pH (pH=4,7) uygulanmıştır. Sn:Sb:Ni kaplı anotlara uygulandığı gibi bir ön arıtma işlemi olarak asit kraking yapılmış ve ısıtılarak yağ gres giderimi sağlanmıştır. Şekil 4.33. de tuzun KOİ giderimine etkisi gösterilmektedir.



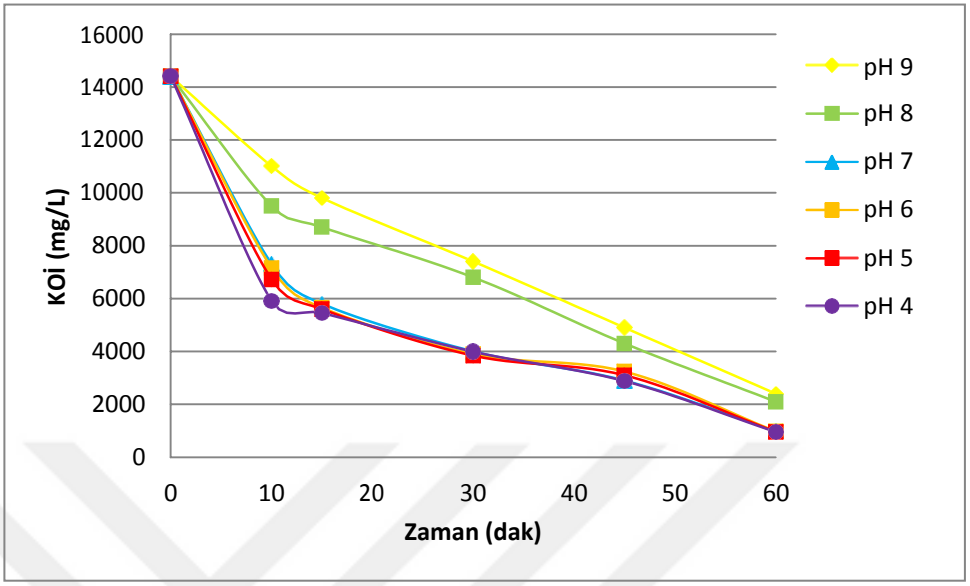

**Şekil 4.33.** NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi (I=50mA/cm$^2$, pH= 4,6)

Şekil 4.33.'den de görüleceği gibi 1,5 g/L NaCl uygulaması KOİ gideriminde en yüksek verime ulaştığını açıkça göstermektedir. Uygulanan tuz oranları arasında maksimum % 3'lük bir verim farkı oluşmuştur. Normal şartlarda tuz konsantrasyonunun artması iletkenliği arttırıp giderim verimlerine de olumlu etki etmektedir ancak yaptığımız çalışmada tuzluluk düştükçe giderim verimi artmıştır. Burada optimum tuz oranının 1,5 g/L çıkması süt endüstrisi atıksuyunun kendi içeriğinden tuzlu olmasına dayandırılmaktadır. Aynı sonuca daha önce yaptığımız Sn:Sb:Ni kaplı çalışmada da ulaşılmıştır.

### 4.2.4.2. pH etkisi

pH'ın etkisi pH 3-9 aralığından sabit akımsal verimlilik (50 mA/cm$^2$) ve sabit tuz konsantrasyonunda (1,5 g/L NaCl) test edilmiştir. Atıksuyun başlangıç pH'ı 4,6'dır.

Daha önce Sn:Sb:Ni kaplı anotla yaptığımız çalışmadaki gibi asidik aralıkta KOİ giderim verimi bazik aralığa göre daha yüksektir.

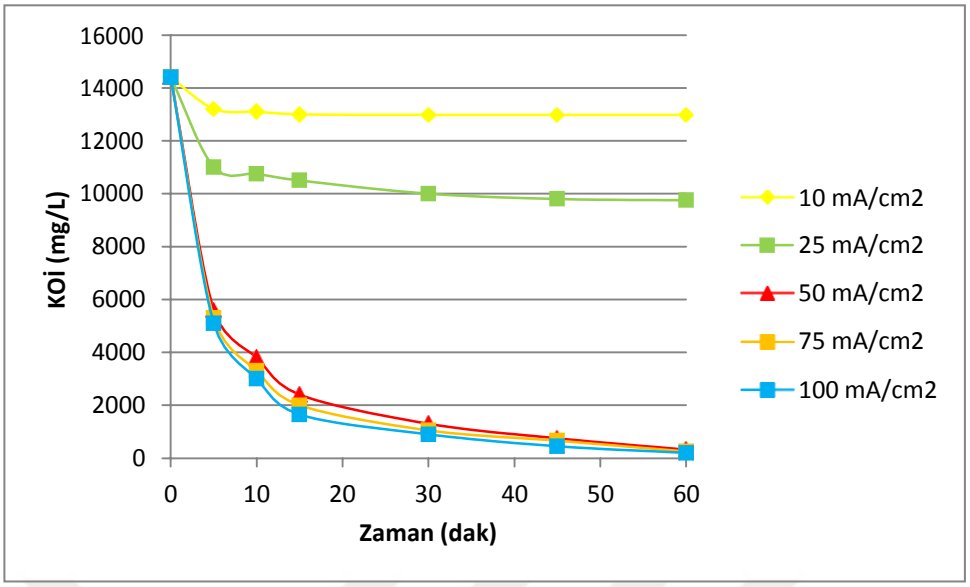



**Şekil 4.34.** pH ın KOİ giderimine etkisi (I=50mA/cm$^2$, NaCl= 1,5 g/l)

Yaptığımız çalışmada da benzer sonuçlar alınmış olup pH 4-7 arasında KOİ giderim verimi açısından farkın çok az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.34). Bu yüzden kimyasal kullanımını azaltmak için pH 7 yani nötral pH optimum pH olarak seçilmiştir.

