

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON KEÇENİN ELEKTRO FENTON PROSESİNDE
ETKİNLİĞİNİN ARTIRILMASINDA TERMAL MODİFİKASYONUN
ETKİSİ**

MERT SOYBELLİ

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON KEÇENİN ELEKTRO FENTON PROSESİNDE
ETKİNLİĞİNİN ARTIRILMASINDA TERMAL
MODİFİKASYONUN ETKİSİ

MERT SOYBELLİ

Doç. Dr. Erhan GENGEÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Başak TEMUR ERGAN
Eş Danışman, Gebze Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sevil VELİ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Orhan Taner CAN
Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Alireza KHATAEE
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.03.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamında son 50 yıldır hızla artan çevre sorunlarından biri olan atıksuların, arıtımına dair yeni gelişen teknolojilerden biri olan Elektro-Fenton (EF) prosesinin sahip olduğu dezavantajların minimize edilmesi için elektrot geliştirilmesine dair bir dizi çalışma yapılmıştır.

Çalışmada EF prosesinde karbon keçe (carbon felt; CF) kullanılmış ve CF'nin termal modifikasyonu ile elde edilen elektrotların sentetik atıksu arıtım (boyar madde içerikli) verimlerine etkileri incelenmiştir. Bunun için boyar madde laboratuvar koşullarında sentetik olarak hazırlanmıştır. On-line ölçüm tekniğine göre kurulan Elektro-Fenton (EF) prosesinde karbon keçe (KK) katot, Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ ise anot olarak kullanılmış ve KK'nin termal modifikasyonundan elde edilen elektrotların arıtım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ardından en iyi performansı sergileyen elektrot ile arıtım çalışmalarında optimum şartları bulmak için pH, akım yoğunluğu, katotik potansiyel, demir ve elektrolit konsantrasyonu gibi reaksiyon parametrelerin etkinliği incelenmiştir. Elektrotların performansları; renk giderimi, Toplam Organik Karbon (TOK) giderim ve hidrojen peroksit üretimi baz alınarak değerlendirilmiştir. Daha sonra, kurulan EF sisteminde optimum koşullarda renk gideriminin kinetiği üzerine yorumlar yapılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar "Preparation of Thermal Modified Carbon Cathode to Eliminate Dye in Aqueous Medium using On-line Elektro-Fenton System" başlığı altında "Uluslararası bir kongre olan 6th International Conference On Sustainable Development" kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

Bütün bu çalışmalar süresince görüşleri ile çalışmalarına katkıda bulunan, karşılaştığım her zorlukta yardımını, zamanını ve tez çalışmamda desteğini esirgemeyen, çalışmalarına yön veren, bana güvenen ve yüreklendiren danışman hocam Doç.Dr. Erhan GENGEÇ'e,

Laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve destekleriyle katkıda bulunan eş danışman hocam Doç.Dr. Başak TEMUR ERGAN'a,

Fen Bilimleri Enstitüsü'ndeki çalışma hayatım boyunca, üzerimdeki emekleri için minnettar olduğum Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına,

Hayatım boyunca bana güç veren en büyük destekçilerim, her aşamada sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan sevgili aileme,

Kocaeli Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi 2019/024 nolu projeye desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2021

Mert SOYBELLİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Atık Suyun Tanımı ve Genel Özellikleri.....	3
1.2. Elektrokimyasal İleri Oksidasyonun Genel Özellikleri	4
1.2.1. Doğrudan EO prosesi.....	4
1.2.2. Dolaylı EO prosesi.....	6
1.3. Fenton Prosesi	7
1.4. Elektro-Fenton Prosesi	8
1.4.1. EF Prosesini etkileyen aktörler	10
1.4.2. EF Prosesinin avantajları	11
1.4.3. EF Prosesinin dezavantajları.....	11
2. MATERYAL VE METOT.....	12
2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller	12
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Kullanım Amaçları.....	13
2.2.1. Gamry interface 1000 cihazı.....	13
2.2.2. UV-Visible spektrofotometre cihazı	14
2.2.3. TOK cihazı.....	15
2.2.4. Termal fırın	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
3.1. Genel İşlemler	17
3.2. Karbon Keçelerin Termal Modifikasyonu	18
3.3. Karbon Keçelerin Karakterizasyonu.....	18
3.4. EF Sisteminin Kurulumu ve Deneysel Prosedür.....	19
3.5. Analitik Prosedürler	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1. Karbon Keçelerin Yapısal Özellikleri	24
4.2. Karbon Keçelerin Elektrokimyasal Özellikleri	27
4.3. HKK ile Yapılan Çalışmalar	28
4.3.1. pH'ın etkisi	28
4.3.2. Katodik potansiyelin etkisi	29
4.3.3. Fe ⁺² konsantrasyonunun etkisi.....	31
4.4. MKK Çalışmaları	32
4.4.1. Modifikasyon sıcaklığının etkisi.....	32
4.4.2. Fe ⁺² ve elektrolit konsantrasyonları ile katodik potansiyelin etkisi.....	33
4.5. Kurulan EF Sisteminde Kinetik Çalışma	35
4.6. MKK ve HKK Katodunun Karşılaştırılması.....	37
5. SONUÇLAR	39

KAYNAKLAR	40
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	45
ÖZGEÇMİŞ	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğrudan EO prosesinde kirleticinin parçalanması.	5
Şekil 1.2. Radikal üretim reaksiyonu ve anodik oksidasyon işleminin organik kirletici temizleme mekanizması.	5
Şekil 1.3. Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon prosesinde kirleticinin parçalanması.	6
Şekil 1.4. Fenton reaksiyonu.	8
Şekil 1.5. Elektro-Fenton yöntemiyle •OH radikallerinin üretim şeması.	10
Şekil 2.1. EF sisteminde kullanılan Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı.	14
Şekil 2.2. EF sisteminde kullanılan UV-Visible spektrofotometre.	14
Şekil 2.3. EF sisteminde kullanılan TOK cihazı.	15
Şekil 2.4. EF sisteminde kullanılan gaz beslemeli tüp fırın.	15
Şekil 3.1. Acid orange 7 (AO7) boyar maddesinin formülü.	17
Şekil 3.2. EF deneysel sisteminin şeması ve boya giderim mekanizması.	20
Şekil 4.1. Karbon keçelerin ve karbonun XRD spektrumu.	24
Şekil 4.2. Karbon keçelerin SEM ve ıslanabilirlik görüntüleri: (a) HKK, (b) MKK 400, (c) MKK 600, (d) MKK 900	25
Şekil 4.3. Karbon keçelerin FT-IR spektrumu.	26
Şekil 4.4. Karbon keçelerin elektrokimyasal özellikleri (a) CV (b) LSV (c) EIS.	28
Şekil 4.5. HKK katodunda pH'ın H ₂ O ₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimi üzerine etkisi.	29
Şekil 4.6. HKK katodunda katodik potansiyelin H ₂ O ₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimi üzerine etkisi.	30
Şekil 4.7. HKK katotunda Fe ⁺² konsantrasyonunun boya ve TOK giderim verimi üzerine etkisi.	32
Şekil 4.8. Modifikasyon sıcaklığının H ₂ O ₂ üretimi, boya ve TOK çıkarım verimliliği üzerindeki etkisi.	33
Şekil 4.9. MKK900 katotu ile Fe ⁺² , elektrolit konsantrasyonu ve katodik potansiyelin boya ve TOK giderme verimliliği üzerindeki etkisi.	34
Şekil 4.10. Optimum deney koşulları altındaki AO7'nin degradasyon eğrisi.	35
Şekil 4.11. Optimum şartlarda MKK900 ve HKK'in kullanım ömürleri.	38

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan materyal ve kimyasallar ile bunların kullanım amaçları.....	12
Tablo 2.2. Tez çalışmasında kullanılan diğer cihazlar ve kullanım amaçları.....	16
Tablo 3.1. EF sistemindeki sabit deney koşulları.....	21
Tablo 4.1. H ₂ O ₂ üretimi için akım (I), CEE ve CE değerleri.....	31
Tablo 4.2. Belirlenen optimum deney koşulları.....	35
Tablo 4.3. AO7'in bozunması için araştırılan kinetik denklemler.....	36
Tablo 4.4. Bozunma reaksiyonunun kinetik katsayıları.....	37
Tablo 4.5. Aynı proses şartları altında RKK ve MKK900'ün enerji verimliliği.....	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Karbon keçe alanı (cm ²)
C	: T anındaki konantrasyon (mg/L)
C ₀	: Başlangıç konantrasyonu (mg/L)
I	: Akım (mA)
k	: Hız sabiti [s ⁻¹]
L	: Kristal boyutu (Å)
η	: Verim (%)
R ²	: Korelasyon sabiti
t	: Test zamanı (dakika veya saat)
T	: Sıcaklık (°C)
U	: Potansiyel (Volt)
V	: Hacim (L)

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
BDD	: Bor Katkılı Elmas
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CV	: Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
DC	: Doğru Akım
EK	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektro-Fenton
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
EO	: Elektrokoksiasyon
EOP	: Elektro Oksiasyon Prosesi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (Kızılötesi Spektrofotometresi)
HKK	: Ham Karbon Keçe
KK	: Karbon Keçe
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LSV	: Linear Sweep Voltammetry (Doğrusal Tarama Voltametri)
MKK	: Modifikasyonlu Karbon Keçe
OİR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
XRD	: X-ışını Difraktometresi

KARBON KEÇENİN ELEKTRO FENTON PROSESİNDE ETKİNLİĞİNİN ARTIRILMASINDA TERMAL MODİFİKASYONUN ETKİSİ

ÖZET

Karbon keçe (KK), oksijen indirgeme reaksiyonlarında (OİR- oxygen reduction reaction -ORR) sıklıkla gaz difüzyon katmanı veya saf elektrot olarak kullanılır. Bu nedenle, bu malzemenin OİR'deki performansını artırmak kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada, KK'nin performansının artırılmasında, basit ve düşük maliyetli bir işlem olan ısıl modifikasyonun etkisi incelendi. 0-900°C sıcaklıkta ve N₂ gazı altında modifiye edilen KK elektrotlarının katot, Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ kompozit materyalinin anot olarak kullanıldığı çalışmada, proses verimi; hidrojen peroksit üretim miktarı, Acid Orange 7 (AO7) boyası ile hazırlanan sentetik atıksuda renk giderim verimleri ve Toplam Organik Karbon (TOK) giderimi üzerinden değerlendirilmiştir.

Ayrıca Elektro-Fenton (EF) proses parametrelerinin etkinliğini test etmek için katodik potansiyel (0.8-3.0V), pH (3.0-9.0), Fe⁺² konsantrasyonu (0.2-0.1 mM) ve elektrolit konsantrasyonunun (10-500 mM) belirlenen aralıklarda etkinliği araştırıldı. 900°C'de modifiye edilen elektrot (MKK900) ile optimum boya giderim verimleri 0.8 V, 50 mM elektrolit konsantrasyonunda, 0.3 mM Fe⁺² ile 10 dakikada % 96.26 olarak ve TOK giderim verimi ise aynı şartlarda 120 dakikada % 91.83 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, çalışmada literatürdekilerin çoğundan farklı olarak on-line analiz sisteminden alınan veriler kullanılarak kinetik bir analiz gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Karbon Keçe, On-line Elektro-Fenton Sistemi, Silindirik Katot, Termal Modifikasyon.

THE EFFECT OF THERMAL MODIFICATION ON INCREASING THE EFFICIENCY OF CARBON FELT IN THE ELECTRO FENTON PROCESS

ABSTRACT

Carbon felt (CF) is frequently used as gas diffusion layer or pure electrode in oxygen reduction reactions (ORR). Therefore, it is critical to increase the performance of this material in ORR. In this study, the effect of thermal modification which is a simple and lowcost process was examined. The modified CF electrodes under 0-900°C and N₂ atmosphere were used as cathodes with Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ anodes for testing the hydrogen peroxide generation efficiencies and the removal of Acid Orange 7 (AO7) dye. Furthermore, to test the effectiveness of the EF process parameters, the cathodic potential (0.8-3.0V), pH (3-9), Fe²⁺ concentration (0.2-1.0 mM) and electrolyte concentration (10-500 mM) were investigated. The optimum dye and TOC removal efficiencies were obtained at 0.8 V, 50mM of electrolyte concentration with 0.3 mM of Fe²⁺ by using CF modified at 900°C as 96.26 % at 10 min and 91.83 % at 120 min, respectively. On the other hand, a kinetic analysis was performed using data from online analysis system that were different from the majority of those in the literature.

Keywords: Carbon Felt, Online Electro Fenton System, Cylindrical Cathode, Thermal Modification.

GİRİŞ

Günümüzde yaşamsal kaynakların hızlı bir şekilde tükenmesi ve kirlenmesinden dolayı kaynaklarımız gelecekte yok olma tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu önemli kaynaklardan biri de içilebilir sudur. Her alanda kullanılan su, atık su olarak karşımıza çıkmakta ve bunun arıtılıp geri kazanılması veyahut en azından ekosistem üzerindeki kirlilik stresini en az şekilde etkileyecek düzeyde arıtımı yüksek önem arz etmektedir. Ayrıca arıtım yaparken kullanılan kimyasallar ve harcadığımız enerji de maliyet ve kullanım açısından önemlidir.

Bu nedenle kirleticilerin su ve atık suların giderimi amacıyla birçok su/atıksu arıtım teknolojileri kullanılmaktadır. Bu arıtım teknolojilerinden temel beklentiler; yüksek arıtım verimi, düşük maliyet, ikincil kirlenme oluşumuna neden olmaması veya bunun minimum düzeyde olması, kısa arıtım süreleri, kurulum ve işletme kolaylığı şeklinde sıralanabilir. Ancak konvansiyonel arıtım teknolojileri genellikle bazı organik kirleticilerin (sentetik boyalar, pestisitler, poliaromatik bileşikler, fenol ve klorlu fenol bileşikleri gibi) gideriminin de yetersiz kalmakta veya söz konusu beklentilere yüksek düzeyde cevap verememektedir. Bu yüzden konvansiyonel arıtım teknolojileri ile arıtımı zor ve/veya yüksek düzeyde dezavantajlara sahip atık suların; ileri oksidasyon teknolojileri ve membran prosesler ile giderimi mümkün olabilmektedir. Özellikle son yıllarda su ve atık suların organik ve inorganik kirleticilerin gideriminin de kullanılan ileri oksidasyon teknolojilerden biri de elektrokimyasal [elektrokoagülasyon (EC), elektro-Fenton (EF) ve elektrooksidasyon (EO) gibi] proseslerdir.

EO prosesleri ve EO proseslerinden biri olan ve bu çalışmanın ana çalışma alanını oluşturan EF prosesinin diğer ileri su/atıksu arıtım yöntemlerinden üstünlükleri (I) arıtım sonunda herhangi bir atık oluşturmaması (veya minimum düzeyde oluşması) ve böylece atık bertaraf maliyeti gibi bir sorununun ortaya çıkmaması ve (II) parçalanabilirliği zor olan organik bileşiklerin daha kolay parçalanabilir organik bileşiklere (oksidasyon ara ürünleri) ve/veya organik kirleticilerin tam minerilizasyon ile CO_2 , H_2O , N_2 , CO_3^{2-} ve SO_4^{2-} gibi son ürünlere dönüşmesidir. Ayrıca diğer

oksidasyon proseslerinde kullanılan birçok kimyasal madde EO prosesinde yer almamaktadır. EO prosesi anot ve katotta yürüyen reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. Bu elektrotlarda yürüyen giderim mekanizmaları direkt ve indirekt süreçleri kapsar. Direkt oksidasyonda kirletici anot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarla oksitlenirken, indirekt oksidasyon ile çalışıldığında, gerçekleşen reaksiyonların giderim oranları, güçlü oksidan veya redükthan ajanlarının oluşması nedeniyle daha yüksektir (Huang and Chu, 2012).

