

Fotoelektrokimyasal yöntemle humik asit giderimi

Hüseyin SELÇUK*, Hasan Z. SARIKAYA

İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada fotokatalitik prosesinde hole ve elektron reaksiyonları fotoelektrokatalitik (FEK) prosesi içerisinde ayrılarak hole reaksiyonları ile humik asit (HA) giderimi toplam organik karbon (TOK), UV_{254} ve Vis_{400} parametrelerinin ölçülmesi ile incelenmiştir. UV_{254} ve Vis_{400} arıtımının birinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. 25 mgL^{-1} HA çözeltisi 2 saat süre ile FEK proses içerisinde arıtıldıktan sonra yaklaşık olarak %96 Vis_{400} , %98 UV_{254} ve %80 TOK giderimi elde edilmiştir. FEK arıtma sisteminde HA gideriminin fotokatalitik sisteme göre çok daha fazla olduğu gözlenmiştir. FEK HA giderimine pH, elektrolit ve elektrik potansiyeli etkisi ayrıca araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Humik asit, fotoelektrokatalitik, fotokatalitik, arıtma.

Photoelectrocatalytic humic acid treatment

Abstract

This study addresses the removal of humic acid in aqueous medium by a photoelectrocatalytic process. UV_{254} removal and the degradation of Vis_{400} followed pseudo-first order kinetics. Following a 2 h irradiation time, 96% of color, 98% of the humic acid and 80% of the total organic carbon (TOC) was removed from an initial 25 mgL^{-1} humic acid solution in the photoanode cell. Photocatalytic removal on the same photoanode was also studied in order to compare the two methods of degradation. Results showed that the photoelectrocatalytic method was much more effective than the photocatalytic method especially at high pH values. The effect of other important reaction variables, e.g., electrolyte, pH and external potential on the photoelectrocatalytic humic acid degradation was also studied. By adding $1.0 \times 10^{-2} \text{ M SO}_4^{-2}$ and Cl⁻, the photocurrent increased in the process. But almost same UV_{254} and color removal were obtained while TOC removal increased about 10 % using $1.0 \times 10^{-2} \text{ M SO}_4^{-2}$. On the other hand, results show that photoelectrocatalytic UV_{254} and Vis_{400} removal were not pH dependent. But, photoelectrocatalytic TOC removal decreased by increasing pH values. Different applied potentials up to 2.0 V were used to investigate its effect on humic acid degradation. Optimum applied potentials were determined as 0.0 for UV_{254} and Vis_{400} degradation and +1.0V for TOC removal.

Keywords: Humic acid, photoelectrocatalytic, photocatalytic, treatment.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hüseyin SELÇUK. selcukh@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 82.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış "TiO₂ based novel advanced oxidation processes in water treatment and by-product formation" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 10.10.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 14.01.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

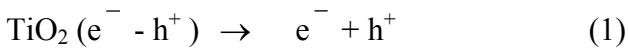
Giriş

Humik maddeler doğal olarak suda bulunan organik maddelerin %50'sini veya daha fazlasını oluşturur. Canlıların veya yaprakların mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu içme suyu kaynaklarına karışan bu maddelerin %40-80'i suda çözülmüş formda bulunurlar. Molekül yapıları çok kompleks olan humik maddelerin bir kısmını humik ve fulvik asitler oluşturur (Thurman, 1986).

Humik asitlerin biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Suya sarı ve kahve tonlarında renk vermesi (Benett ve Darikas, 1993), metal ve pestisitlerle kompleks oluşturması (Hiraide, 1992), içme suyu dezenfeksiyonunda klor tüketimini artırması (Singer, 1999), en önemlisi klorlama sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen bileşikler oluşturması (Rook, 1974) nedeniyle içme suyunda karşılaşılan en büyük problemlerden biridir.

Ozonlama, ozon/H₂O₂, TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ (Volk vd., 1997; Wang ve Hesien, 2000) ileri oksidasyon arıtma yöntemlerinin yanısıra biyofiltrasyon (Melin ve Odegaard, 1999), adsorpsiyon (Avena ve Koopal, 1999), membran ayırma prosesleri de (Thorsen, 1999) literatürde humik asitlerin içme sularından uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerdir.

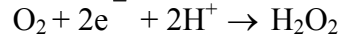
TiO₂ ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlanması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD'inde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji (hv) ile TiO₂ yüzeyinde elektron (e⁻) ve hol (h⁺) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyindeki maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesine dayanmakta ve temel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.



UV ışınlanması ile oluşan elektron ve holler aşağıdaki 2-9 reaksiyon eşitlikleri ile açıklan-

dığı şekilde hidroksil radikali (HO•) oluşturabilirler.

e⁻ reaksiyonları;



h⁺ reaksiyonları;



Hidroksil radikali çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok organik maddeyle reaksiyona girerek organik maddelerin CO₂'ye oksidasyonunda önemli rol oynar (Bekbölet ve Özkösemem 1996). Fakat diğer taraftan suspansiyon haldeki TiO₂ katalizörünün sudan ayrılması oldukça zordur ve solar enerjinin maksimum %10'u TiO₂ yüzeyinde kullanılabilir. Son yıllarda çeşitli yüzeylere tutturulmuş TiO₂ kullanılmaya başlanmış olması TiO₂ nin sudan ayrılması problemini çözse de bu TiO₂ nin solar enerjiyi kullanma potansiyelini artırmamaktadır (Vinodgopal vd., 1994).