### 4.2.4.3. Akımsal verimliliğin etkisi

Akımsal verimlilik elektrokimyasal proseslerde en önemli parametrelerden biri olup artışı da kirlilik giderim verimlerini olumlu yönde etkilemektedir. Yaptığımız çalışmada sabit pH ve tuz konsantrasyonunda (pH= 7, NaCl kons.=1,5 g/L ) 10- 100 mA/cm$^2$ aralığında akımsal verimlilik uygulaması yapılmıştır. Şekil 4.35. de akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi gösterilmektedir.

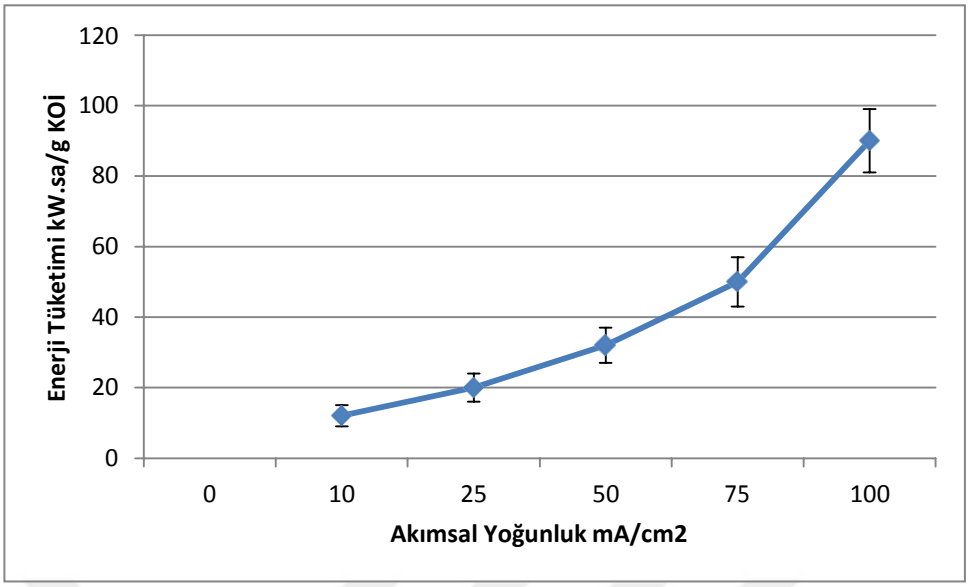



**Şekil 4.35.** Akımsal verimliliğin KOİ giderimine etkisi (pH=7, NaCl kons.1,5 g/L)

Şekil 4.35.'den görüleceği üzere 50-100 mA/cm$^2$ arasında akımsal verimlilik uygulanan atıksuların KOİ giderim verimleri arasında neredeyse hiç fark yoktur. Ancak akımsal verimliliğin arttırılmasının giderim verimini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmaktadır. 10-25 mA/cm$^2$ akımsal verimlilik uygulamasında 5. dakikadan sonra verimin sabit oranda gittiği görülmektedir. Ancak 50-100 mA/cm$^2$ akımsal verimlilik uygulamasında giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Doğru seçimi yapabilmek adına enerji tüketim verimleri hesaplanmıştır ve bunlar Şekil 4.18.' de gösterilmektedir. Sonuç olarak 50 mA/cm$^2$ akımsal verimlilik uygulamasının en doğru seçenek olduğu yine ortaya konmuştur. Çizelge 4.8.'de arıtma sonrası atıksuyun karakterizasyonu verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Süt Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal İşlem Sonrası Karakterizasyonu (Sn:Sb:Co anot için)

| **Parametre** | **Birim** | **Giriş Değeri** | **Asit Kraking Değeri** | **Çıkış Değeri** | **% Giderim** |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | - | 4,6±0,5 | 1,5 | 7±0,5 | - |
| İletkenlik | mS/cm | 2,1 | 24,1 | 4,71 | - |
| KOİ | mg/L | 17920±50 | 14080 | 260±10 | % 98 |
| Toplam Fosfor | mg/L | 117±3 | 42,1 | 12±1 | % 89 |
| Toplam Azot | mg/L | 90±5 | 92 | 5±0,5 | % 94 |




**Şekil 4.36.** Akımsal verimlilik uygulamasına karşı enerji tüketim verimleri

# 5. SONUÇ

Bu çalışmada yeni elektrokatalistler kullanılarak bu elektrokatalistlerin asidik ortamda elektrokimyasal ozon üretim kapasiteleri ve arıtma verimleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla, mevcut elektrokimyasal ozon üretim yöntemleri değerlendirilmiş ve son yıllarda öne çıkan titanyum substrat üzerine kalay ve antimon alaşımı ile kaplanan anodik matreyal hedef olarak seçilmiştir. Özellikle literatürde ortam sıcaklığında yüksek akımsal verimlilik (>%20) gösteren Sn:Sb:Ni alaşımı ile kaplanmış anod matreyali kullanılarak çalışmalara başlanmmıştır.