Tez çalışmasında, model kirletici olarak seçilen boyar maddenin arıtılması amacıyla atık suya EF prosesi uygulanmıştır. Boyar madde laboratuvar koşullarında sentetik olarak üretilmiştir. EF prosesinde karbon keçe kullanılmış ve karbon keçelerin termal modifikasyonu ile elde edilen elektrotların performansları incelenmiştir. Bunun için Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ plakası anot olarak kullanılmış ve arıtımdaki optimum şartları bulmak için farklı pH, akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, demir varlığında çalışmalar yapılmıştır. Bunların sonucunda üretilen elektrotların, renk giderimi, TOK ve hidrojen peroksit üretimine etkisi incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Atık Suyun Tanımı ve Genel Özellikleri

Dünya nüfusunun hızlı artışıyla birlikte artan yerleşim alanlarından ve sanayi tesislerinden kaynaklanan atıklar çevreyi olumsuz şekilde etkilemekte, ekolojik dengeyi ve yaşamı tehdit eden boyutlara ulaşmaktadır. Çevre kirliliğinin en önemli bileşenlerinden bir su kaynaklarının kirlenmesidir. Su kaynaklarının kirlenmesinde ise büyük pay evsel ve endüstriyel atıksulara aittir. İdeal olan yerleşim yerlerinden ve sanayi tesislerinden kaynaklanan atık sular, toplama sistemlerinden direkt arıtma tesislerine giderek arıtılır ve alıcı ortama deşarj edilmesidir.

Ancak atık sular alıcı ortama arıtılmadan deşarj edilir ise atık suyun içindeki organik ve inorganik maddelerin ayrışması sonucu alıcı ortamın oksijeni azalacak ve/veya toksik bir ortam ortaya çıkacaktır. Atık suyun hangi derecede arıtılacağına ise alıcı ortamın özümleme kapasitesi, hassasiyeti ve arıtılan suyun geri dönüşüm ile farklı amaçlarda kullanılması olasılığına göre karar verilmesi gerekmektedir. Evsel atıksuların arıtılması, birinci aşamada fiziksel, ikinci aşamada biyolojik ve üçüncü aşamada ileri arıtım proseslerinden oluşmaktadır. Birinci aşamada, fiziksel işlemler sonucunda tesise atık su ile gelen kaba malzemeler, yüzen (köpük, yağ vs.) ve çöken maddeler, ikinci aşamada organik maddelerin biyolojik ve kimyasal oksidasyonu, üçüncü aşamada ise fiziksel ve biyolojik olarak arıtılmayan inert maddeler ile azot ve fosfor giderimi gerçekleşir.

Atıksu karakteri, atıksuların arıtılması ve uzaklaştırılması ile ilgili sistemlerin projelendirilmesi ve işletilmesine esas teşkil eder. Atıksuda bulunan başlıca organik bileşikler proteinler, karbonhidratlar, yağlar ve üredir. Bunlarla birlikte deterjanlar, fenoller ve pestisitler gibi sentetik organik maddeler de atıksu bünyesinde yer almaktadır. Son zamanlarda teknolojinin hızla gelişimi ve çevreye olan bilinçliliğimizin artması atık su arıtım teknolojilerinin gelişmesine ve yeni yöntemler geliştirilmesini sağlamaktadır

1.2. Elektrokimyasal İleri Oksidasyonun Genel Özellikleri

Organik olarak kirlenmiş atık sular için alternative bir yöntem olarak elektrokimyasal ileri oksidasyon işlemi (EİOP), çok yönlü olması, çevresel uyumluluğu, yüksek enerji verimliliği nedeniyle kapsamlı şekilde incelenmektedir (Ganiyu vd, 2019). Bu incelemelerin bazıları boya, böcek ilacı, ilaç ve gibi çeşitli maddeler içeren sentetik atık suların ve tekstil atıkları, atıksu arıtma tesislerinin ikincil işlemlerinden çıkan atık sular, atık su arıtma tesislerinden çıkan atıklar gibi diğer atık sularında arıtılmasını sağlamaktadır. EİOP'lerden biri de EO prosesidir. EO prosesi ile atık suyun arıtımı, atık su bileşimine, kullanılan elektrokimyasal reaktöre tipine, anot ve katotun özelliğine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıvı akış hızına, sıcaklığa, ve pH gibi birçok parametreye göre değişkenlik göstermektedir (Moreira vd, 2017).

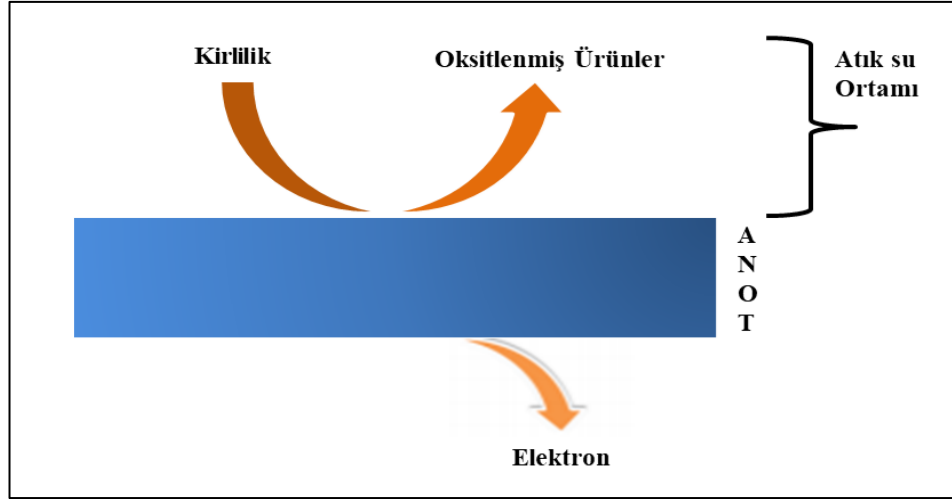
EO prosesinde esas olarak organik kirleticilerin oksidatif parçalanma ve verimli olarak giderilmesi sistemde oluşturulan hidroksil radikali aracılığı ile gerçekleşir. Hidroksil radikali seçici olmayan ve florürden sonra en yüksek degree sahip oksidandır. Bu proseslerde hidroksil radikali su oksidasyonu aracılığı ile (Denklem 1.1 ve 1.2) ve yüksek oksijenli, yüksek potansiyelli anot yüzeyinde ya da elektrokimyasal destekli Fenton prosesi esnasında oluşturulmaktadır.



EO prosesleri doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) olarak iki alt sınıfa ayrılabilir.

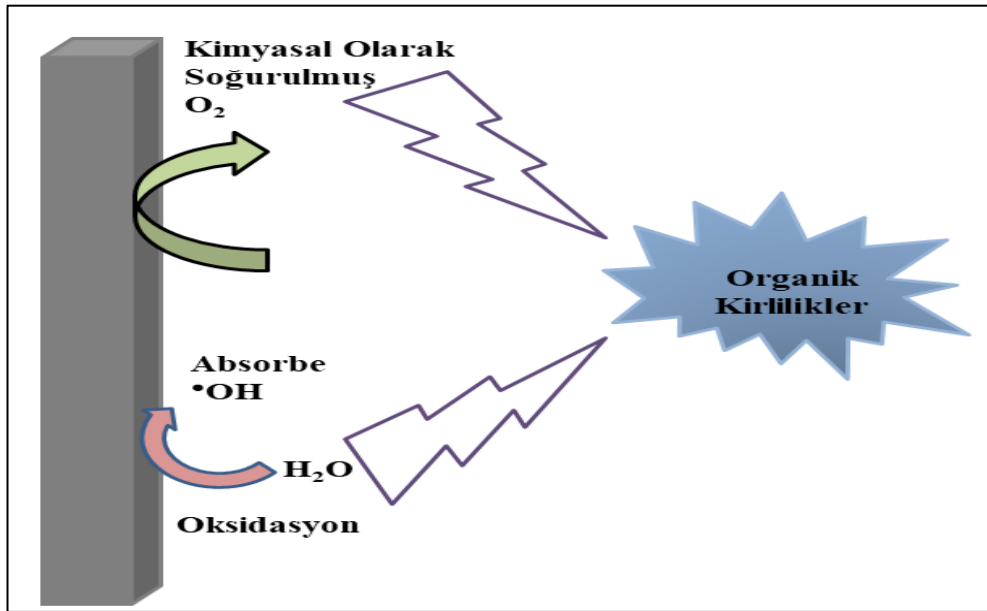
1.2.1. Doğrudan EO prosesi

Doğrudan EO'ler dışarıdan kimyasal ilavesi olmadan reaktörde hidroksil radikalleri üretilmesine dayanır. Şekil 1.1'de doğrudan EO'lerde kirletici parçalanması gösterilmiştir (Fil, 2014).



Şekil 1.1. Doğrudan EO prosesinde kirleticinin parçalanması.

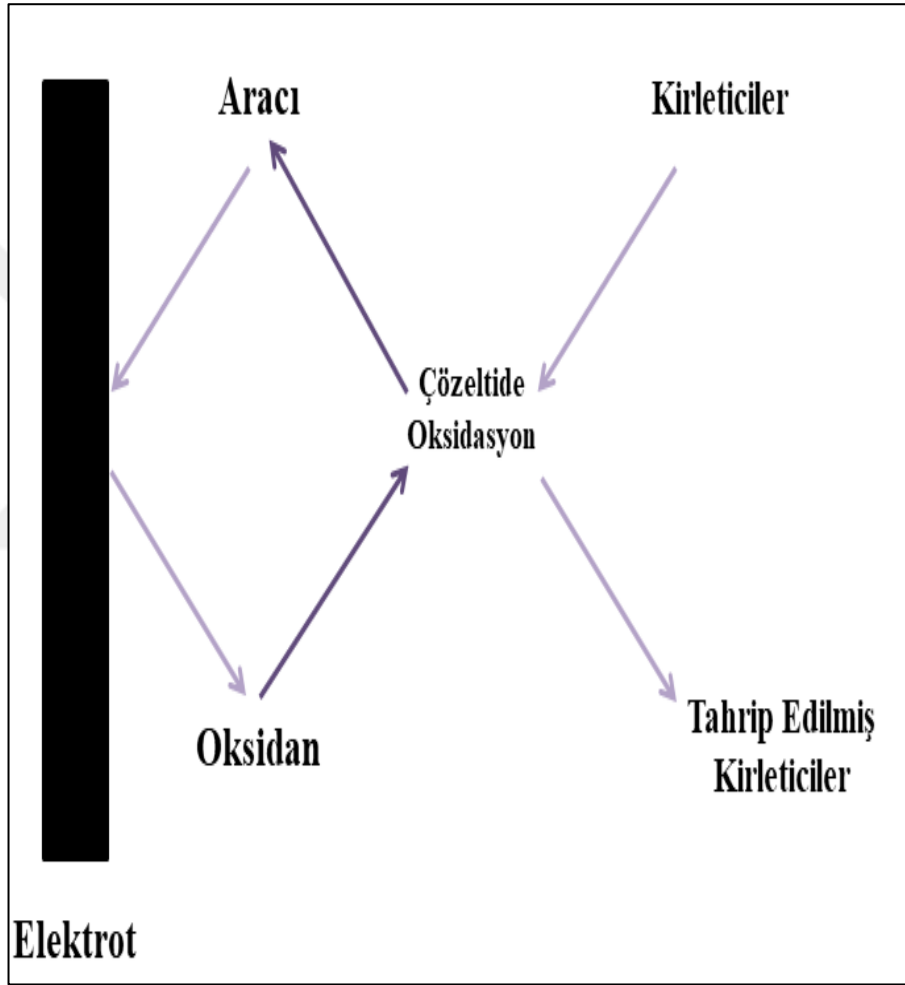
Çözeltide demir katalizörü olmadan yapılan işlem anodik oksidasyon olarak adlandırılır (Ganiyu vd, 2017). Anodik oksidasyon, doğrudan anot üzerinde gerçekleşir ve anot yüzeyiyle dahil olan organik kirleticiler arasında doğrudan yük transfer reaksiyonlarını içerir. Anodik oksidasyon, genellikle kirleticinin anot yüzeyine önceden adsorpsiyonunu gerektirir, bu sınırlayıcı bir işlemdir ve organik kirleticinin tamamen parçalanması önünde önemli bir kısıttır. Şekil 1.2’de anodik oksidasyon mekanizması ve radikal üretim reaksiyonu gösterilmiştir (Nidheesh vd, 2018).



Şekil 1.2. Radikal üretim reaksiyonu ve anodik oksidasyon işleminin organik kirletici temizleme mekanizması.

1.2.2. Dolaylı EO prosesi

Dolaylı oksidasyonda arıtım elektrot yüzeyinde aktive olmuş bir aracının su ortamında kirleticiyi okside etmesine dayanır. Temelde anotta üretilen oksidanların sıcaklık, pH ve difüzyon hızları dolaylı oksidasyonun giderim performansını belirler. Dolaylı elektro oksidasyonda, daha iyi iletkenlik ve verim için atık suya sodyum veya potasyum klorür tuzları eklenir. Burada klor iyonları reaksiyona girer (Chiang vd, 1995).



Şekil 1.3. Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon prosesinde kirleticinin parçalanması.

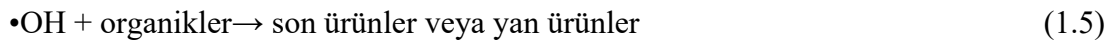
Dolaylı oksidasyon işleminde, hipoklorit, fenton reaktifi (H_2O_2) veya okside metalik iyon gibi güçlü oksidanlar, elektroliz sırasında elektrokimyasal reaksiyonlarla yeniden üretilir. Kirleticiler yeniden üretilen bu oksidanlar ile arıtılır (Chiang vd, 1995). Fenton tabanlı EOP'ler dolaylı EOP'lerin en iyi örnekleridir (Nidheesh vvd, 2018).

1.3. Fenton Prosesi

Fenton organik ya da inorganik bileşikleri oksitleyen aktif oksijen türlerini oluşturmak üzere hidrojen peroksitin (H_2O_2) demir iyonları ile reaksiyonunu içerir. Fenton reaksiyonu H.J.H. Fenton'un, 1894 yılında H_2O_2 'nin tartarik asidi oksitlemek için demir (Fe^{+2}) tuzları ile aktive edilebileceğini bildirmesi ile başlamıştır (Denklem 1.3). Son yıllarda hidroksil radikali ($\bullet OH$) reaksiyonlarının önemi anlaşılmış, sulu çözeltilerde organik ve inorganik bileşiklerde $\bullet OH$ reaksiyonları için birçok hız sabiti verilmiştir. Yakın geçmişte ise birçok tehlikeli organik maddenin atık sudan uzaklaştırılması için atık su arıtma da Fenton reaksiyonu verimli bir şekilde kullanılmıştır (Babuponnusami vd, 2014).

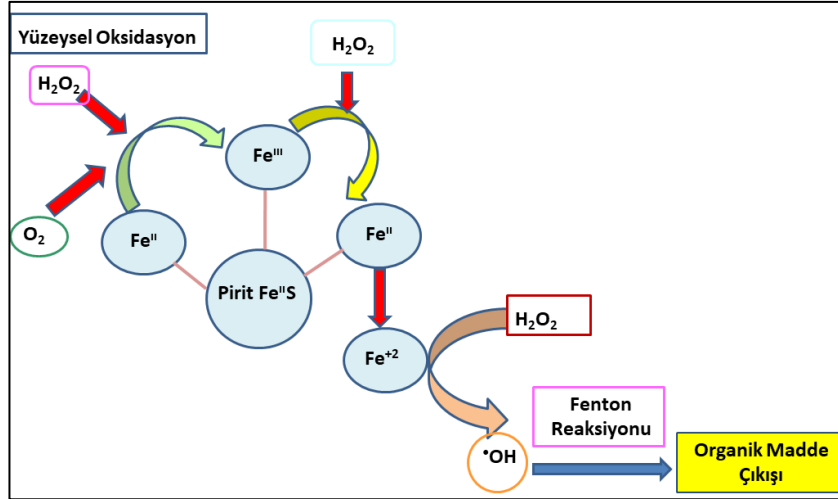


Fenton reaksiyonu, $\bullet OH$ radikalleri üretmenin çok basit bir yoludur. Bu reaktan, demirin kolay ulaşılabilir olması, toksik olmayan element olması, hidrojen peroksitin kullanımı kolay ve çevre açısından güvenli olması nedeniyle atık su arıtımı için çekici bir oksidatif sistemdir [Şekil 1.4. (Sun vd, 2015)]. Fenton reaktifi kullanılarak yapılan oksidasyon, renk giderimi ve bozunması için umut verici ve cazip bir arıtma yöntemi olduğunu kanıtlamıştır (Denklem 1.4 ve 1.5).



Hidroksil radikalleri ayrıca diğer radikalleri üretmek için hidrojen peroksit ile reaksiyona girebilir ve ayrıca aşağıda gösterilen eşitliklerle hidrojen peroksit üretmek için birbirleriyle birleşebilirler (Denklem 1.6 ve 1.7).