Fotokatalitik verimi artırmak için Fujishima ve Honda (1972) fotoelektrokatalitik (FEK) prosesi geliştirilmiştir. FEK prosesi temel olarak TiO₂ gibi foto-katalizörlerin elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde kullanıldığı bir fotokatalitik prosedir. Son yıllarda yapılan çalışmaların hepsi (Kim ve Anderson, 1994; Pelegrinin vd., 2000; Harper vd., 2001; Li vd., 2002) FEK prosesinin suların arıtılması ve dezenfeksiyonu hususunda fotokatalitik prosese göre çok daha verimli olduğunu göstermiştir. Ayrıca bazı araştırmacılar anot ve katot kompartımanlarını başka bir deyişle holle ve elektron reaksiyonlarını ayrılarak FEK prosesinin çok amaçlı ve daha verimli kullanılabileceğini göstermişlerdir (Vinodgopal vd., 1994, Zanoni vd., 2003). Bu çalışmada ilk defa FEK prosesinde holle reaksiyonları ile humik asitlerin arıtılması araştırılmıştır.

Materyal ve metot

Kimyasallar

Çalışmada deiyonize su Milli-Q (Millipore Corp.) su arıtma sisteminden sağlanmış ve Aldrich marka kimyasallar kullanılmıştır.

Elektrotlar

20 ml titanyum izopropoksit Ti/H⁺/H₂O oranı 1/0.5/200 olacak şekilde nitrik asit çözeltisine katılmış ve stabil bir suspansiyon oluşana kadar karıştırılmıştır. Bu suspansiyon Micropore 3500 MW Cutoff membran kullanılarak deiyonize su ile diyaliz edilmiştir. Literatürde detaylı olarak anlatıldığı gibi, titanyum levhaları (0.5 mm kalınlığında, Good fellow Cambridge Ltd.) bu suspansiyon içerisine daldırılmış ve açık havada kurutulduktan sonra 3 saat 300 °C de fırında yakılmıştır (Xu ve Anderson, 1991; Candal vd., 1999).

Humik asit çözeltisi

10 grL⁻¹ humik asit (Aldrich) çözeltisi hazırlanarak çözelti 0.22 µm Millipor membrandan süzölmüş uygun oranlarda seyreltilerek ve elektrolit (NaCl) eklenerek çalışmalarda kullanılmıştır. 25 mgL⁻¹ HA çözeltisinin sırasıyla UV₂₅₄, Vis₄₀₀ ve TOK değerleri 0.65 cm⁻¹, 0.14 cm⁻¹ ve 8.4 mgL⁻¹ olarak bulunmuştur.

Spektrofotometrik ölçümler

Humik asit giderimini gözlemek üzere 254 nm ve 400 nm de absorbans ölçümü 10 mm kuvars hücre kullanılarak Hewlett Packard marka spektrofotometre ile yapılmıştır.

TOK ölçümü

Humik asitin komple CO₂ ye dönüşümünün izlenmesi için TOK ölçümü alınan numunelerin pH değerleri 2.0'ın altına 0.01 N HCl kullanılarak indirildikten sonra Shimadzu TOC 500 cihazı ile ölçölmüştür.

FEK arıtma

Şekil 1'den göröüleceği gibi FEK arıtma Nafion 117 membran ile ayrılmış iki ayrı kompartımandan oluşan reaktör içerisinde yapılmıştır. Her iki kompartımana 100 ml humik asit çözeltisi konulduktan sonra yaklaşık 20 cm² yüzey alanına sahip TiO₂ kaplı fotoanot elektrodu anot kompartımanına, aynı yüzey alanına sahip pla-

tinium elektrodu katot kompartımanına yerleştirilerek elektrotlara A Priceton Applied Research marka potentiostata bağlanmış ve Saturated Calomel Electrode (SCE) referans elektrodu kullanılarak elektrik potansiyeli verilmiştir. TiO₂ kaplı anot üzerine UV ışığı kaynağından (450 W Xe-Hg Arc Lamp Oriel, Model 6262) ışınlama yapılmış ve oluşan akım potantiosta ile ölçölmüştür. TiO₂ elektrodu üzerindeki 50 mW/cm² UV şiddeti International Light Inc. Fotometresi ile ölçölmüş ve bir Fisher Scientific Accumet marka pH metre pH ölçümleri için kullanılmıştır.