Daha sonra bu anodik materyal farklı şekilde ve literatürde bulunmayan bi formda da test edilmiştir. Yeni alaşım Sn:Sb:Co olarak seçilmiş ve denemeler bu yönde yoğunlaştırılmıştır. Yapılan denemelerde %33 dolayında toplam akımsal verimlilik değerlerine ulaşıldığı gözlemlenerek yeni bir anod materyali üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu anot materyallerinin ozon üretim poatansiyelleri belirlendikten sonra, üretilen anodaların endüstriyel atıksuların anodik oksidasyonu için test edilmesi ve arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla çalışma bir adım daha ileri taşınmıştır. Çalışmaların sonucunda elde edilen sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

## 5.1. Sn:Sb:Ni Anotlar ile Elektrokimyasal Ozon Üretim Sonuçları

İlk aşamada Sn: Sb: Ni anotlar ozon üretimi açısından değerlendirilmiş ve en iyi verim veren anot molar konfigürasyonunun ozon üretim verimliliği, uygulanan voltaj, akım, akımsal yoğunluk ve akımsal verimlilik üzerine etkisi ve enerji tüketim oranları incelenmiştir. Yapılan denemelerde ilk olarak daldırma ve piroliz yöntemiyle kaplanan anotlar katalist yüklemesi açısından değerlendirilmiştir. Anotlar 4, 8, 12, 16 kere kaplanmışlardır. Bu değerlendirmede 16 döngü kaplama sayısı ile 0,0075 mg katalist /$cm^2$ anot yükleme yapılmıştır. 500:8:1, 500:8:0,75 ve 500:8:0,5 molar oranında hazırlanan Sn:Sb:Ni anotlar cam hücrede 1M $HClO_4$ içerisinde 2,7 V uygulanarak değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirme sonucunda 500:8:1 molar oranının en iyi sonucu verdiği ve buna göre maksimum % 35 akımsal verimlilik elde edildiği tespit edilmiştir. Bu anotların ilerleyen süreçte daha büyük ölçekli olarak üretilip endüstriyel uygulamalarda kullanılma olasılığı da belirmiştir. Bu anotların bir diğer özelliği de

yüksek dayanıma sahip olmalarıdır. Yapılan dayanım testlerinde asit ortamda anodun 200 saat performas gösterdiği tespit edilmiştir.

### 5.2. Sn:Sb:Co Anotlar ile Elektrokimyasal Ozon Üretim Sonuçları

Sn: Sb: Co anotlar ozon üretimi açısından değerlendirilmiş ve en iyi verim veren anot molar konfigürasyonunun ozon üretim verimliliği, uygulanan voltaj, akım, akımsal yoğunluk ve akımsal verimlilik üzerine etkisi ve enerji tüketim oranları incelenmiştir. Yapılan denemelerde ilk olarak daldırma ve piroliz yöntemiyle kaplanan anotlar katalist yüklemesi açısından değerlendirilmiştir. Anotlar 4, 8, 12, 16 kere kaplanmışlardır. Bu değerlendirmede 16 döngü kaplama sayısı ile 0,0069 mg katalist /$cm^2$ anot yükleme yapılmıştır. 500:8:1, 500:8:0,75 ve 500:8:0,5 molar oranında hazırlanan Sn:Sb:Co anotlar cam hücrede 1M $HClO_4$ içerisinde 2,7 V uygulanarak değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirme sonucunda 500:8:1 molar oranının en iyi sonucu verdiği ve buna göre maksimum % 35 akımsal verimlilik elde edildiği tespit edilmiştir. Bu anotların ilerleyen süreçte daha büyük ölçekli olarak üretilip endüstriyel uygulamalarda kullanılma olasılığı da belirmiştir. Bu anotların bir diğer özelliği de yüksek dayanıma sahip olmalarıdır. Yapılan dayanım testlerinde asit ortamda anodun 200 saat performas gösterdiği tespit edilmiştir. Bu anot literatürde daha önce çalışılmamış olup nikel ile yapılan diğer çalışmalardan daha yüksek akımsal verimliliğe sahiptir.

### 5.3. Sn:Sb:Ni Anotlar ile Tekstil ve Süt Endüstrisi Atıksularında Anodik Oksidasyon ile Arıtılabilirlik Çalışması Sonuçları

Anotlar ozon üretim verimliliği değerlendirildikten sonra endüstriyel atıksulara uygulanmış ve kirlilik giderim verimleri açısından değerlendirilmiştirlerdir. Tekstil ve süt endüstrisi atıksularına Sn:Sb:Ni anotlar ile arıtma uygulanmıştır ve arıtma esnasında arıtma verimine NaCl konsantrasyonunun, pH'ın ve akımsal verimliliğin etkisi değerlendirilmiştir.