Şekil 1.4. Fenton reaksiyonu.

Fenton reaktifi ile oksidasyonun etkinliği pH 2-5 değerleri arasında, H₂O₂/Fe²⁺ molar oranı 1:1 olduğunda giderim verimi iyidir. Genelde reaktif olarak Fe²⁺ ve Fe³⁺ kullanılmaktadır. Fe²⁺ ve Fe³⁺ demir iyonlarınıninkine benzer özellikler, Cu, Co, Mn ve Ti gibi diğer metallerin iyonlarına da sahiptir (Kos, 2016).

1.4. Elektro-Fenton Prosesi

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında geniş yer kaplayan biyolojik proseslere rağmen, kalıcı organik ve inorganik maddelerin hızlı giderimini sağlamak için ileri oksidasyon prosesleri daha uygun hale getirilmektedir. Günümüzde, elektrokimyasal proseslerin verimliliğini arttırabilmek için farklı oksidasyon proseslerini aynı elektrokimyasal hücre içinde eş zamanlı olarak gerçekleşen hibrit sistemler sıkça kullanılmaktadır. Özellikle EO ve EK'nin birlikte çalıştığı bilinen EF, kirlilik yükü yüksek atık suların arıtımında iyi sonuçlar vermektedir (Pushpalata vd, 2017). Son on yılda EF prosesi diğer yöntemlere göre daha çok dikkat çeken ve incelenen bir yöntemdir. Bu proses toksik veya kalıcı organik kirleticileri sudan gideren, yüksek verimli, ekonomik ve çevre dostu bir işlem olarak bilinmektedir (Nidheesh vvd, 2018).

EF'de, yaygın olarak, H₂O₂ elektriksel olarak yerinde oluşur, fakat Fe²⁺, Fe³⁺ in katodik indirgenmesiyle (Fered-Feton işlemi olarak bilinir) veya bir demir anotun oksidasyonu ile üretilir (Casado, 2018). EF prosesinin etkinliği büyük oranda H₂O₂ üretim hızına, O₂ çözünürlüğüne, pH, anot materyaline, katalizör miktarına ve akım yoğunluğuna bağlıdır. Katalizör konsantrasyonu ve tipi, EF arıtım verimliliğini önemli

oranda etkilese de Fe^{+2} ve Fe^{+3} ün düşük konsantrasyonlarda bile iyi katalitik özellik gösterdiği bilinmektedir (Meijide vd, 2018).

EF prosesinde, hidrojen peroksit, asidik ortamda oksijenin iki elektron indirgemesinden dolayı katot yüzeyinde sürekli olarak üretilir (Denklem 1.8). Elektrolitik sistemde hidrojen peroksitin sürekli üretimi için arıtım sırasında katota yakın olarak oksijen beslenmesi gereklidir. Burada demir tuzunun çözeltiliye ilavesi, Fenton reaksiyonunda hidroksil üretimini sağlar (Denklem 1.9).



Demir iyonunun elektrokimyasal rejenerasyonu, geleneksel Fenton işlemine kıyasla elektrokimyasal işlemin önemli avantajıdır. Fenton proseslerinde en ideal pH değeri

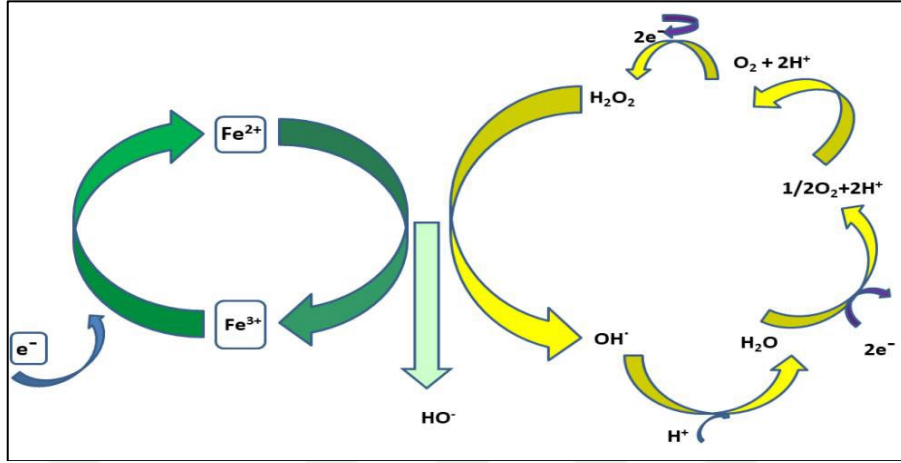


2,8-3,0 aralığıdır. Bu pH değerlerinde baskın demir türü $Fe(OH)^{+2}$ dir. Fenton reaksiyonu sırasında üretilen Fe^{+3} , katodik indirgeme ile rejenere olur. Bu işlemler sırasında zincirleme reaksiyonlar gerçekleşir. Zincirleme reaksiyonlarını incelersek.

Bu denklemde R, organik radikaldir (Nidheesh vd 2014). Bu reaksiyon zincirinde Fenton reaktifleri; H_2O_2 ve demir, sırasıyla sürekli olarak üretilir ve yenilenir (Meijide vd, 2018). Şekil 1.5'te hidroksil radikallerinin üretim şeması verilmektedir (Deliktaş, 2011).

Özetle; EF'de çözeltiliye katalitik miktarda Fe^{+2} iyonları eklenir. Uygulanan elektriksel potansiyelle bir taraftan oksijenin indirgenmesi ile H_2O_2 oluşurken diğer taraftan Fe^{+3}

tekrar Fe^{+2} ye indirgenerek olayın katalitik bir şekilde yürümesi sağlanır (Deliktaş, 2011).



Şekil 1.5. Elektro-Fenton yöntemiyle $•OH$ radikallerinin üretim şeması.

1.4.1. EF Prosesini etkileyen aktörler

- Fe^{+2} konsantrasyonu: Uygun Fe^{+2} iyon konsantrasyonu, EF prosesinde önemli etkenlerdendir. Genellikle EF etkinliği Fe^{+2} konsantrasyonu ile artar. Bunun sebebi hidroksil radikalının de Fe^{+2} ile artmasıdır (Nidheesh vd, 2012).
- Elektrotlar arası mesafe: EF işleminde elektrotlar arası mesafe kirleticilerin giderilmesini etkileyen bir faktördür. Elektrotlar arası mesafe azaldıkça, elektrolitteki dirençte (ohm) düşüş olur. Bu da hücre voltajı ve enerji tüketiminde de eşdeğer bir azalmaya yol açar (Nidheesh vd, 2012).
- Uygulanan akım yoğunluğu: Uygulanan akım yoğunluğu hidrojen peroksit miktarını etkilemektedir. Buda kirleticilerin giderilmesini sağlayan hidroksil radikallerinin oluşmasını etkilemektedir.
- pH: EF işleminde en önemli faktörlerdendir. Fenton işlemi genel olarak asidik ortamda gerçekleşir. Çalışmalar genellikle Fenton işlemin de optimum değer olan pH:3'te gerçekleşmektedir.
- pH:3'ün altında, hidrojen peroksit, oksonyum iyonu oluşumuna göre sabit kalmaktadır.
- Hidrojen peroksit konsantrasyonu: H_2O_2 'in konsantrasyonu EF işleminde önemli bir rol oynar. Kirleticilerin giderimi hidrojen peroksitin artmasıyla artar. Bunun sebebi hidrojen peroksitin zincirleme reaksiyon sonucunda hidroksil radikalının konsantrasyonundaki artıştan kaynaklanmaktadır (Ting vd, 2009).

- Sıcaklık: Sıcaklık Fenton ve buna bağlı işlemlerde arıtma etkinliği üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmasına rağmen, sıcaklığa bağlı organik bileşik giderimindeki artış diğer faktörlere göre nispeten daha azdır. 20-30°C sıcaklık aralığı optimum aralık olarak kabul edilebilir.
- Oksijen dağılma oranı: Oksijen, EF prosesinin verimini sınırlayan en önemli faktörlerdendir. Oksijenin dağılma hızının artırılması, çözülmüş oksijen konsantrasyonunu ve kütle transfer hızını arttırabilir buda hidrojen peroksit üretimini arttırabilir.

1.4.2. EF Prosesinin avantajları

- Elektrokimyasal hücreyi bölmek için membran gerekmez.
- Maliyetli, kararsız ve tehlikeli bir oksitleyici olan H₂O₂' nin satın alınmasını, taşınmasını, depolanmasını ve kullanılmasını önler.
- Klasik Fenton prosesine göre daha az Fe⁺² gereklidir, buda daha az demir tortusu oluşumunu sağlamaktadır.
- Proses, basit koşullarda, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta çalışabilir.
- Malzemeler düşük maliyetli ve düşük toksisiteye sahiptir.
- Yan ürün olarak su ve oksijen oluşturmaktadır.
- Reaksiyonun kontrolü kolay ve basittir. Herhangi bir problemde güç kapatılarak işlem durdurulabilir ve yeniden başlatılabilir.

1.4.3. EF Prosesinin dezavantajları

EF prosesinde düşük pH bir dezavantajdır. EF sisteminde Fe(OH)₃'ün oluşumunun minimum olması için pH 2,8-3,0 arasında olmalıdır. Bu nedenle oksidasyon öncesi ve sonrasında pH'ı ayarlamak için asit ve baz tüketimi gerçekleşir. Bu durum ekonomik olarak dezavantaj yaratabilir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller

Tez çalışmasında kullanılan materyaller, kimyasallar ve kullanım amaçları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan materyal ve kimyasallar ile bunların kullanım amaçları.

Adı	Üretici Firma	Özellikleri ve adı	Safılık	Kullanım Amacı
Ti/RuO ₂ -IrO ₂ -TiO ₂	-	3 cm x 4 cm Plaka şeklinde	-	Anot
Karbon keçe (KK)	Yerel	13 cm x 21,5 cm boyutunda.	-	Katot
SCI elektrot	-	-	-	Referans elektrot
N ₂	Yerel	Azot gazı	99,9%	Termal modifikasyon prosesinde
H ₂ O	Labotaruvar şartlarında	De iyonize	-	Tüm EF prosesi ve yıkamada
H ₂ O	Merck	Spektroskopik kalitede	99,9%	Islanabilirlik ve temas açısı ölçümlerinde
Na ₂ SO ₄	Merck	Sodium sulphate	Susuz ≥ 99,0-100,5 %	Elektrolit olarak
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sigma – Aldrich	Ferrous sulphate	99%	Katalizör olarak
NaOH	Merck	0,1M	99%	pH ayarlamasında ve H ₂ O ₂ analizinde

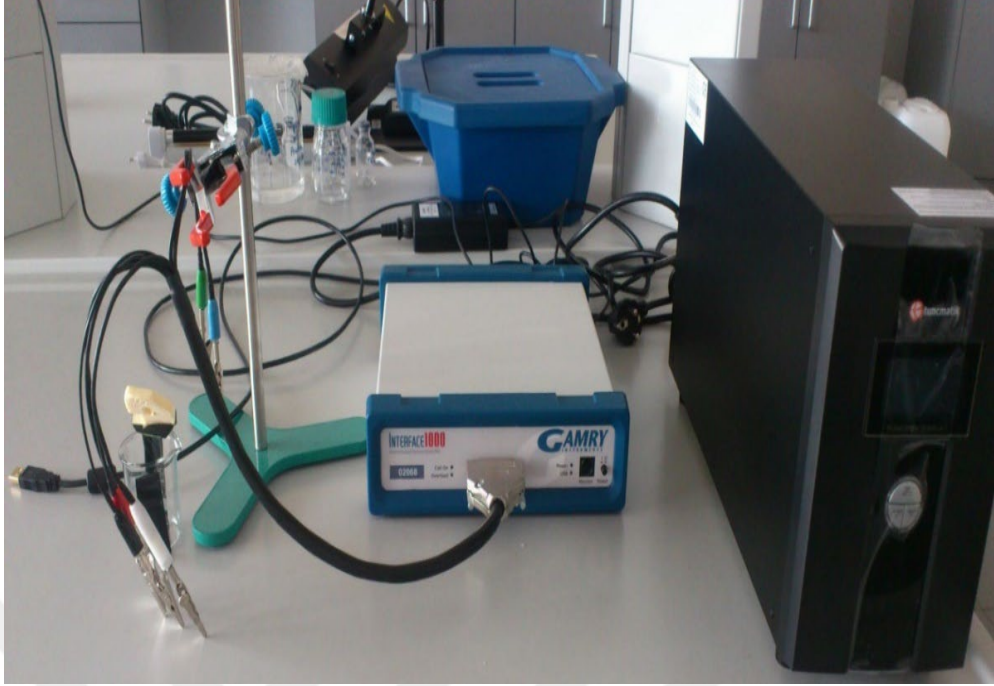
Tablo 2.1. (Devam) Tez çalışmasında kullanılan materyal ve kimyasallar ile bunların kullanım amaçları.

Adı	Üretici Firma	Özellikleri ve adı	Safılık	Kullanım Amacı
HCl	Merck	0,1M	99%	pH ayarlamasında
CH ₃ COCH ₃	Merck	Aseton	Analitik safılıkta	Katot temizleme
H ₂ SO ₄	Merck	0,1M-1M Sulfuric acid	95-97%	pH ayarlamasında
Acid orange 7 (AO7)	Sigma - Aldrich	Azo boyar madde	Boya içeriği > 85%)	Model kirletici olarak
KI	Merck	potassium iodide	≥ 99,5 %	H ₂ O ₂ analizinde
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	Merck	Ammonium molybdate tetrahydrate	≥ 99,0 %	H ₂ O ₂ analizinde
KHP	Merck	Potassium hydrogen phthalate	≥ 99,5 %	H ₂ O ₂ analizinde
KCl	Sigma-Aldrich	Potassium chloride	≥ 99,5 %	CV testlerinde
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Sigma-Aldrich	potassium hexacyanoferrate (III)	≥ 99%	CV testlerinde

2.2. Kullanılan Cihazlar ve Kullanım Amaçları

2.2.1. Gamry interface 1000 cihazı

Tez çalışmasında; potansiyostat olarak Gamry interface 1000 model potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır. EF sisteminin yanısıra elde edilen karbon keçe katotların elektrokimyasal özelliklerinin Doğrusal Tarama Voltametri (Linear Sweep Voltammetry), Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Elektrochemical Impedance Spectroscopy) ölçümünde de kullanılan bu cihaz Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. EF sisteminde kullanılan Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı.

2.2.2. UV-Visible spektrofotometre cihazı

Hach marka DR6000 model spektrofotometre cihazı boya gideriminin online ölçümü için EF sistemine bağlanarak kullanılırken ve Chebios marka UV-VIS spektrofotometre ise hidrojen peroksit analizi sırasında kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan spektrofotometre cihazı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. EF sisteminde kullanılan UV-Visible spektrofotometre.

2.2.3. TOK cihazı

EF sisteminden alınan numunelerin TOK değerlerini belirlemek için Shimadzu marka TOK-L model cihaz kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan TOK cihazı şekil 2.3'de gösterilmiştir.



şekil 2.3. EF sisteminde kullanılan TOK cihazı.

2.2.4. Termal fırın

Karbon keçenin termal modifikasyonu için Protherm Furnaces modelin STF serisi fırını kullanılmıştır. Tez çalışmasında azot gaz akışı ile kullanılan Termal fırın şekil 2.4'de gösterilmiştir.



şekil 2.4. EF sisteminde kullanılan gaz beslemeli tp fırını.

Tez çalışmasında kullanılan diğer cihazlar ve kullanım amaçları ise Tablo 2.2’de listelenmiştir.

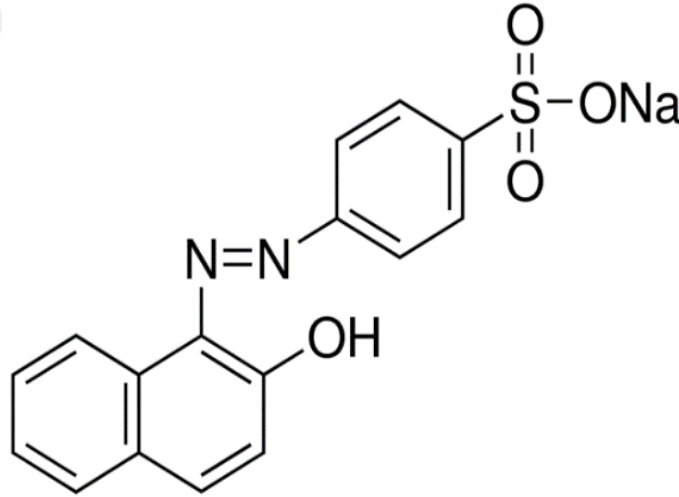
Tablo 2.2. Tez çalışmasında kullanılan diğer cihazlar ve kullanım amaçları.