Değerlendirme yapılırken KOİ ve renk ana parametre olarak seçilmiştir. Tekstil atıksuyuna 60 dakika uygulanma yapılmıştır. Elektrokimyasal proseslerde tuzluluğun iletkenliği arttırdığı bilinmektedir ve tekstil atıksuyunda da tuzluluk arttıkça KOİ giderimi ve renk giderimi artmaktadır. Bu yüzden 1 g/L olacak şekilde NaCl konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir. 3-9 pH aralığıda denemeler yapılmış ve

pH'ın renk ve KOİ gideriminde bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. 10-100 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik uygulamlarında 50 $mA/cm^2$ üzerinde KOİ ve renk giderim veriminin arttığı açıkça gözemlenmiş ancak maliyet açısından da düşünüldüğünde 50 $mA/cm^2$ optimum olarak seçilmiştir. Sn:Sb:Ni anotlar için 1 g/L, pH 7 ve 50 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik uygulanan tekstil atıksuyunda % 91 KOİ giderimi ve %100 renk giderimi sağlanmıştır. Aynı zamanda % 50 fosfor ve % 91 azot giderimi sağlanmıştır.

Süt endüstrisi atıksuyuna yapılan çalışmalarda 0,5-2 g/L aralığında NaCl konsantrasyonu uygulanmıştır. Arıtma süresi olarak 10 dakika uygulanmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun aksine süt endsütrisi atıksuyunda tuzluluk azaldıkça giderim verimi artmış ancak 500 mg/L yapılan uygulamada giderim verimi çok düşmüştür. Bunun nedeni olarak süt endüstrisi atıksuyunun zaten tuzlu olduğu düşünülmektedir. Tekstil atıksuyunda olduğu gibi pH'ın etkisi süt endüstrisi atıksuyunda da çok etkili değildir bu yüzden pH 4 optimum olarak seçilmiştir. 50 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik de enerji tüketimi açısından daha uygun olarak seçilmiştir. Sn:Sb:Ni anotlar %99 KOİ giderimi sağlamışlardır. Aynı zamanda sırasıyla %92 ve %98 afosfor ve azot giderimi sağlanmıştır.

### 5.4. Sn/Sb/Co Anotlar ile Tekstil ve Süt Endüstrisi Atıksularında Anodik Oksidasyon ile Arıtılabilirlik Çalışması Sonuçları

Nikel kaplı anotlarda olduğu gibi kobalt kaplı anotlar ozon üretim verimliliği değerlendirildikten sonra endüstriyel atıksulara uygulanmış ve kirlilik giderim verimleri açısından değerlendirilmiştirlerdir. Tekstil ve süt endüstrisi atıksularına Sn:Sb:Co anotlar ile arıtma uygulanmıştır ve arıtma esnasında arıtma verimine NaCl konsantrasyonunun, pH'ın ve akımsal verimliliğin etkisi değerlendirilmiştir.

Değerlendirme yapılırken KOİ ve renk ana parametre olarak seçilmiştir. Tekstil atıksuyuna 60 dakika anodik oksidasyon uygulanmıştır. Tekstil atıksuyunda da tuzluluk arttıkça KOİ giderimi ve renk giderimi artmaktadır. Bu yüzden 1 g/L olacak şekilde NaCl konsantrasyonu optimum olarak seçilmiştir. 3-9 pH aralığıda denemeler yapılmış ve pH'ın renk ve KOİ gideriminde bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. 10-100 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik uygulamlarında 50 $mA/cm^2$ üzerinde KOİ ve renk giderim veriminin arttığı açıkça gözemlenmiş ancak maliyet açısından da düşünüldüğünde 50 $mA/cm^2$ optimum olarak seçilmiştir. Sn:Sb:Ni anotlar için 1 g/L, pH 7 ve 50 $mA/cm^2$

akımsal verimlilik uygulanan tekstil atıksuyunda %90 KOİ giderimi ve %100 renk giderimi sağlanmıştır. Bunun yanı sıra azot ve fosfor giderimi de değerlendirilmiş olup sırasıyla %85 ve %55 giderim verimi elde edilmiştir.

Süt endüstrisi atıksuyuna yapılan çalışmalarda 1,5-2,5 g/L aralığında NaCl konsantrasyonu uygulanmıştır. Arıtma süresi olarak 10 dakika uygulanmıştır. Tekstil endüstrisi atıksuyunun aksine süt endsütrisi atıksuyunda tuzluluk azaldıkça giderim verimi artmış ancak süt endüstrisinde giderim verimi çok artmıştır ve bunun nedeni süt endüstrisinin tuzluluğuna bağlanmaktadır. Tekstil atıksuyunda olduğu gibi pH'ın etkisi süt endüstrisi atıksuyunda da çok etkili değildir bu yüzden pH 7 optimum olarak seçilmiştir. 50 $mA/cm^2$ akımsal verimlilik de enerji tüketimi açısından daha uygun olarak seçilmiştir. Sn:Sb:Ni anotlar % 98 KOİ giderimi sağlamışlardır. Aynı zamanda sırasıyla %92 ve %98 fosfor ve azot giderimi sağlanmıştır.

Bu çalışma, bilindiği ve tespit edilebildiği kadarıyla Türkiye de ilk defa uygulanmış olup yurt dışında yapılan çalışamalar da çok fazla değildir. Yapılan diğer çalışmalardan farkı endüstriyel atıksulara anodik oksidasyon olarak uygulanması ve doğrudan anodun atıksularda elektrokimyasal olarak oksidasyon sağlayacak şekilde yapılmasıdır. Literatürde Sn:Sb:Ni anotlar çalışılmıştır ancak tespit edilebildiği kadarıyla, Sn:Sb:Co anotlar ilk defa çalışılmaktadır ve atıksulara uygulanabilirliği açısından da en az Sn:Sb:Ni anotlar kadar kullanışlıdırlar. Bu çalışmaların sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, ilerisi için yeni çalışmaların ve uygulamaların yapılabileceği de görülmüştür.

## KAYNAKLAR


**Abdessamed, N.E.H., Akrout, H., Bousselmi, L. 2015.** Anodic oxidation of textile wastewaters on boron doped diamond electrodes. *Environmental Technology,* 24: 3201-3209.

**Amadelli, R., Armelao, L., Velichenko, A.B., Nikolenko, N.V., Girenko, D.V., Kovalyov, S.V., Danilov, F.I. 1999.** Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes. *Electrochiicam Acta*, 45(4-5):713-720.

**Arihara, K., Terashima, C., Fujishima, A. 2007.** Electrochemical production of high concentration ozone water using freestanding perforated diamond electrodes. J. Electrochem. Soc., 154: E71-E75.

**Awad, M.I., Saleh, M.M. 2010.** Electrochemical generation of ozone at $PbO_2$-loaded platinum screens. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(10):1877- 1883.

**Amadelli, R., Velichenko, A.B. 2001.** Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. *J Serb Chem Soc*, 66 (11-12): 835-845.

**Barlow, P. J. 1994.** An introduction to ozone generation. http://www.lifelineozone.com/Research/Ozone%20Basics/basic1.pdf (Erişim Tarihi: Aralık 2012).

**Basiriparsa, J., Golmirzaei, M., Abbasi, M. 2014.** Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process. *Jurnal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 689- 694.

**Basiriparsa, J., Abbasi, M. 2012.** High efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni- Sb-$SnO_2$. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 1011-1018.

**Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O., 1999.** Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debitttering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33: 723-732.

**Beltran, F.J. 2003.**Introduction: Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, Lewis Publishers, CRC Press; 1 edition, United States, pp:1-6.

**Bensadok, K., El Hanafi, N., Lapicque, F. 2011.** Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, 280: 244-251.

Berkmen, H. Şimşek Yıldırım ve Ozon.

**Borras, N., Oliver, R., Arias, C., Brillas, E. 2010.** Degreadation of atrazne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *J. Phys. Cham. A*, 114: 6613-6621.

**Braslavsky, S.E.,Rubin, M.B. 2011.**TheHistory of OzonePart VIII. Photochemical formation of ozone. *Photochemical&PhotobiologicalSciences*, 10: 1515-1520.

**Carliell, C.M., Barclay, S.J., Shaw, C., Wheatley, A.D., Buckley, C.A. 1998.** The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a Reactive Azo Dye. Environmental technology, 19(11): 1133-1137.

**Carlins, J.J., Clark, R.G. 1982.** Ozone generation by corona discharge: Handbook of ozone technology and applications Volume 1, Editors: Rice, R.G., Netzer A., Ann Arbor Science,Michigan University, pp: 41-75.

**Cheng, S. A., Chan K. Y. 2004.** Electrolytic Generation of Ozone on an Antimony-Doped Tin Dioxide Coated Electrode. *Electrochemical and Solid State Letter,* 7 (3): D4-D6.

**Chernik, A.A., Zharskii, I.M. 2000.** Ozone generation on the lead dioxide electrodes in a sulfuric acid solution at potentials of 2 to 3 V. *Russ J Electrochem*, 36(4): 387-391.

**Christensen, P. A., Lin, W. F. 2007.** Electrode, method of manufacture and use thereof. UK patent: 0612094.3, 2006. International patent: PCT/GB2007/ 002299.

**Christensen, P.A., Lin, W.F., Christensen, H., Imkum, A., Jin, J.M., Li, G., Dyson C.M. 2009.** Room temperature, electrochemical generation of ozone with 50% current efficiency in 0.5 M sulfuric acid at cell voltages < 3 V. *Ozone-Sci Eng*, 31(4):287-293.

**Christensen, P.A., Zakaria,K., Christensen, H.C., Yonar,T., 2013.** The Effect of Ni and Sb Oxide Precursors, and of Ni Composition, Synthesis Conditions and Operating Parameters on the Activity, Selectivity and Durability of Sb-Doped $SnO_2$ Anodes Modified with Ni. *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (8), H405-H413.

**Çetin, M. 2008.** Ozon Tabakası. Yıldız Teknik Üniversitesi OFM Fizik Öğretmenliği, http://www.yildiz.edu.tr/~oscg/AlanegitimindeBitirmeProjeleri/OzonTabakasi.pdf- (Erişim Tarihi: 10.02.2015).