Adı	Marka	Yöntem	Kullanım Amacı
FT-IR	Perkin Elmer, Spectrum 100	ATR yöntemi (4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1})	Katotun kimyasal yapısının analizinde
XRD	Rigaku	Cu K α , $\lambda=1.54059\text{\AA}$ Radyasyon akışı 5°/dk tarama hızında 2 θ 10–90 ° aralığında, 40 kV hızlanma gerilimi ve uygulanan akım 40mA.	Katotun faz yapısını aydınlatmada
SEM	Hitachi	15.0kV 3.0 10000x SE	Katalizörün yüzey morfolojisini aydınlatmada
Optik Tensiyometre	KSV-CAM 200	Bilgisayar kontrollü şırınga ile 5 μl hacminde ölçüm damlası ile	Katotun ıslanabilirlik özelliğinin bulunması ve temas açısı ölçümünde
PH metre	İnolab WTW pH 720	-	pH ayarlamalarında
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR 3001 model	700 rpm karıştırma hızında	boyar maddeyi uygun karıştırma hızında tutmak için
Sterilizatör (Etüv)	Elektromag M5040 P	100°C	Katot ve kullanılan cam malzemenin kurutulmasında
Hassas Terazî	Sartorius marka	5 rijit	Deneylerde kullanılan kimyasalların ağırlığını ölçmek için
Hava Kompresörü	Einhell BT-AC 190	Sabit debide (16 L/h)	EF sistemine oksijen sağlamada

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Genel İşlemler

Bir model kirletici olan acid orange 7 (AO7) ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) stok çözeltisi deiyonize su kullanılarak 1000 mg/L konsantrasyonda hazırlandı ve tüm çalışma boyunca aynı boya istenilen konsantrasyonda (0.1mM) seyreltilerek kullanıldı. Boyar maddeler içinde, azo boyalar en büyük renk indeks grubuna sahip (yaklaşık %65) organik renklendiricilerdir. Azo boya maddeleri Şekil 4.1’de gösterildiği gibi $-OH$ ve $-SO_3H$ gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapılara bağlı kromofor grup olarak bir veya daha fazla azo grubunun ($-N=N-$) mevcut olduğu bileşiklerdir (Slokar ve Majcen Le Marechal, 1998; Zhao vd. 2010). Azo boyalar; sucul oratama oldukça renkli, yüksek toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gibi özellikler kazandırır.



Şekil 3.1. Acid orange 7 (AO7) boyar maddesinin formülü.

Diğer taraftan, deneylere başlamadan önce karbon keçeler (KK) 13 cm x 21,5 cm ($279,5 \text{ cm}^2$) parçalar halinde kesilip hazırlandı. Kesilen bu karbon keçeler, üzerinde olası yağı uzaklaştırmak için 1 saat boyunca aseton içinde bekletildi. Daha sonra deiyonize su ile birkaç defa yıkandı. Yıkanan karbon keçeler etüvde 100°C 'de 3 saat süreyle kurutuldu ve temizlenen ham karbon keçe, HKK olarak etiketlendi.

3.2. Karbon Keçelerin Termal Modifikasyonu

HKK olarak adlandırılan temizlenmiş ham karbon keçeler yatay silindirik bir fırına (65 mm i.d., Protherm, STF13/130/650-3Z model, Türkiye) yerleştirildi. Tüm termal modifikasyonlarda yaklaşık 12,7 g ($\pm 0,05$) keçe kullanıldı. İlk olarak, fırın 1 saat boyunca N₂ ile temizlendi (purge işlemi); daha sonra sıcaklık, istenen değere (400-900°C) ulaşana kadar N₂ (400 cm³/dak) gazı altında 5°C/dak'lık bir ısıtma hızı ile artırıldı. Sıcaklık istenilen değere geldiğinde modifikasyon işlemine 1 saat N₂ gazı altında devam edildi. Modifikasyon süresinin sonunda, modifiye keçe numuneleri N₂ (400cm³/dak) altında soğutulurken, modifiye karbon keçe (MKK) olarak etiketlendi ve kullanılıncaya kadar bir desikatörde tutuldu.

Tez çalışmasında karbon keçe katodu hem ham (HKK) hem de termal olarak modifiye edilmiş (MKK) olarak kullanıldı.

3.3. Karbon Keçelerin Karakterizasyonu

Karbon keçe'lerin (KK) yapısal karakterizasyonları ve yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Hitachi, Almanya) kullanılarak gözlemlendi.

Atmosferik hava altında temas açısı ve ıslanabilirlik (wettability) ölçümleri, bilgisayar kontrollü motorlu bir şırıngaya sahip bir optik tensiyometre cihazı (KSV-CAM 200, Finlandiya) kullanılarak yapıldı. Temas açılarını ölçmek için Merck spektroskopik kalitede su 5 µl hacimli su damlaları halinde kullanıldı.

Faz yapıları X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku modeli, Cu Ka ile ($\lambda = 1.54059$)), 10–90 ° 2 θ aralığında 5°/dak tarama hızında radyasyon akışı ile karakterize edildi. 40 kV ve uygulanan akım 40 mA. Tüm fazlar için ortalama kristalit boyutu, XRD desenlerinden, Scherrer denklemi (Denklem 3.1) kullanılarak elde edilmiştir (Kashif vd., 2013; Le vd., 2016).

$$L = \frac{\alpha\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.1)$$

Denklem 3.1'de gösterilen L, ortalama kristalit boyutudur (Å). α 0.94'e eşit bir sabittir, β radyan cinsinden yarı maksimumda tam genişliktir (yüksek yoğunluklu tepe için elde edilir) ve λ , X ışınının dalga boyudur (1,54059Å).

Karbon keerlerin (KK) kimyasal yapısı ATR (attenuated total reflectance) yöntemi kullanılarak bir Fourier Transfer Infrared Spektroskopisinde (FT-IR, PerkinElmer, Spectrum 100, ABD) analiz edildi. Spektrumlar orta kızılötesi bölgesi olan 4000 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} frekans aralığında kaydedildi.

KK'ler için elektrokimyasal teknikler uygulandı. Doğrusal süpürme voltametri (LSV, Linear sweep voltammetry), döngüsel voltametri (CV, cyclic voltammetry) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS, electrochemical impedance spectroscopy) teknikleri, bilgisayar kontrollü bir potansiyostat (Gamry Interface 1000, İngiltere) kullanılarak, geleneksel üç elektrotlu bir hücrede oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çalışma (working) elektrotu olarak 1 cm^2 geometrik alana sahip KK'ler kullanıldı ve sırasıyla karşıt (counter) ve referans elektrot olarak bir Ti /RuO₂-IrO₂-TiO₂ plakası (3 cm x 4 cm) ve doymuş bir kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. LSV ve EIS testleri, 16 L/saat akış hızıyla, N₂ atmosferinde 50 mV/s tarama hızında 0,1 ile -2,2 Volt arasında 50 mM Na₂SO₄ solüsyonunda (pH 3,0) gerçekleştirilirken, CV testleri, 50 mV/s'lik bir tarama hızında -0,4 ile 0,8 Volt arasında 10-mM [K₃Fe(CN)₆] ve 1,0-M KCl çözeltisinde (pH 3.0) gerçekleştirilmiştir (Mouset ve diğerleri, 2016) .

Ek olarak, KK'lerin elektroaktif yüzey alanı Randles-Sevcik denklemi (Denklem 3.2) kullanılarak hesaplandı. Keçelerin elektroaktif yüzey alanı, farklı tarama hızlarında, test çözeltisi olarak 10 mM K₃Fe(CN)₆ ve destekleyici elektrolit olarak 0,1 M KCl ile döngüsel voltametric (CV) tekniği kullanılarak araştırılmıştır (Huong Le vd., 2017; Le vd., 2016, 2015; Shetti vd., 2017).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A \cdot C \cdot D^{1/2} n^{3/2} \gamma^{1/2} \quad (3.2)$$

Burada, n redoks reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı, A elektrot alanı (cm^2), D molekülün çözeltideki difüzyon katsayısı ($7,6 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$), CK₃Fe(CN)₆'in çözeltideki konsantrasyonu (mol/cm^3), γ potansiyel karışıklığın (perturbation) tarama hızıdır (V/s).

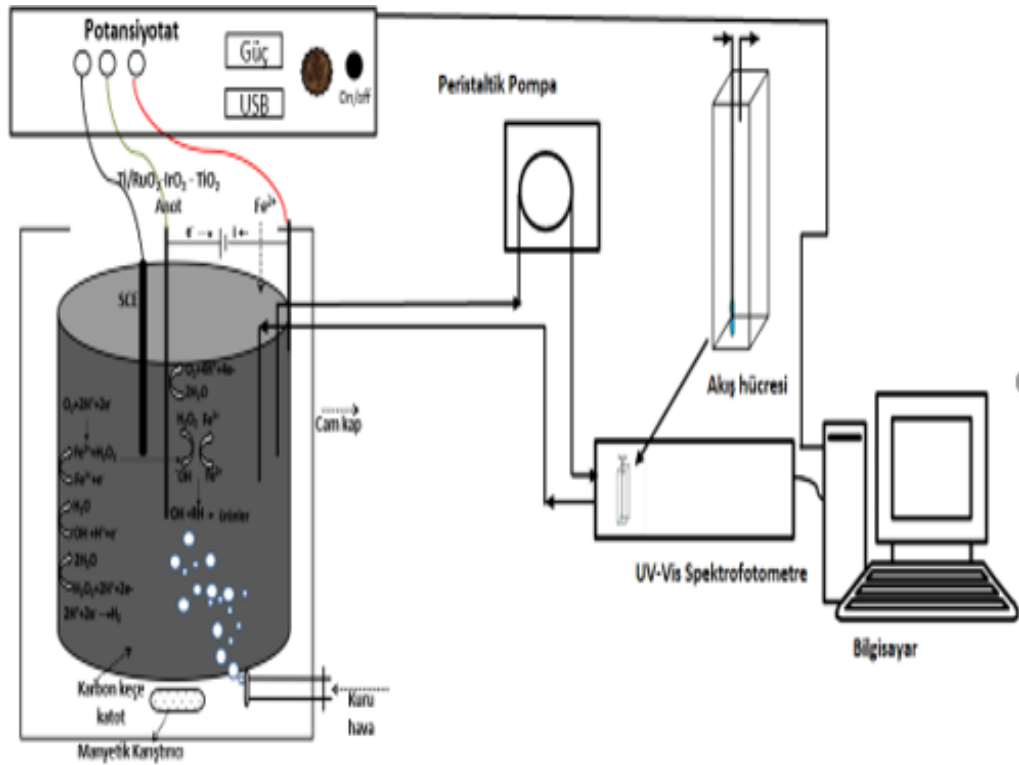
3.4. EF Sisteminin Kurulumu ve Deneysel Prosedür

EF deneyleri, bu çalışmada tek hazneli 600 mL'lik silindirik bir cam hücre içinde, oda sıcaklığında (25°C), uniform bir manyetik karıştırma (700 rpm) ile gerçekleştirilmiştir. Karbon keçeler (KK) silindirik EF sistem hücresine katot olarak konulduğunda 8,6

cm²'sinin çözeltiliye daldığı görüldüğünden toplam katot alanı tüm EF çalışmalarında 8,6 cm x 21,5 cm = 185 cm² olarak alındı.

Tez çalışmasında kurulan EF deneysel sisteminin şeması ve EF sürecinin hücre ve giderim mekanizması Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Deneylerde çalışma elektrodu (working electrode) olarak karbon keçe katodu (185 cm²), karşı elektrot olarak 12 cm² yüzey alanına sahip Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ plaka elektrodu (counter electrode) ve referans elektrot olarak bir SCE kullanıldı. Tüm EF çalışmalarında standart olarak, çalışma ve karşı elektrot arasındaki mesafe 3 cm olarak ayarlandı. Silindirik cam hücre, 35 mg/L (0,1 mM) AO7 konsantrasyonunda boya içeren 400 mL hacmindeki sulu çözelti ile dolduruldu. Çözeltiye destek elektrolit olarak Na₂SO₄ ve katalizör olarak FeSO₄·7H₂O eklendi ve çözeltinin pH'ı 1M H₂SO₄ ve 1M NaOH kullanılarak istenen değere ayarlandı.

Tez çalışmasında literatürlerdeki EF sistemlerinden farklı olarak, boya giderim verileri giderim kinetiğinin belirlenmesi amacıyla çok kısa aralıklarla alınmıştır. Bu amaçla, Tez çalışması kapsamında kurulan EF sistemi, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi boya giderimini on-line ölçebilen bir EF sistemidir.



Şekil 3.2. EF deneysel sisteminin şeması ve boya giderim mekanizması.

Kurulan EF sisteminde atmosferik basınçta sürekli oksijen doygunluğu sağlamak için kuru hava 16 L/saat akış hızında köpürtülerek verildi. Tez çalışmasında kurulan EF sistemine bağlı olarak belirlenen sabit deney koşulları, Tablo 3.1'de bağlı hataları ile özetlenmiştir.

Tablo 3.1. EF sistemindeki sabit deney koşulları.

Sabit değişkenler	Sabit deney koşulları	Bağıl hata (%)
EF Proses sıcaklığı (°C)	25 (\pm 0,5)	2,0
Boya konsantrasyonu (mM)	0,1 (\pm 0,001)	1,0
Boya solüsyonu hacmi (mL)	400 (\pm 1)	0,3
EF İşlem süresi (dk)	120 (\pm 0,5)	0,4
KK alanı (cm ²)	185 (\pm 0,5)	0,3
Manyetik karıştırma (rpm)	700 (\pm 1,0)	0,1

3.5. Analitik Prosedürler

Çözelti pH'ı bir WTW-pH metre ile direkt ölçüldü ve 1M NaOH ile 1M H₂SO₄ kullanılarak ayarlandı.

Boyanın bozunma kinetiği, spektrofotometrik yöntemle 483 nm'de on-line olarak izlendi. UV analizi, tüm çalışmalarda ilk 10 dakika için bir UV-Vis spektrofotometre (Optimum One, Chebios s.r.l., Roma, İtalya) kullanılarak yapıldı. Deneysel çalışmalar sırasında, boya çözeltisinin EF sistemi ile UV-vis spektrometre akış hücresi arasındaki dolaşım akış hızı 30 (\pm 0.1) cm³ /dak (60 rpm) olarak optimize edildi. Absorbans (A), 10 saniyelik zaman aralıklarında ölçüldü ve her deney sırasında yaklaşık 50-60 aralığında absorbans-zaman verisi kaydedildi. Tipik bir deneysel çalışmada, potansiyostat başlatıldıktan hemen sonra, sirkülasyon hattı ve akış hücresi, yaklaşık 3 saniye içinde boya solüsyonu ile dolduruldu ve ilk ölçüm alındı. Çok sayıda alınan absorbans-zaman verisi sayesinde, bozunma reaksiyon hızının yüksek olduğu ilk 10 dakika için, bozunma kinetiğini daha doğru bir şekilde yorumlamak mümkün oldu. Bu nedenle boya bozunmasının kinetik verileri daha hızlı, daha basit ve daha doğru bir şekilde elde edildi. Daha sonra, absorpsiyon değerlerini mg/L'ye göre konsantrasyona dönüştürmek için, standart konsantrasyon-absorpsiyon kalibrasyon eğrisi Beer-Lambert yasasına göre hazırlandı.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (3.3)$$

Burada, A; absorbans değeri, ϵ ; molar absorpsiyon katsayısı (mol/cm), C; ise molar konsantrasyondur.

EF işlemindeki boya çözeltisinin TOK değerleri, her 15 dakikada bir alınan numuneler için, bir TOK cihazı (Shimadzu, TOK-L modeli, Japonya) kullanılarak ölçüldü. Boya giderim veya TOK verimliliği (η) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı,

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada, C_0 ve C_t sırasıyla mg/L cinsinden başlangıçta ve belirli bir t zamanındaki konsantrasyonlardır. H_2O_2 üretimi, başka bir UV-vis spektrofotometre (DR 6000 modeli, Hance-Lange GmbH, Almanya) ile 351 nm dalga boyunda iyodür yöntemi kullanılarak ölçüldü (Özcan vd., 2008). İyodür yöntemini takiben 0-10 mg/L konsantrasyon aralığında H_2O_2 çözeltileri hazırlandı ve Denklem 3.4 kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturmak için absorpsiyon seviyeleri belirlendi. Boya ve H_2O_2 için geliştirilen kalibrasyon eğrileri, yüksek regresyon sabitleriyle ($R^2 \geq 0,9991$) sırasıyla 483 ve 351 nm'de elde edildi. H_2O_2 üretimi için akım verimliliği (CE, current efficiency) ise denklem 3.5 ile tanımlanmıştır (Xia ve diğerleri, 2015b).

$$CE (\%) = \frac{zFC_{H_2O_2} V}{M_{H_2O_2} I t} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada, $C_{H_2O_2}$, H_2O_2 konsantrasyonu (mg/L), F Faraday sabiti (96.485 C/mol), z oksijen indirgeme reaksiyonunda (OİR) aktarılan elektron sayısı ($2e^-$), V çözelti hacmi (0,4 L), $M_{H_2O_2}$, H_2O_2 'nin molar kütlesi (34,01 g/mol), I uygulanan akım (A) ve t, elektroliz süresidir (2 sa).

Elektrik enerjisi tüketimi (CEE, consumption of electrical energy) (kWh/m^3), Denklem 3.6'da verilen Faraday yasasından hesaplanmış ve denklem 3.7'de katotun EF işleminin maliyet etkinliği ile ilgili performansını kWh olarak değerlendirmek için elektrokimyasal enerji tüketimi (EEC, electrochemical energy consumption) kWh/m^3g TOK cinsinden çalışılmıştır.

$$CEE = \frac{UIt}{V} \quad (3.6)$$

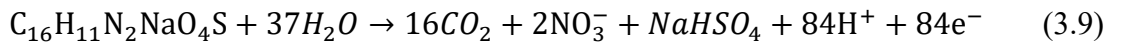
$$EEC = \frac{UIt}{(\Delta TOK)_t V} \quad (3.7)$$

Burada, U hücre voltajıdır (Volt), I akımdır (A), t çalışma süresi (2sa) ve V çözelti hacmidir ($0,4 \times 10^{-3} m^3$), $\Delta(TOK)_t$; t zamanında TOK giderim değerlerini temsil eder (Xia vd, 2015b).

Mineralizasyon akım verimliliği (MCE) denklem 3.8 kullanılarak TOK sonuçlarıyla hesaplandı.

$$MCE(\%) = \frac{nFV\Delta(TOK)_t}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (3.8)$$

Burada n, mineralizasyon sırasında AO7 molekülü başına tüketilen elektron sayısını temsil eder ve bu, Denklem 3.9'da verilen mineralizasyon reaksiyonuna göre 84'tür. Ayrıca, F; Faraday sabiti (96.485 C/mol), V; elektrolit çözeltisinin hacmi (L), 4.32×10^7 ; dönüştürme faktörünü ($3600 \text{ s/h} \times 12000 \text{ mg C/mol}$), m karbon atomu sayısı (16), I uygulanan akım (A) ve t elektroliz süresidir (2sa) (Sopaj vd., 2020).

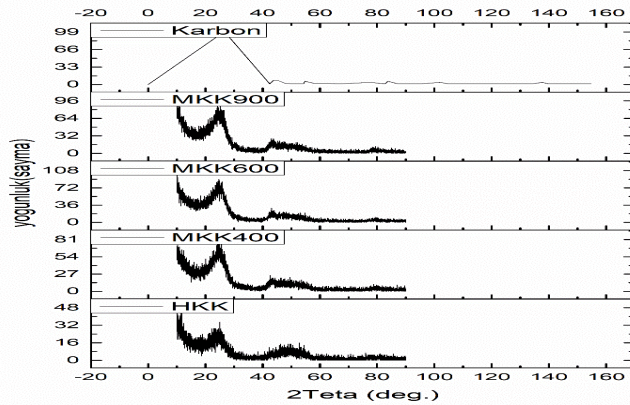


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karbon Keçelerin Yapısal Özellikleri

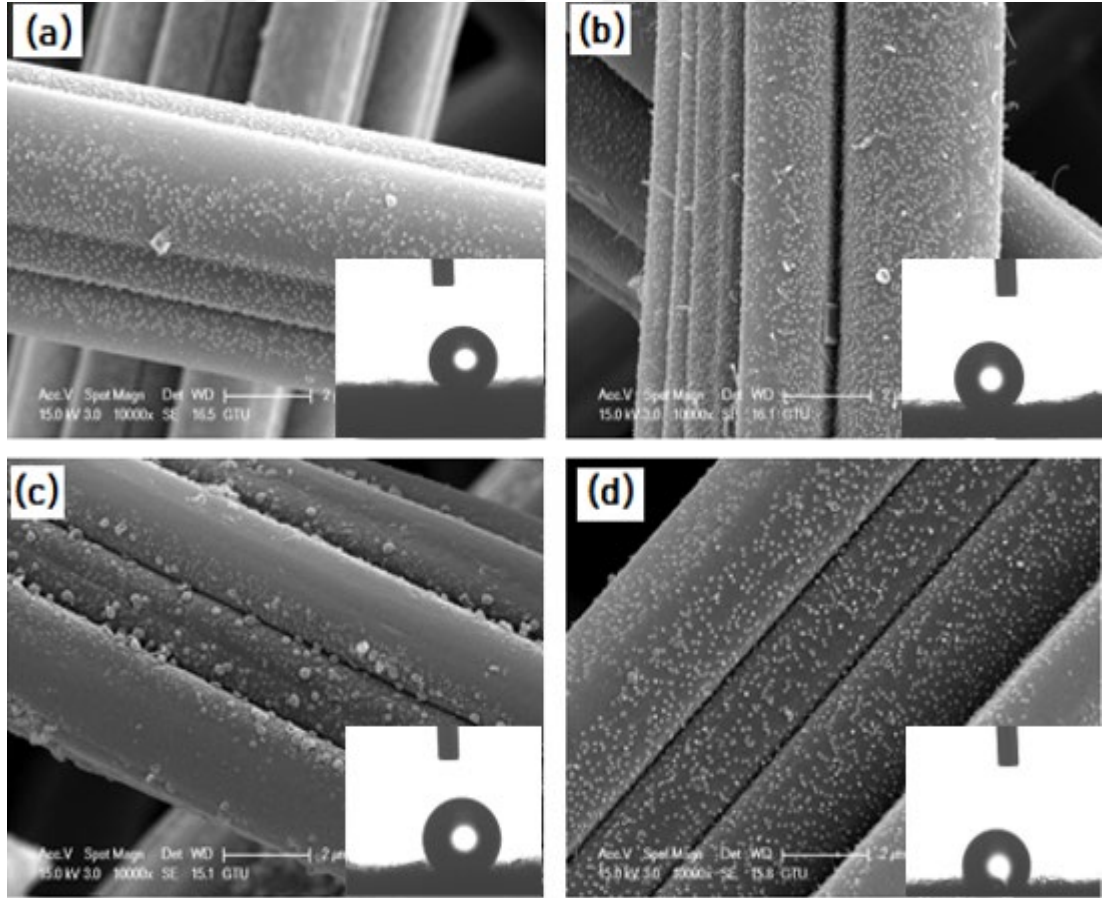
Karbon keçelerin faz yapısının gösterildiği XRD spektrumları Şekil 4.1'de sunulmuştur. Buna göre, karbon keçelerinin karbon (C) zirveleri benzerdir ve altıgen karbon yapısının (002) zirvesine ve (100) zirvelerine karşılık gelen 2θ , 25° civarında görülmektedir. Ayrıca spektrumdaki karbon pik lokasyonlarına göre (2θ : 26.603), karbon keçe numunelerinin yaklaşık $\geq\%99$ oranında karbon içerdiği belirlendi. Şekil 4.1'de gösterilen zirveler, modifikasyon işlemi sırasında meydana gelen grafitleşmeyi ve MKK'lerin grafitleşmesinin, geniş bir tepe sergileyen ham karbon keçe (HKK)'ninkinden daha yüksek olduğunu gösterdi. Geniş (002) zirve, mikro kristal yapının tam gelişiminden kaynaklanabilir ve (100) 'ün küçük zirvesi, karbonizasyon ve modifikasyon işlemi sırasında oluşan düzensiz grafit katmanlarına atfedilebilir.

Ek olarak, XRD modelinden elde edilen karbon keçe malzemelerinin kristal boyutu Scherrer formülü (Denklem 3.1) kullanılarak hesaplandı. MKK400, MKK600, MKK900 ve HKK için, kristal boyut değerleri sırasıyla 15.4 Å, 15.7 Å, 17.3 Å ve 14.1 Å'dir. Kristal boyutundaki bu artış sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle, modifikasyon işleminde uygun bir sıcaklığın seçilmesi, stabil özelliklerin elde edilmesi için önemlidir.



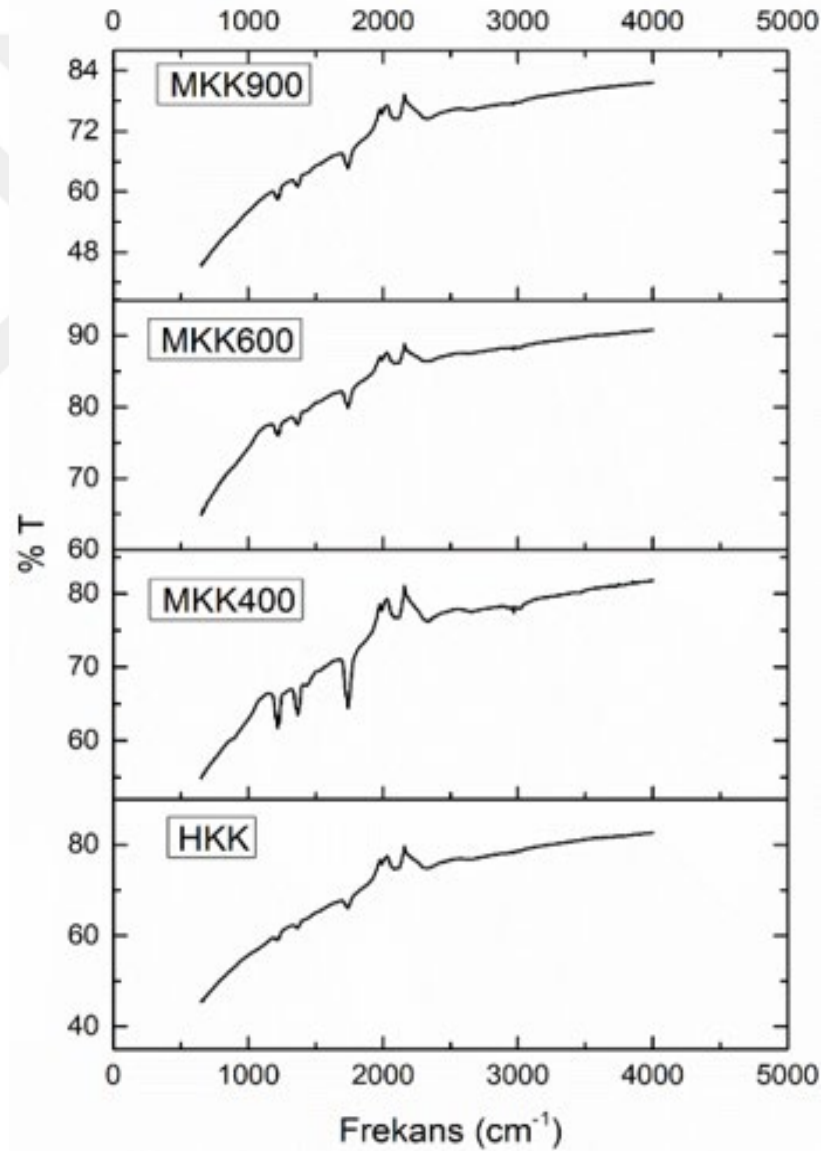
Şekil 4.1. Karbon keçelerin ve karbonun XRD spektrumu.

Ham (HKK) ve modifiye edilmiş karbon keçelerin (MKK) SEM cihazından alınan yüzey morfolojisi ve tensiyometre cihazında alınan ıslanabilirlik görüntüleri Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Şekil 4.2 (d) 'de gösterildiği gibi, MKK900 numunesinin mikroyapısı, numuneler arasında en pürüzlü yüzey ile karakterize edilirken, MKK600 numunesi orta derecede yüzey pürüzlülüğü sergilemiştir. Ek olarak, karbon keçelerin temas açıları yani ıslanabilirlik değerleri 150° ile 110° arasında bulunmuştur. Örneklerden en yüksek temas açısı değeri HKK için bulunurken (150°) en düşük temas açısı değeri MKK900 numunesi (110°) yüzeyinde bulunmuştur (Şekil 4.2). MKK900 numunesinin bu daha hidrofilik yüzeyi (ıslanabilirliği) diğer numunelere göre EF işlemi sırasında H_2O_2 üretiminde daha etkili olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, temas açısı ölçümlerine göre süper hidrofiliğin ($>150^\circ$) sağlanamadığı görülmüştür.



Şekil 4.2. Karbon keçelerin SEM ve ıslanabilirlik görüntüleri: (a) HKK, (b) MKK 400, (c) MKK 600, (d) MKK 900

Karbon keçelerin kimyasal yapısının aydınlatılması ve fonksiyonel gruplarının tanımlanması için FT-IR analizi yapılmıştı. Şekil 4.3'te karbon keçelerin ham (HKK) ve modifikasyon sonrası (MKK) durumları için FT-IR spektrumları verilmiştir. 3600-3200 cm^{-1} 'lik bir IR bantları hidroksil (-OH) grubuna aittir. 2329 cm^{-1} 'deki pik, karbon üçlü bağ gerilmesiyle ilgilidir. 1750-1640 cm^{-1} 'de bulunan C = O veya C = N'nin gerilme titreşimidir. 1403 cm^{-1} civarındaki zirveler ise CH₂ bükülme titreşim frekansından kaynaklanmaktadır. Verilere göre, farklı sıcaklıklardaki spektrumlar benzer desenler sergilemektedir, ancak işlem sıcaklığı arttıkça absorpsiyon bantlarının yoğunluğu da değişmektedir.



Şekil 4.3.Karbon keçelerin FT-IR spektrumu.

4.2. Karbon Keçelerin Elektrokimyasal Özellikleri

Farklı sıcaklıklarda modifiye edilen (MKK) ve modifiye edilmemiş ham karbon keçe (HKK) için elektrokimyasal analiz teknikleri uygulanmıştı. Ortaya çıkan grafikler Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

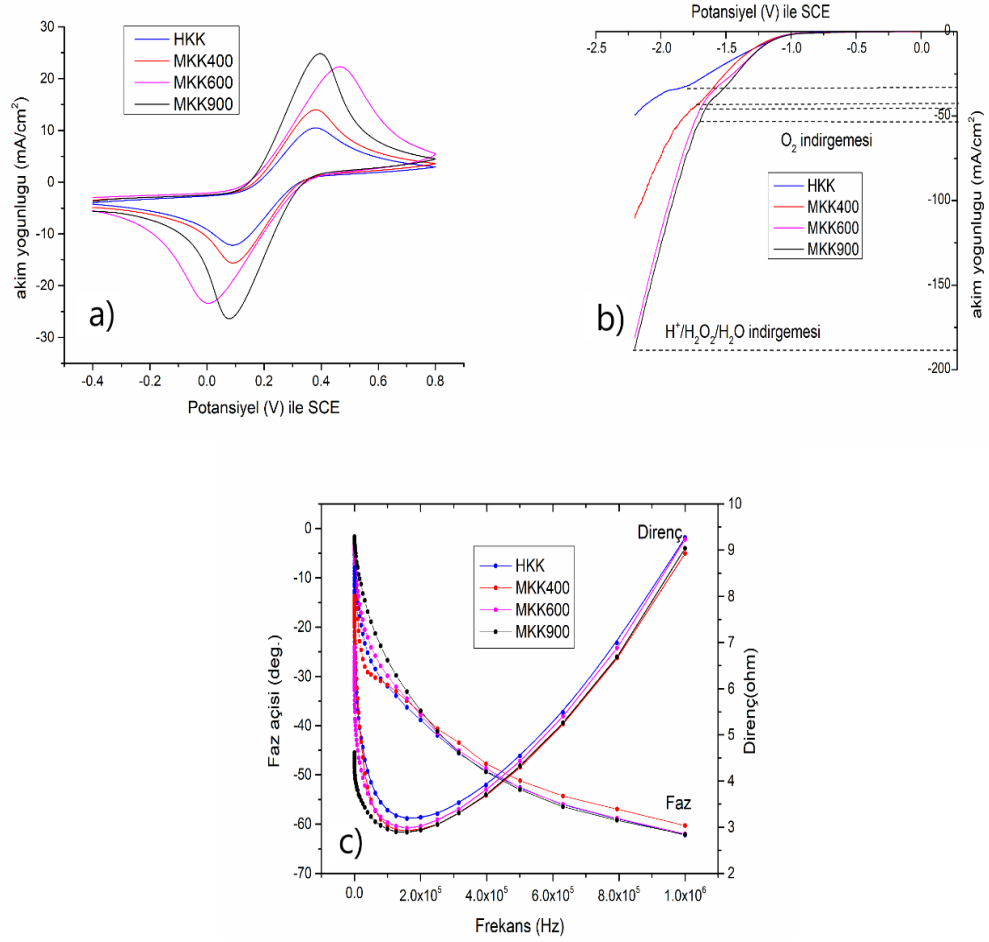
CV çalışması, HKK ve MKK'lerin elektroaktif yüzey karakterizasyonunu belirlemek için kullanılmıştır. 50 mV/s tarama hızında -0,4 ve 0,8 Volt gerilim aralığında kaydedilen tüm CV grafikleri Şekil 4.4(a)'da gösterilmiştir. HKK ve MKK'lerin oksijen indirgeme düzeyleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenmiştir. CV grafiklerinde gözlemlenen tepe akım yoğunluğu, 0'dan 900°C'ye doğru, sıcaklık artışı ile önemli ölçüde artmıştır.