**Çiner, F., Tüfekçi, N. 1997.** Süt Endüstrisinde Su Kullanımı ve Atıksularının Arıtılması. Su ve Çevre Sempozyumu-97, Bildiriler Kitabı, 231-238, İstanbul.

**Çoban, O., Kök, R. 2005.** Türkiye tekstil endüstrisi ve rekabet gücü: AB ülkeleriyle karşılaştırmalı bir analiz örneği, 1989-2001. *İktisat işletme ve Finans*, 20 (228): 68-81.

**Da Costa, P.R.F., Da Silva, D.R., Huitle, C.A.M., Segura, S.G. 2016.** Fuel staton effluent treatment by electrochemical technology. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 763: 97-103.

**Da Silva, L.M., De Faria, L.A., Boodts, J.F.C. 2003(a).** Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. *Electrochimica Acta*, 48: 699-709.

**Da Silva, L.M., Santana, M.H.P., Boodts J. F. C. 2003(b).** Electrochemistry and green chemical processes: Electrochemical ozone production. *Quimica Nova,* 26(6): 880-888.

**Da Silva, L.M., Franco, D.V., De Faria L.A., Boodts J.F.C. 2004.** Surface kinetics and electrocatalytic properties of Ti/$IrO_2$+$Ta_2O_5$) electrodes prepared using controlled cooling rate for ozone generation. Electrochemica Acta, 49(22-23): 3977-3988.

**Da Silva, L.M., Franco, D.V., Forti, J.C., Jardim, W.F., Boodts, J.F.C. 2006.** Characterisation of a Laboratory Electrochemical Ozonation System and Its Application in Advanced Oxidation Process," *Journal of Applied Electrochemistry,* 36(5):523-530

**Da Silva,L.M., Boodts, J.F.C., Jardim, W.F., Franco, D.V. 2008**. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. Clean, 36(1): 34-44.

**Da Silva, L.M., Franco, D.V., Sousa, L.G., Gonçalves, I.C. 2010.** Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte free water. *Journal of Applied Electrochemistry,* 40:885-864.

**Demicheli, M., Bontoux, L.. 1996.** Survey current activity on the valorization of byproducts from the olive oil industry. European Commission Joint Research Centre, Final Report.

**Deng,Y., Enhlehardt, J.D. 2007.** Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. Waste Management, 27: 380-388

**DuRon, B. 1982.** Ozone generation with ultraviolet radiation:Handbook of ozone technology and applications Volume 1, Editors: Rice, R.G., Netzer A., Ann Arbor Science,Michigan University, pp:77-84.

**Ekdal, A. 2000.** Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının kimyasal arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

**Fateev, V.N., Akel'kina, S.V., Velichenko, A.B., Girenko, D.V. 1998.** Formation of oxygen and ozone in the system with a solid polymer electrolyte: The influence of modifying $PbO_2$. *Russ J Electrochem,* 34 (8), 815-817.

**Foller, P.C., Tobias, C.W. 1981.** The effect of electrolyte anion adsorption on current efficiencies for the evolution of ozone. *J Phys Chem,* 85(22),3238-3244.

**Foller, P. C., Tobias C. W. 1982.** The Anodic Evolution of Ozone. *Journal of Electrochemical Society,* 129(3):506-515.

**Foller P.C., Goodwin M.L. 1985.** Electrochemical generation of high-concentration ozone for was treatment. *Chem. Eng. Prog,* 81: 49-51.

**Franco, D.V., Jardim W.F., Boodts, J. F.C., Da Silva, L.M. 2008.** Electrochemical ozone production as an environmentally Friendly for water treatment. *Clean,* 36 (1): 34-44.

**Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., Tryk, D.A.** (eds.): Diamond Electrochemistry: Elsevier & BKC; 2005.

**Horvath, M., L.Bilitzky, Huttner,J. 1985.**Ozone (Topics in Inorganicand General Chemistry), Elsevier Science Ltd.,Amsterdam and New York.340 pp.

**Ihara, I., Umetsu, K., Kanamura, K., Watanabe, T. 2006.** Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure. *Bioresource Technology*, 97: 1360- 1364.

**Jacob, D.J. 1999.**Stratospheric Ozone: Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, UK, New Jersey, 162-187.

**Junior, E. do V., Dosta S., Cano, I.G., Guilemany J.M., Segura, S.G., Huitle, C.A.M. 2016.** Acid Blue 29 Decolarization And Mineralization by anodic oxiation with a cold gas spray synthesized Sn-Cu-Sb alloy anode. *Chemosphere*, 148: 47-54.

**Kaneda, K., Ikematsu, M., Iseki, M., Takaoka, D., Higuchi, T., Hattori, T., Tsukamato,T., Yasuda, M. 2005.** A novel electrode for ozone generation. *Chemistry Letters*, 34(10): 1320-1321.

**Kaplan Yonar, G. 2006.** Respirometrik yöntemle değişik endüstriyel atıksuların birlikte arıtılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

**Katoh, M., Nishiki, Y., Nakamatsu, S. 1994.** Polymer electrolyte-type electrochemical ozone generator with an oxygen cathode. *J Appl Electrochem*, 24 (6), 489-494.

**Katsuki, N., Wakita, S., Nishiki, Y., Shimamune, T., Akiba, Y., Iida, M. 1997.** Electrolysis by using diamond thin-film electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(3A): L260-L263.