Ek olarak, karbon keçelerin elektroaktif yüzey alanları, I_p ile γ ½ grafiği kullanılarak, Randles-Sevcik formülüne (Denklem 3.2) göre hesaplandı. HKK, MKK400, MKK600, MKK900'ün elektroaktif yüzey alanları sırasıyla 1047,8 cm²/g, 1219,0 cm²/g, 1385,1 cm²/g, ve 1484,7 cm²/g bulundu. En yüksek elektroaktif yüzey alanına sahip MKK900, HKK'in elektroaktif yüzey alanından %41,69 daha fazla elektroaktif yüzey alanı sergiledi.

LSV, H₂O₂ üretimi için karbon keçe katotlarının OİR aktivitesini araştırmayı sağlar. Karbon keçelerin N₂ ile doymuş çözelti içinde gerçekleştirilen LSV grafiği Şekil 4.4(b)'de verilmiştir. Buna göre, farklı sıcaklıklarda modifiye edilen MKK'lerin H₂O₂ üretimi için OİR aktivitesi HKK'den daha iyidir. Daha yüksek bir net akım yoğunluğu, daha yüksek bir OİR aktivitesi olduğunu gösterir. Bu LSV çalışmasının sonucuna göre MKK900 elektrodu -0,1V ile -2,2V arasındaki en yüksek akım yoğunluğunu dolayısıyla OİR aktivitesini göstermiştir.

EIS, karbon keçelerin arayüz özelliklerini araştırmak ve elektriksel iletkenliğini belirlemek için etkili bir yöntemdir (Lee vd., 2015). Bu çalışmada, EIS testleri, karbon keçelerin yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı araştırmak için frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Şekil 4.4(c)'de gösterilen empedans spektrumları 50 kHz ila 10 MHz frekanslarda 50 mV /s tarama hızında 0,1 ve -2,2 V voltaj aralığında kaydedilmiştir. EIS spektrumlarında yüksek frekans bölgesinin elektrolit özelliklerini düşük frekans bölgesinin karbon keçe yüzeyini yansıttığı bilinmektedir. Buna göre,

düşük frekans bölgesindeki (9,9 Hz) empedanslar HKK için 8,62 ohm, MKK400 için 8,0 ohm, MKK600 için 6,91ohm ve MKK900 için 4,61 ohmdur. MKK900 için, yüzey empedansı, uygulanan frekans aralığındaki diğer karbon keçelerden daha düşüktür. Bu düşük yüzey empedansı, MKK900'ün elektrosorpsiyon etkinliğinin diğer karbon keçelerden daha yüksek olduğunu göstermektedir.



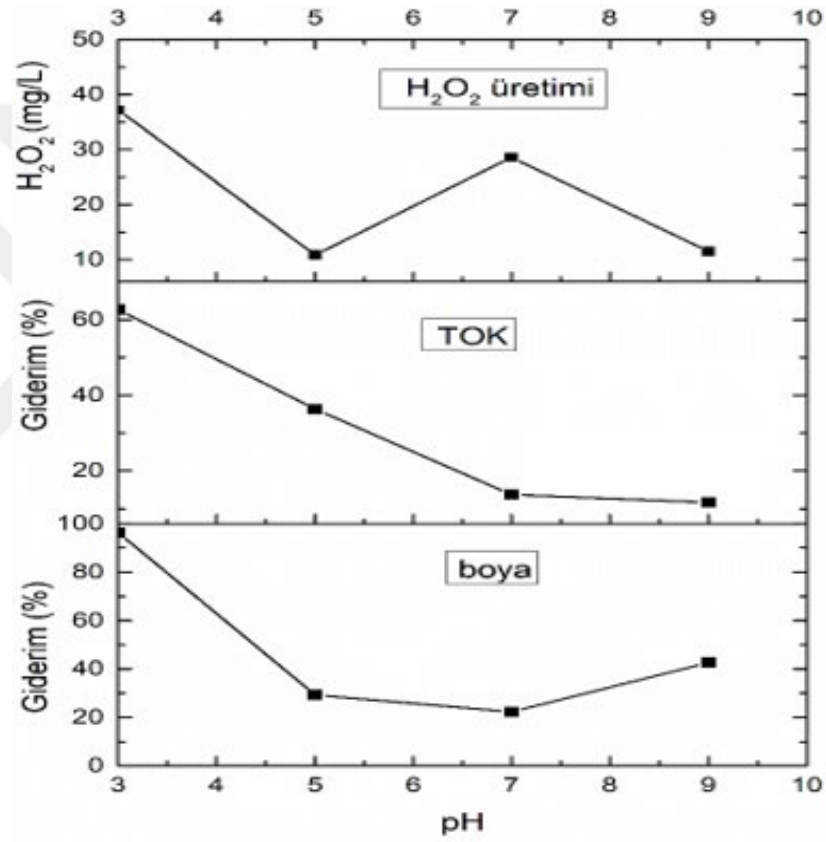
Şekil 4.4. Karbon keçelerin elektrokimyasal özellikleri (a) CV (b) LSV (c) EIS

4.3. HKK ile Yapılan Çalışmalar

4.3.1. pH'ın etkisi

Kurulan EF sisteminde, pH'ın H₂O₂ üretimi, TOK ve boya giderim verimliliği üzerine etkisi HKK katot kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 4.5'te HKK'nin 3,0–9,0 pH aralığında, H₂O₂ üretimi, boya ve TOK giderimi üzerine etkisi gösterilmiştir. 50 mM Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi varlığında, 2V katodik potansiyelde, 120 dakikalık bir

çalışma sonunda, pH arttığında, TOK ve boya giderim verimliliğinin azaldığı görüldü. Ek olarak, HKK'nin H₂O₂ üretim kapasitesinin pH'a bağımlı olduğu da belirlenmiştir. Optimum pH değerinin tespitine dair yapılan çalışmalara göre, HKK katodu, 120 dakikada pH 3,0'da maksimum (37,21 mg/L), pH 9,0'da minimum (10,86 mg/L) peroksit üretti. Bu nedenle, literatürlerle uyumlu olarak pH 3,0 değeri optimum pH değeri olarak kabul edildi (Daneshvar vd., 2008; Nidheesh ve Gandhimathi, 2012; Palas vd., 2017; Sandhwar ve Prasad, 2017). Buradan yola çıkarak, çalışmanın sonraki basamaklarında pH'ın optimum değeri kullanıldı.



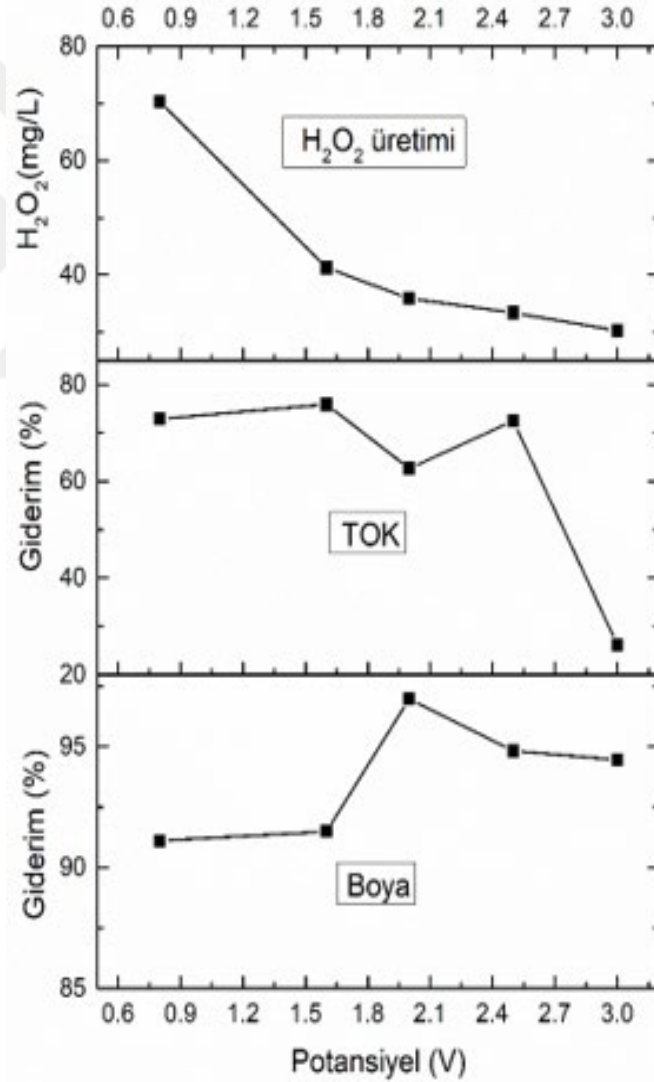
Şekil 4.5. HKK katodunda pH'ın H₂O₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimi üzerine etkisi.

4.3.2. Katodik potansiyelin etkisi

Katodik potansiyelin, H₂O₂ üretimi, TOK ve boya giderim verimliliği üzerindeki etkisi HKK katot kullanılarak araştırıldı. Katodik potansiyel, doğrudan boya giderim etkinliği ile ilgilidir. Ancak katodik potansiyelin artırılması, EF sürecinde akımın artması anlamına gelir ve bu da proses maliyetini artırır. Çalışma 0,8V ile 3,0V arasındaki katodik potansiyelde, 50 mM Na₂SO₄ konsantrasyonda elektrolit içeren bir

çözelti (pH 3,0) kullanılarak 120 dakika boyunca yapılmıştır. Katodik potansiyelin, H₂O₂ üretimi, TOK ve boya giderme verimliliği üzerindeki etkisi Şekil 4.6'da görülebilir. Şekil 4.6, katodik potansiyelin EF sistemlerinde önemli bir rol oynadığını açıkça göstermektedir.

Artan katodik potansiyel ve akım, H₂O₂ üretimi için CEE ve CE'yi artırır. Tablo 4.1'de Denklem 3.5 ve Denklem 3.6 'ye göre hesaplanan CE (%) ve CEE (kWh /m³) değerleri ölçülen akım (mA) değerleri ile verilmiştir. Tablo 4.1'e göre maksimum CE değeri (%78,6) ve minimum CEE değeri (0,4 kWh /m³) 0,8V elde edilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada optimum katodik potansiyel değeri 0,8V olarak alınmıştır.



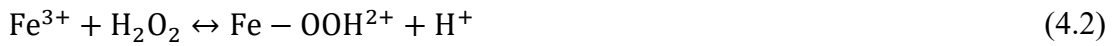
Şekil 4.6. HKK katodunda katodik potansiyelin H₂O₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimi üzerine etkisi.

Tablo 4.1. H₂O₂ üretimi için akım (I), CEE ve CE değerleri.

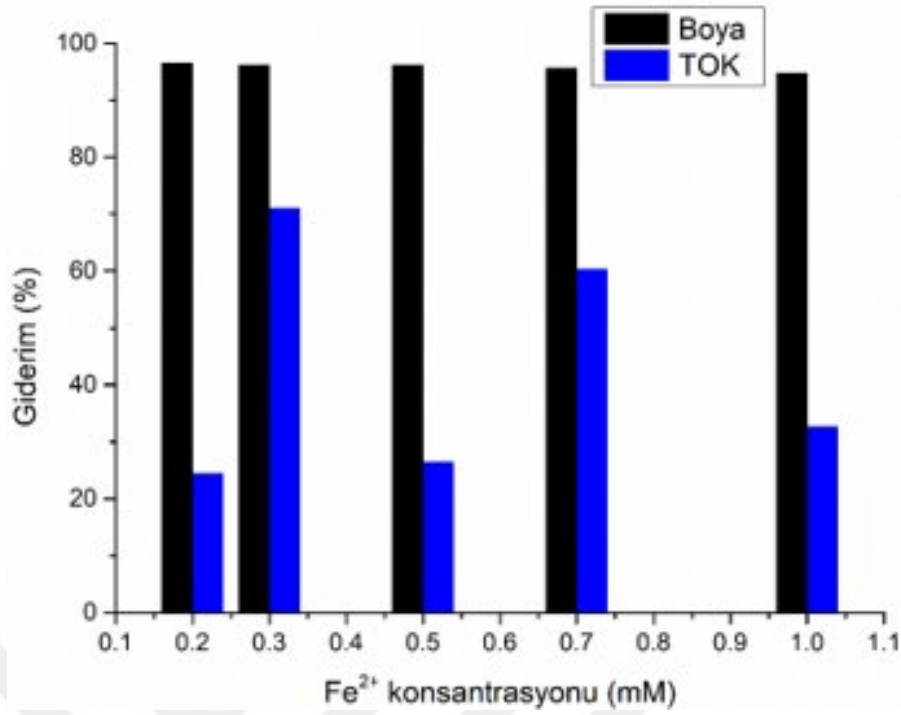
U (Volt)	I (mA)	H ₂ O ₂ (mg /L ± 0.1)	CEE (kWh/m ³)	CE (%)
0,8	101,5	70,3	0,4	78,6
1,6	411,3	41,3	3,3	11,4
2	558,0	36,0	5,6	7,3
2,5	873,2	33,4	10,9	4,4
3	946,9	30,2	14,2	3,6

4.3.3. Fe⁺² konsantrasyonunun etkisi

Fe⁺² konsantrasyonunun, TOK ve boya giderme verimliliği üzerindeki etkisi HKK katotu kullanılarak araştırılmıştır. •OH (Denklemler 2.1 ve 2.2) oluşturmak için H₂O₂'yi katalitik olarak parçalayan Fe⁺² konsantrasyonu, EF sürecindeki bir diğer önemli parametredir. Katalizör miktarındaki artış genel olarak Fenton prosesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmakla birlikte, literatürde katalizörlerin aşırı yüklenmesinin hidroksil radikallerinin tükenmesine neden olduğu için kirletici giderim verimlerini düşürdüğü de (Denklemler 4.1-4.3) birçok çalışmada raporlanmıştır (Ertugay ve Acar, 2017; (Palas ve diğerleri, 2017; Wang ve diğerleri, 2005).



Bu nedenle, HKK kullanılarak başlangıç 0,2 mM ile 1,0 mM arasında Fe⁺² konsantrasyonunun boya ve TOK giderme verimliliği üzerindeki etkisini araştırmak için bir dizi deney gerçekleştirildi. Şekil 4.7'de gösterilen sonuçlar, pH 3,0'de, 0,1 mM AO7 ve 50 mM Na₂SO₄ elektrolit varlığında 0,8V'luk katodik potansiyelde 120 dakika proses süresi sonunda elde edildi.



Şekil 4.7. HKK katotunda Fe⁺² konsantrasyonunun boya ve TOK giderim verimi üzerine etkisi.