**Khezrianjoo, S., Revanasiddappa H.D. 2016.** Evaluation of kinetics and energy consumption of the electrochemical oxidation of Acid Red 73 in aqueous media. *Toxicological and environmental chemistry*, 98(7): 759-767.

**Kitsuka, K., Kaneda, K., Ikematsu, M., Iseki, M., Mushiake, K., Ohsaka, T. 2009.** Ex situ and in situ characterization studies of spin-coated TiO2 film electrodes for the electrochemical ozone production process. Electrochimica Acta, 55(1): 31–36

**Kraft, A., Stadelmann, M., Wünsche, M., Blascke, M. 2006.** Electrochemical ozone production using diamond anodes and a solid polymer electrolyte. *Electrochemistry Communication*, 8: 883-886.

**Kocaer, F.O., Alkan, U. 2002.** Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi* 7(1): 47-55.

**Konsowa, A.H. 2003.** Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination*, 19: 233-240.

**Langlais, B.,Reckhow, D.A., Brink. D.R.** 1991. (Eds.),Ozone in Water Treatment: Application and Engineering, Lewis Publishers,Chelsea, MI,.

**Levsink, J. 2012.** How is ozone made. http://www.ozonesolutions.com/journal/tag/how-is-ozone-made/ (Erişim Tarihi: 03.03.2012).

**Li,X.M., Wang, M., Jiao, Z.K., Chen, Z.Y. 2001.** Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. *China water &Wastewater,* 17(8): 14-17

**Li, D., Tang, J., Zhou, X., Li, J., Sun, X., Shen, J., Wang,L., Han, W. 2016.** Electrochemical degredation of pyridinde by Ti/$SnO_2$-Sb tubular porous electrode. *Chemosphere,* 149: 49-56.

**Lin, H., Niu,J., Xu, J., Li, Y., Pan, Y. 2013.** Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/$SnO_2$-Sb/ Ce-$PbO_2$ anode: Kinetics, reaction pathways and energy cost evolution. *Electrochim. Acta*, 97: 167-174.

**Lozano, B. C., Ch. Comninellis and A. De Battisti. 1997.**"Service Life of Ti/$SnO_2$-$Sb_2O_5$ Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 27(8):970-974.

**Masghouni, M., Hassairi, M., 2000.** Energy applications of olive-oil ındustry by products: -1 the exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy*, 18: 257-262.

**Montoya, M.F.G., Granados, S.G., Ordaz, A.A., Galindo, R., Ornelas, R., Hernandez, J.M.P. 2015.** Application of electrochemica/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31: 238-243

**Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. 2016.** Electrochemical advanced oxidation processes: A reviewon their apllication to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environemental*, Article in press (http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037).

**Murathan, A. 1999**. Boyarmadde içeren endüstriyel atıksuyun evsel atık suile birlikte aktif çamur yöntemi ile arıtılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(1): 983-986.

**Okada F., Naya, K. 2009.** Highly efficient and long-lifetime ozone water production system realized using a felt separator. *Journal of Electrochemical Society*, 156(8):E125-E131.

**Onda, K., Ohba, T., Kusunoki, H., Takezawa, S., Sunakawa D., Araki, T.** 2005. Improving Characteristics of Ozone Water Production With Multilayer Electrodes and Operating Conditions in a Polymer Electrolyte Water Electrolysis Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(10):D177-D183.

**Perry, R.H., Green, D.W. 1997**. Perry's chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw Hill, New York.

**Pillai, I.M.S., Gupta, A.K. 2016.** Anodic oxidation of coke oven wastewater: Multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol. *Journal of Environmental Management*, 176: 45-53.

**Pontes, J.P.S.D., Da Costa, P.R.F., Da Silva, D.R., Segura, S.G., Huitle, C.A.M. 2016.** Metyhlene Blue decolorization and mineraization by means of electrochemical technology at pre-pilot plant scale: Role of the electrode material and oxidants. *International Journal of Electrochemical Science*, 11:

**Postma, S.** 2015. Definitive Guide for understanding Ozone. Ozone Solutions. http://www.ozonesolutions.com/files/information/Definitive_Ozone_Guide.pdf (Erişim Tarihi: 03.10.2015)

**Presman, S. 2007.** The Story of Ozone. http://www.spiritofhealthkc.com/wp/wp-content/uploads/2014/03/OZONE3-The-story-of-Ozone-by-Dr.-Saul-Pressman1.pdf (Erişim Tarihi: 12.02.2016)

**Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri L.S. 2012.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C.

**Rice R.G, Bollyky L.J., Lacy. W.J. 1986.** Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewater. Lewis Publ., Chelsea, Mich.

**Rozzi, A., Malpei, F. 1996.** Treatment and disposal of olive mill effluents. *Intenational Biodeterioration & Biodegradation*, 38: 135-144.

**Rubin, M.B. 2001.**The history of ozone. The Schönbein Period, 1839-1868. *BullHist. Chem*., 26: 40-55.

**Samet, Y., Elaoud, S.C., Ammar, S., Abdelhedi, R. 2006.** Electrochemical degradation of 4-chloroguaicpş for wastewater treatment using $PbO_2$ anodes. *J. Hazard. Mater*, 138: 614-619.