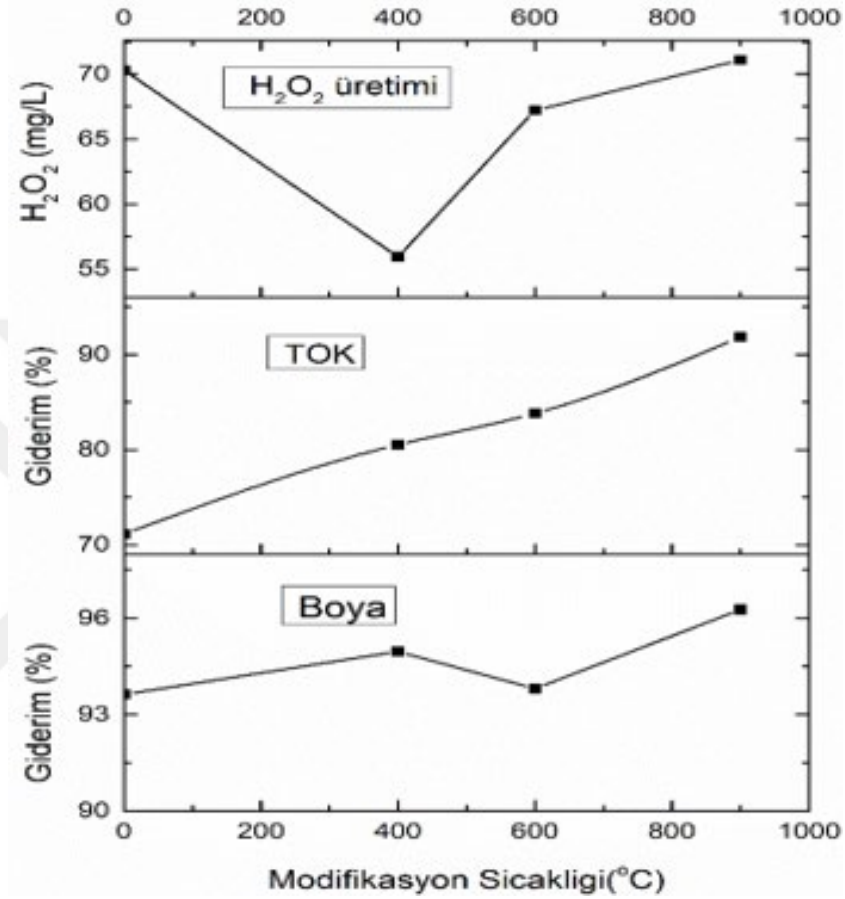
Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, artan başlangıç Fe⁺² konsantrasyonları, lineer bir şekilde boya ve TOK giderme verimliliklerinde artış neden olmamıştır. Bu durum, EF işlemlerinde optimum Fe⁺² konsantrasyonunun bulunmasının önemli olduğunu doğrulamıştır. Bu nedenle, optimum Fe⁺² konsantrasyonu, Şekil 4.7'de gösterildiği gibi en yüksek boya ve TOK giderim verimlilikleri nedeniyle, 0,3 mM olarak seçilmiştir.

4.4. MKK Çalışmaları

4.4.1. Modifikasyon sıcaklığının etkisi

Karbon Keçe (KK) numunelerinin termal modifikasyonunun H₂O₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimliliği üzerindeki etkisi, 0,8 V katodik potansiyelde, 50 mM Na₂SO₄, 0,1 mM AO7, 0,3 mM Fe⁺² konsantrasyonunda (pH 3,0) 120 dakikalık proses süresinde araştırılmıştır. H₂O₂ üretimine dair deneyler prosedür gereği boya ve Fe⁺² katılmaksızın yapılmıştır. Şekil 4.8'de termal modifikasyonunun H₂O₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimlilikleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Burada 0°C ile kodlanan elektrot, HKK katodunu göstermektedir. Şekil 4.8'den modifikasyon sıcaklığının H₂O₂ üretiminde, boya ve TOK giderim verimliliğinde önemli bir rol oynadığı açıkça görülmektedir. Ek olarak, Şekil 4.8'den, MKK900'ün EF sistemindeki

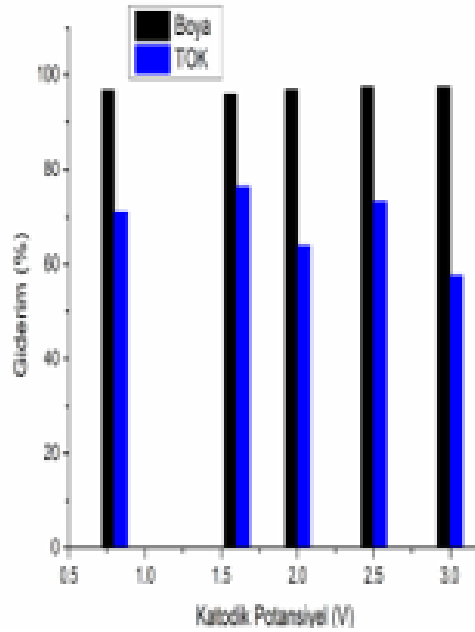
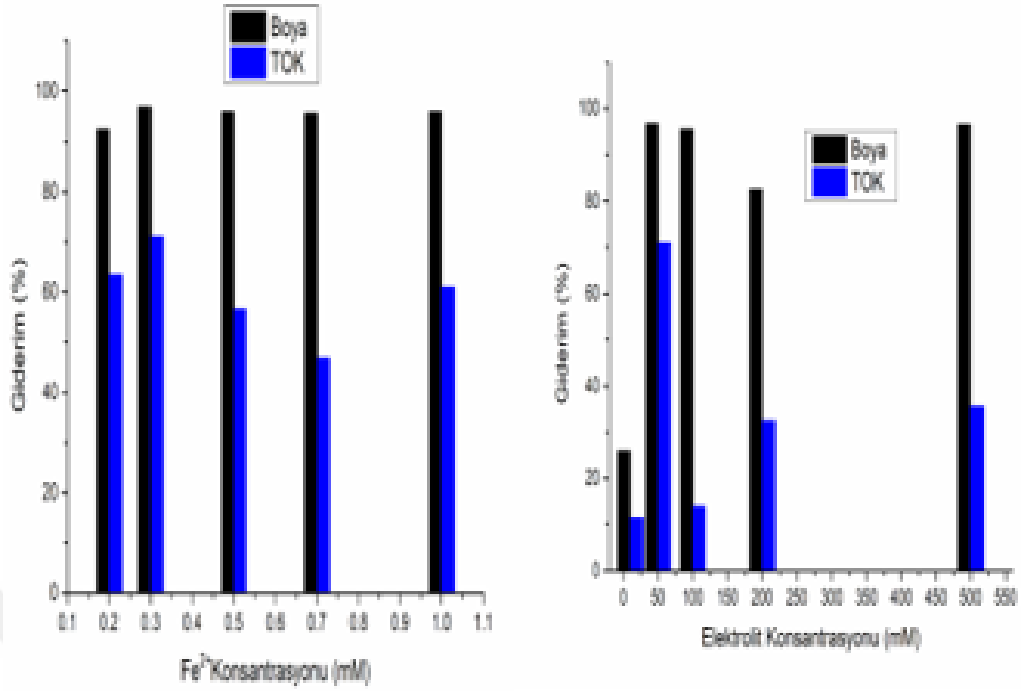
en etkili KK olduğunu görüyoruz. Şekil 4.8 ve MKK900'un karakterizasyonu ve elektrokimyasal çalışmaları göz önüne alındığında (bkz. Bölüm 4.1 ve 4.2), yüksek H₂O₂ üretimi, boya ve TOK giderim verimliliği nedeniyle optimum modifikasyon sıcaklığı 900°C olarak seçilmiştir.



Şekil 4.8. Modifikasyon sıcaklığının H₂O₂ üretimi, boya ve TOK çıkarım verimliliği üzerindeki etkisi.

4.4.2. Fe⁺² ve elektrolit konsantrasyonları ile katodik potansiyelin etkisi

Fe²⁺ (0,2-1,0 mM) ve Na₂SO₄ elektrolit konsantrasyonu (10-500 mM) ile katodik potansiyelin (0,8-3V) boya ve TOK giderim verimi üzerindeki etkisi MKK900 elektrot kullanılarak 0.1 mM boya çözeltisinde (pH 3,0) araştırılmıştır. Bu araştırmanın sonucu Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, sırasıyla en etkili Fe⁺² konsantrasyonu 0,3 mM, katodik potansiyel 0,8V, elektrolit konsantrasyonu 50mM olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9. MKK900 katodu ile Fe²⁺, elektrolit konsantrasyonu ve katodik potansiyelin boya ve TOK giderme verimliliği üzerindeki etkisi.

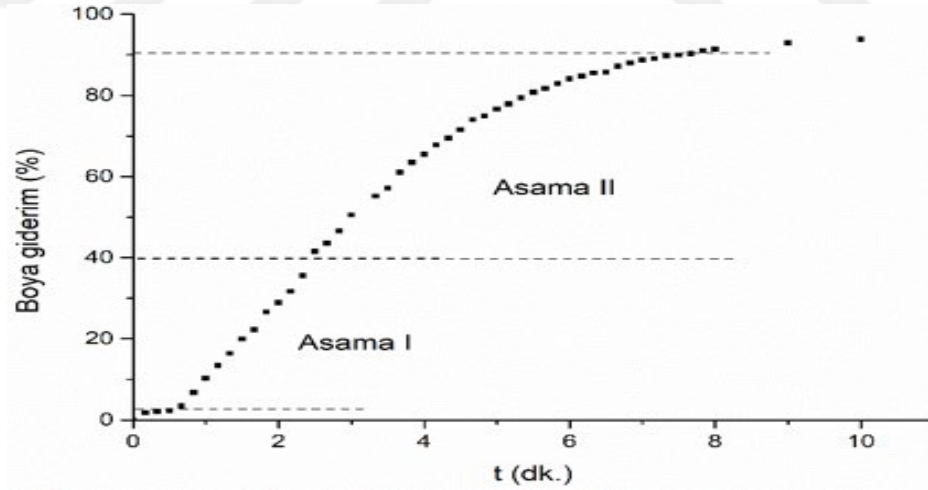
Tez çalışması kapsamında kurulan EF sisteminde, HKK ve MKK katotlar ile yapılan optimum değerlerin belirlenmesi çalışmalarının sonunda optimum deney koşulları bulundu. Bulunan bu optimum değerler, kinetik çalışmaya geçmeden önce Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. Belirlenen optimum deney koşulları.

İncelenen değişkenler	Optimum deney koşulları
pH	3,0
Katodik potansiyel (V)	0,8
Karbon Keçe (KK) tipi	MKK900
Fe ⁺² konsantrasyonu (mM)	0,3
Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu (mM)	50

4.5. Kurulan EF Sisteminde Kinetik Çalışma

Optimum deney koşulları altında yapılan denemede, on-line analiz verileri kullanılarak elde edilen tipik AO7'nin bozunma eğrisi, Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi bozunmanın ilk 2,3 dakikalık aşamasındaki (Aşama I) degradasyon eğrisi bozunmanın geri kalan süresindekinden (7,7 dak.) farklıdır (Aşama II). Bu nedenle, çalışmada alınan veriler iki aşama için farklı kinetik model kullanarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.10. Optimum deney koşulları altındaki AO7'nin degradasyon eğrisi.

On-line analiz, bize çalışmanın ilk dakikalarında daha hızlı bir reaksiyon hızı olduğunu gösterdi. Yalnızca 30 saniye sonra, artan reaksiyon hızı, 2,3 dakikaya (Aşama I için) kadar birinci mertebeden kinetik modele uyduruldu. Aslında I. Aşama için düşünülen denklem yalancı birinci mertebeden denklemdir. I. aşama sırasında, AO7'in bozunma

reaksiyonu ve reaksiyon ortamındaki [\bullet OH] konsantrasyonunu devam ettirmek için yeterli miktarda Fe^{3+} ve H_2O_2 kullanır. Bu nedenle, [\bullet OH] konsantrasyonunun zamana bağlı değişiminin sıfır olduğu varsayılır. Çalışmada, 2,3 dakika sonra (Aşama II), reaksiyon hızı yalancı birinci merteye veya ikinci merteye kinetik modele uymaya başladı. Bu kinetik yaklaşım, EF süreçlerinin tek bir kinetik modelle açıklanamayacağını gösterdi. Bu nedenle, bu çalışmada, yalancı birinci merteye, ikinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik denklemler Aşama II için incelenmiştir. Sonuç olarak, Denklem 2.5'e göre boya bozunma reaksiyonunun kinetik analizi, Tablo 4.2'deki kinetik modeller kullanılarak yapılmıştır. Kinetik modeller bazı literatürlerden alınarak denklem 2.5'e uyarlanmıştır (Argun ve Karatas, 2011; Ertugay ve Acar, 2017; Xiaochao ve ark., 2011; Ertugay ve Acar, 2017; Xiaochao vd. 2018).

Tablo 4.3. AO7'in bozunması için araştırılan kinetik denklemler.

Kinetik Modeller	Kinetik Eşitlikler
Birinci merteye	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C], -\frac{d[C]}{[C]} = kdt, \ln \frac{[C_0]}{[C_t]} = kt$
Yalancı birinci merteye	$-\frac{d[C]}{dt} = k[\text{OH}][C], -\frac{d[C]}{[C]} = k[\text{OH}]dt, \ln \frac{[C_0]}{[C_t]} = k[\text{OH}]t$
İkinci merteye	$-\frac{d[C]}{dt} = k[\text{OH}][C] = -\frac{d[C]}{[C]^2} = kdt, \frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt$
Yalancı ikinci merteye	$-\frac{d[C]}{dt} = k[\text{OH}][C] = -\frac{d[C]}{[C][\text{OH}]} = kdt, \frac{1}{C_t} = kt$

Tablo 4.2'de, C_0 , AO7 çözeltisinin ilk konsantrasyonudur (0,1 mM veya 35 mg /L), C_t , belirli bir reaksiyon süresi t'deki AO7 konsantrasyonudur ve k, reaksiyon hızı sabitidir.

Absorbans değerlerine karşılık gelen boya konsantrasyonu değerleri Tablo 4.3'te verilen kinetik modellere uygulanmış ve her kinetik model için hız sabiti (k) ve

korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanmıştır. Hesaplama da lineer regresyon kullanılarak, 0,999'dan yüksek olan korelasyon katsayısı (R^2) ile hız sabiti (k) değerleri 50-60 veri noktası ile elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Bozunma reaksiyonunun kinetik katsayıları.

Kinetic Models	Proses zaman aralığı (dak.)	Aşama	k (s ⁻¹)	R ²
Birinci merteye	0-2,3	I	0,238	0,9965
Birinci merteye	0-10	I+II	0,338	0,9890
Yalancı birinci merteye	2,3-10	II	0,3361	0,9920
Yalancı birinci merteye	0-10	I+II	0,3393	0,9853
İkinci merteye	2,3-10	II	0,0846	0,9605
İkinci merteye	0-10	I+II	0,0679	0,9149
Yalancı ikinci merteye	2,3-10	II	0,0864	0,9605
Yalancı ikinci merteye	0-10	I+II	0,0679	0,9149

Tablo 4.4'e göre kinetik çalışma, sulu çözeltilerde AO7'nin bozunma kinetiğinin Aşama I için birinci merteye ve Aşama II için yalancı birinci merteye hız denklemi ile uyum gösterdiği bulundu.

4.6. MKK ve HKK Katodunun Karşılaştırılması

Karbon keçelerin modifikasyonun EF sistemi üzerindeki etkisini görmek için, MKK900 ve HKK katodu kullanılarak optimum deney koşullarında iki yeni deney daha gerçekleştirildi. Aynı koşullarda yapılan deneyler; CEE (kWh /m³), EEK, (kWh / m³gTOK), MCE (%), işletme maliyeti ve katot ömrü açısından karşılaştırıldı.

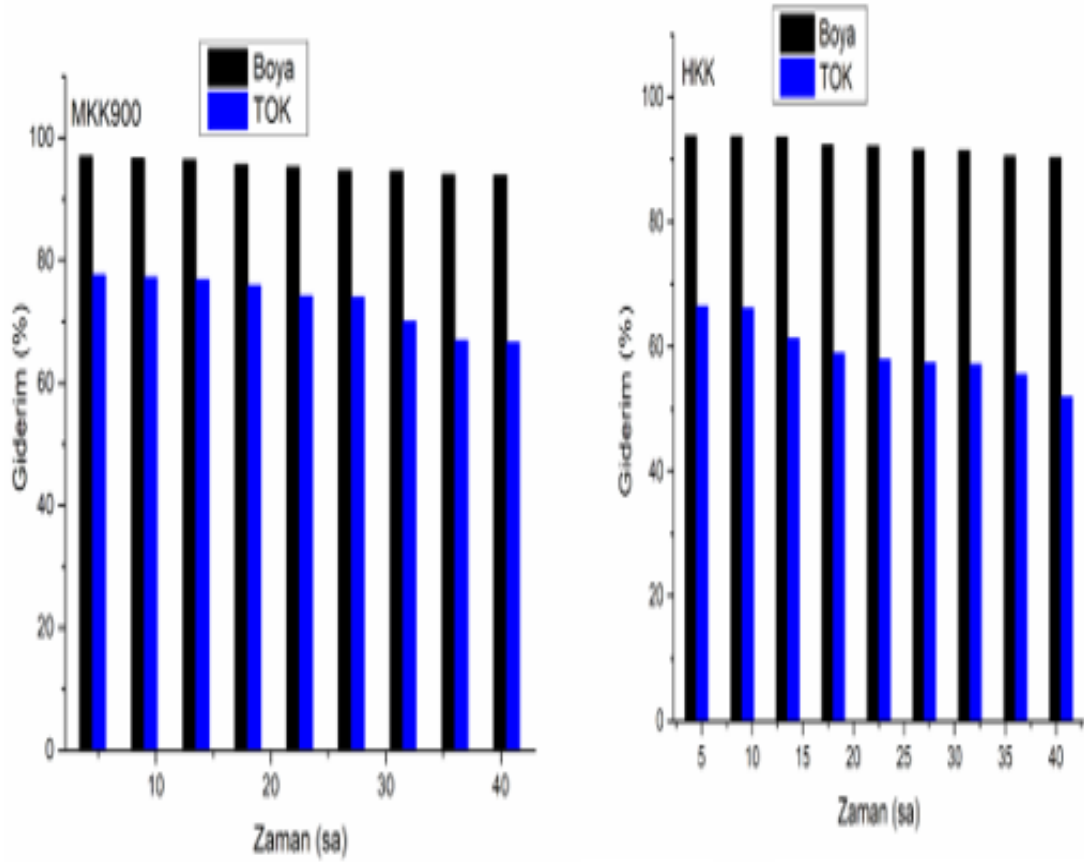
EF prosesinde, birincil maliyet, kullanılan elektrik enerjisidir. Tablo 4.5'de gösterildiği gibi, HKK ve MKK900 0,8V katodik potansiyelde enerji verimliliği açısından karşılaştırılmış ve aynı proses koşullarında önemli bir farklılık ortaya çıkmıştır. Elektrik enerjisi ve elektrokimyasal enerji tasarrufu, HKK'ye kıyasla MKK900'de sırasıyla yaklaşık %23,87 ve %70,22 fazladır. Ek olarak, MCE, MKK900'de, HKK'ye göre %15,41 daha yüksektir.

Tablo 4.5. Aynı proses şartları altında RKK ve MKK 900'ün enerji verimliliği.

Karbon Keçe (KK)	U (V)	I (mA)	CEE (kWh/m ³)	Maliyet* (\$/m ³)	EEC (kWh/m ³ g TOK)	MCE (%)
MKK900	0,8	114,2	0,457	0,046	0,043	21,94
HKK	0,8	150	0,600	0,060	0,144	6,54

* Elektrik enerjisi tüketiminin maliyeti Türkiye Pazarı dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Çevresel uygulamalar için, elektordun uzun vadeli kararlılığı önemlidir. 20 kullanım döngüsünden (40 saat) sonra, MKK900'ün boya ve TOK giderim etkinliği sırasıyla %3,17 ve %14,21 azalmıştır. HKK'de ise boya ve TOK giderim etkinliği sırasıyla %21,93 ve %3,74 olarak gözlemlendi. MKK900 ve HKK'nin kullanım ömrü (lifetime) sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmektedir. TOK giderim etkinliği açısından, lifetime sonuçları ilk 20 saat için literatürdeki sonuçlarla tutarlıdır (Le ve diğerleri, 2016, 2015).



Şekil 4.11. Optimum şartlarda MKK900 ve HKK'in kullanım ömürleri.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, oksijenin katotta indirgenmesi sonucunda oluşan H_2O_2 miktarının artırmak için, piyasadan satın alınan karbon keçelerin (KK) modifikasyonu çeşitli termal modifikasyon sıcaklıklarında (0-900 °C) gerçekleştirildi. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre, KK'yi 1 saat 900°C'de N_2 gazına maruz bırakılarak elde edilen elektrodun (MKK900) H_2O_2 üretim miktarını önemli ölçüde artırdığı görüldü. Ayrıca kurulan Elektro-Fenton (EF) sisteminde katodik potansiyelin (0,8-3,0V), Fe^{+2} konsantrasyonunun (0,2-1,0 mM), pH'ın (3,0-9,0) ve elektrolit konsantrasyonunun (10-500 mM), AO7 bozunması üzerindeki etkileri araştırıldı. MKK900 katot kullanılarak optimum deney koşullarında (0,8V, 50mM Na_2SO_4 pH 3,0 ve 0,3 mM Fe^{2+}) yapılan deney sonucuna göre boya ve TOK giderim verimleri sırasıyla 10 dakikada %96,26 ve 120 dakikada %91,83 olarak bulundu. Bu nedenle, MKK900'ün maksimum giderim, minimum elektrik enerjisi tüketimi ve düşük işletme maliyeti açısından karbon keçeler arasında en verimli karbon keçe olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmalar esnasında, AO7'nin bozunma kinetiğini araştırmak için literatürlerden farklı bir Ef deney düzeneği tasarlandı. Bu EF sistemi, boya konsantrasyonunun online olarak izlenmesini olanak sağladı ve bu durum, hız sabitini önceki kinetik çalışmalardan daha güvenilir bir şekilde hesaplamak için yüksek sayıdaki güvenilir kinetik verilerin alınmasını mümkün kıldı. Renk giderim mekanizmasının iki aşamalı bir kinetiği olduğu çalışma sonucunda anlaşılmaktadır. İşlemler sırasındaki kinetik analizler, aşama I için birinci mertebeden kinetik modelin ve aşama II için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin kabul edilebilir hata yüzdesi dahilinde bozunma kinetiklerini tanımlayabildiğini gösterdi.

KAYNAKLAR

Anglada Á., Urriaga A., Ortiz I., Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: Fundamentals and review of applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009, **84**, 1747–1755.

Argun M.E., Karatas M., Application of Fenton Process for Decolorization of Reactive Black 5 from Synthetic Wastewater: Kinetics and Thermodynamics, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2011, 30, 540 - 548.

Arslan-Alaton I., Gursoy B.H., Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dye. Pigment.* Schmidt J.E, 2008, 78, 117–130, DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.11.001 (12 Mart 2020).

Bayhan Y.K., Değermenci G.D., Kozmetik atık sularından fenton prosesiyle organik madde gideriminin ve kinetiğinin incelenmesi. *J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.* 2017, **32**, 203–210, DOI:10.17341/gazimmfd.300609 (04 Şubat 2020).

Brillas E., Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, L49, DOI: 10.1149/1.1836528 (25 Nisan 2020).

Carrott P.J.M., Nabais J.M.V., Ribeiro Carrott M.M.L., Pajares J.A., Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. *Carbon* N. Y. **39**, 1543–1555, 2001, DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00271-2 (30 Nisan 2020).

Chen S., Tang L., Feng H., Zhou Y., Zeng G., Lu Y., Yu J., Ren X., Peng B., Liu X., Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation. *Sci. Total Environ.* 2019, **670**, 921–931, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.086 (17 Haziran 2020).

Daneshvar N., Aber S., Vatanpour V., Rasoulifard M.H., Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *J. Electroanal. Chem.* 2008, **615**, 165–174, DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.12.005 (23 Ocak 2020).

Den Q., Li X., Zuo J., Ling A., Logan B.E., Power generation using an activated carbon fiber felt cathode in an upflow microbial fuel cell. *J. Power Sources.* 2010, **195**, 1130–1135, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.092 (19 Şubat 2020).

Ergan B.T., Bayramoğlu M., Kinetic approach for investigating the “microwave effect”: Decomposition of aqueous potassium persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, **50**, 6629–6637, DOI: 10.1021/ie200095y (31 Ocak 2020).

Ergan B.T., Gengec E., Dye degradation and kinetics of online Electro-Fenton system with thermally activated carbon fiber cathodes. *J. Environ. Chem. Eng.* **8**,104217, 2020, DOI: 10.1016/j.jece.2020.104217 (25 Mayıs 2020).

Ertuga, N., Acar F.N., Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1158–S1163, 2017, DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.02.009 (14 Aralık 2019).

Flox C., Rubio-García J., Skoumal M., Andreu T., Morante J.R., Thermo-chemical treatments based on NH₃/O₂ for improved graphite-based fiber electrodes in vanadium redox flow batteries. *Carbon*, N.Y. 2013, **60**, 280–288, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.04.038 (25 Mart 2020).

Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbatur O., Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, **37**, 3716–3723, 2003, DOI: 10.1021/es034011e (17 Nisan 2020).

Hidalgo D., Tommasi T., Bocchini S., Chiolerio A., Chiodoni, A., Mazzarino I., Ruggeri B., Surface modification of commercial carbon felt used as anode for Microbial Fuel Cells. *Energy (Oxford)*, 2016, **99**, 193–201, DOI: 10.1016/j.energy.2016.01.039 (18 Mayıs 2020).

Huang C.P., Chu C.S., Indirect electrochemical oxidation of chlorophenols in dilute aqueous solutions. *Journal of Environmental Engineering*, (United States) **138**, 375–385, 2012, DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000518 (19 Şubat 2020).

Huong Le T.X., BEKhelany M., Cretin M., Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon*, N. Y. **122**, 564–591, 2017, DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.078 (06 Nisan 2020).

Kashif I., Soliman A.A., Sakr E.M., Ratep A., XRD and FTIR studies the effect of heat treatment and doping the transition metal oxide on LiNbO₃ and LiNb₃O₈ nanocrystallite phases in lithium borate glass system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 2013, **113**, 15–21, DOI: 10.1016/j.saa.2013.04.084 (16 Mart 2020).

Le T.X.H., Bechelany M., Lacour S., Oturan N., Oturan M.A., Cretin M., High removal efficiency of dye pollutants by electron-Fenton process using a graphene based cathode. *Carbon*, N. Y. **94**, 1003–1011, 2015.

Le T.X.H., Charmette C., Bechelany M., Cretin M., Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System. *Electrochimica Acta*, 2016, **188**, 378–384, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.12.005 (25 Mayıs 2020).

Lee J.H., Ahn H.J., Cho D., Youn J. Il Kim Y.J., Oh H.J., Effect of surface modification of carbon felts on capacitive deionization for desalination. *Carbon Letters*, 2015, **16**, 93–100, DOI: 10.5714/CL.2015.16.2.093 (02 Haziran 2020).

Lei H., Li H., Li Zhong., Li Zhaoxu., Chen K., Zhang X., Wang H., Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, **88**, 431–438, DOI: 10.1016/j.psep.2010.06.005 (18 Mayıs 2020).

Liu H., Li X.Z., Leng Y.J., Wang C., Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research*, 2007, **41**, 1161–1167, DOI: 10.1016/j.watres.2006.12.006 (06 Mart 2020).

Liu Hong Wang C., Li X., Xuan X., Jiang C., Cui H.N., A novel electro-Fenton process for water treatment: Reaction-controlled pH adjustment and performance assessment. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 2937–2942, DOI: 10.1021/es0622195 (07 Nisan 2020).

Malato S., Caceres J., Agüera A., Mezcua M., Hernando D., Vial J., Fernández-Alba A.R., Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO₂ photocatalysis at a solar pilot plant: A comparative study. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**, 4359–4366, DOI: 10.1021/es000289k (04 Şubat 2020).

Marcuzzo J.S., Otani C., Polidoro H.A., Otani S., Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. *Materials Research*, 2013, **16**, 137–144, DOI: 10.1590/S1516-14392012005000165 (03 Mart 2020).

Mousset E., Wang Z., Hammaker J., Lefebvre O., Physico-chemical properties of pristine graphene and its performance as electrode material for electro-Fenton treatment of wastewater. *Electrochimica Acta*, 2016, **214**, 217–230, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.002 (16 Mayıs 2020).

Nidheesh P. V., Gandhimathi R., Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 2012, **299**, 1–15, DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.011 (17 Şubat 2020).

Noh T.H., Kim M.Y., Kim D.H., Yang S.H., Lee J.H., Park H.S., Noh H.S., Lee M.S., Kim H.S., Electrochemical studies of carbon felt electrode modified under airless conditions for redox flow batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2017, **8**, 155–161, DOI: 10.5229/JECST.2017.8.2.155 (06 Ocak 2020).

Oturan M.A., Peiroten J., Chartrin P., Acher A.J., Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**, 3474–3479, DOI: 10.1021/es990901b (07 Mart 2020).

Özcan A., Şahin Y., Savaş Kopardal A., Oturan, M.A., Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, **616**, 71–78, DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.01.002 (09 Mayıs 2020).

Palas B., Ersöz G., Atalay S., Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi: LaFeO₃ perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2017, **32**, 1181–1191, DOI: 10.17341/gazimmfd.369536 (06 Nisan 2020).

Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. a., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83, 140–149, DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.011 (08 Şubat 2020).

Qiang Z., Chang J.H., Huang, C.P., Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, 2002, 36, 85–94, DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00235-4 (09 Mart 2020).

Ramírez-Pereda B., Álvarez-Gallegos A., Rangel-Peraza J.G., Bustos-Terrones Y.A., Kinetics of Acid Orange 7 oxidation by using carbon fiber and reticulated vitreous carbon in an electro-Fenton process. *Journal of Environmental Management*, 2018, 213, 279–287, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.022 (12 Mart 2020).

Sandhwar V.K., Prasad B., Comparative study of electrocoagulation and electrochemical Fenton treatment of aqueous solution of benzoic acid (BA): Optimization of process and sludge analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34, 1062–1072, DOI: 10.1007/s11814-016-0343-8 (09 Şubat 2020).

Shetti N.P., Nayak D.S., Malode S.J., Kulkarni R.M., An electrochemical sensor for clozapine at ruthenium doped TiO₂ nanoparticles modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247, 858–867, DOI: 10.1016/j.snb.2017.03.102 (16 Nisan 2020).

Sires I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M., Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21, 8336–8367.

Sopaj F., Oturan N., Pinson J., Podvorica F.I., Oturan M.A., Effect of cathode material on electro-Fenton process efficiency for electrocatalytic mineralization of the antibiotic sulfamethazine. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384, 123249, DOI: 10.1016/j.cej.2019.123249 (08 Mart 2020).

Wang A., Qu J., Ru J., Liu H., Ge J., Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*, 2005, 65, 227–233, DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.07.019 (21 Mayıs 2020).

Xia G., Lu Y., Xu H., An energy-saving production of hydrogen peroxide via oxygen reduction for electro-Fenton using electrochemically modified polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Separation and Purification Technology*, 2015a, 156, 553–560, DOI: 10.1016/j.seppur.2015.10.048 (30 Nisan 2020).

Xia G., Lu Y., Xu H., Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Electrochimica Acta*, 2015b, 158, 390–396, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.102 (25 Şubat 2020).

Xiaochao G., Xuebin L., Jin T., Xiaoyun L., Bin Z., Xujing Z., Jin X., Degradation of folic acid wastewater by electro-Fenton with three-dimensional electrode and its kinetic study. *Royal Society Open Science*, 2018, 5, DOI: 10.1098/rsos.170926 (26 Mart 2020).

Zheng F., Yang Y., Chen Q., High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nature Communications*, 2014, **5**, 1–10, DOI: 10.1038/ncomms6261 (19 Şubat 2020).



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Ergan BT., Erhan G., **Soybelli M.**, Preparation of thermal modified carbon cathode to eliminate dye in aqueous medium using on-line electro-fenton system. *The 6th International Conference on Sustainable Development (ICSD)*, Skopje, North Macedonia, 4-8 Kasım 2020.



ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini Karşıkaya Kolejinde tamamladı. 2013 yılında girdiği Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun oldu. 2018 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.