**Santana, M.H.P., De Faria, L.A., Boodts, J.F.C. 2003.** Investigation of the properties of Ti/[$IrO_2$-$Nb_2O_5$] electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production,EOP. *Electrochemica Acta*, 49(12): 1925-1935.

**Sheng, G., Xiang, P., Jiang, S., Ma, D. 2015.** Electrochemical oxidation of mustard tuber wastewater on boron-doped diamond anode. *Desalination and Water Treatment*, 54: 3184-3191.

**Stucki, S., Theis, G., Kotz, R., Devantay, H., Christen ,H.J. 1985.** In situ production of ozone in water using a membrel electrolyzer. *Journal of Electrochemical Society*, 132(2):367-371.

**Stucki S., Baumann H., Christen H. J., Kotz R. 1987.** Performance of a pressurized electrochemical ozone generator, *J. Appl. Electrochem*. 17: 773-778.

**Şengil, İ.A., Özacar, M. 2006.** Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. Journal of Hazardous Materials, B137: 1197-1205.

**Trambarulo, R.,Ghosh, S., Burrus C.,Grody. W. 1953.**The molecular structure, dipole moment and G factor of ozone from its microwave spectrum. *Journal of Chemical Physics*, 21:851-855.

**Tu, X., Xiao, S., Song, Y., Zhang, D., Zeng, P. 2015.** Treatment of simulated berberine wastewater by electrochemical process with Pt/Ti anode. *Environmental Earth Sci.* 73: 4957-4966.

**Tünay, O. 1996.** Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı: 1578, İstanbul

**Xu, L., Sun, Y., Zhang, L., Zhang, J., Wang, F. 2015.** Electrochemical oxdation of C.I. Acid Red 73 wastewater using Ti/$SnO_2$-Sb electrodes modified by carbon nanotube. *Desalination and Water treatment*, 57, 8815-8825.

**Wabner D., Grambow C.** 1985. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes. *J. Elektroanal Chem*, 195:95-108

**Wang L.K. and Shammas N.K. 2004.** Ozonation:Physicochemical Treatment Processes, Volume 3.Ed: Wang L.K. and Shammas N.K. Totowa, NJ, USA: Humana Press, 315-358.

**Wang Y. H., Cheng S., Chan K.Y., Li X. Y. 2005.** Electrolytic Generation of Ozone on Anotimony- and Nickel- Doped Tin Oxide Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 152(11): D197-D200.

**Wang, Y.H., Cheng, S., Chan, K.Y. 2006.** Synthesis of ozone from air via polymer-electrolyte- membrane cell with a doped tin oxide anode. *Green Chemistry*, 8(6): 568-572.

**Wang,Y.H. 2006**. Electrochemical generation of ozone on antimony and nickel doped tin oxide. The university of Hong Kong, Degree of doctor of philosophy.

**Wang Y.H., Chen Q.Y. 2013.** Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation. *International Journal of Electrochemistry*, 2013:1-7.

**Wen, T.C., Chang, C.C. 1993.** The structural-changes of PbO2 anodes during ozone evolution. *Journal of Electrochemical Society*, 140(10): 2764-2770.

**Yoshihara, S., Murugananthan M. 2009.** Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. Electrochim. Acta 54: 2031-2038

**Zakaria, K., Christensen, P.A. 2014.** The use of Ni/Sb-$SnO_2$ based membrane electrode assembly for electrochemical generation of ozone and the decolorisation of Reactive Blue 50 Dye Solutions, *Electrochimica Acta*, 135, 11-18.

**Zhao, G.H., Zhang, Y.G., Lei, Y.Z., Lv, B.Y., Gao, J.X., Zhang, Y.A., Li, D.M. 2010.** Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophohic surfaces, high oxygen evolution potential, and oxidation capability. *Environmental Science & Technology*, 44(5):1754-1759.

# ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özge Sivrioğlu

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa/1984

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Turhan Tayan Anadolu Lisesi/1995-2002

Lisans : Uludağ Üniversitesi/2003-2007

Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi/2007-2010

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi/ 2010-2016

İletişim (e-posta) : ozge@uludag.edu.tr

Yayınları* :

**Sivrioğlu, Ö., Yonar, T.**. Electrochemical degradation of textile effluent usuing novel ozone generating Sn-Sb-Ni anodes. Fourth International Conference on Advances in Bio-Informatics and Environmental Engineering. Rome Italy

**Sivrioğlu, Ö.,** Yonar, T. 2015. "Determination of Acute Toxicities of Physico-Chemical Pretreatment and Advanced Oxidation Processes Applied Dairy Effluents on Activated Sludge", *Journal of Dairy Science*: 98 (4): 2337-2344 .

**A2.** Mert, B.K., **Sivrioğlu, Ö.,** Yonar, T., ve Özçiftçi S.(2014). "Treatment of Jewelry Manufacturing Effluent Containing Cyanide Using Ozone-Based Photochemical Advanced Oxidation Processes", *Ozone*:Science & Engineering: 36 (2): 196-205 .

**Sivrioğlu, Ö.,** Yonar, T., "Electrochemical ozone generation: A Review" 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY Poster Presentation: Abstract No:269.