Fotokatalitik arıtma

Fotokatalitik arıtma için öncelikle anot ve katot kompartımanına FEK çalışmada olduğu gibi her iki kompartımana 100 ml HA çözeltisi eklenmiş sonra TiO₂ elektrodu anot kompartımanına serbest olarak yerleştirilmiştir. Daha sonra elektrot altından saf oksijen verilerek UV ışığı açılmış ve belirlenen zamanlarda anot kompartımanından numuneler alınarak fotokatalitik verim TOK ve 254 nm de (UV₂₅₄) ve 400 nm (Vis₄₀₀) absorbans ölçümleri ile izlenmiştir.

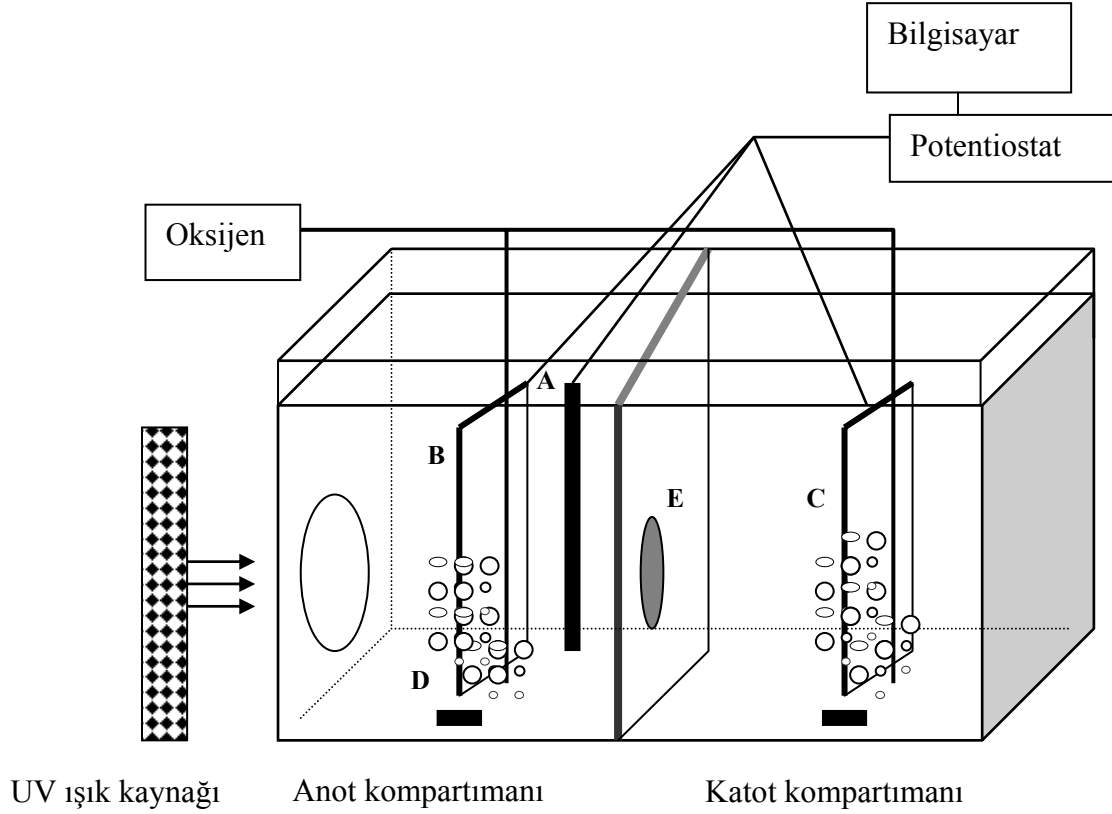
Deneyisel çalışmalar

Havalandırma ve adsorpsiyon

Havalandırma nedeniyle veya reaktör ve elektrot yüzeylerinde adsorpsiyon sonucu oluşabilecek HA kaybını tespit etmek için anot ve katot kompartımanına 100 ml HA test solüsyonu (25 mgL⁻¹) koyulduktan sonra TiO₂ elektrodu anot kompartımanına yerleştirilmiş ve 2 saat boyunca oksijen gazına maruz bırakılmıştır. 2 saat sonra reaktörden numune alınarak TOK, UV₂₅₄ ve Vis₄₀₀ ölçümleri yapılmış ve sonuçlar havalandırma ve/veya adsorpsiyon sonucu reaktörde HA kaybı olmadığını göstermiştir.

Elektroliz

FEK çalışma sırasında elektrik potansiyeli ve UV ışığı birlikte kullanılmıştır. Kullanılan elektrik potansiyeli nedeniyle oluşabilecek HA kayıpları için 25 mgL⁻¹ HA çözeltisi FEK sisteminde UV ışığı kullanılmadan 1 V elektrik potansiyeli uygulayarak 2 saat süreyle elektroliz yapılmış ve TOK, UV₂₅₄ ve Vis₄₀₀ konsantrasyonlarında bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 1. Fotoelektrokatalitik reaktör sistemi (A, Referans elektrodu, saturated calomel electrode; B, TiO_2 kaplı fotoanot elektrodu; C, katot elektrodu; D, manyetik karıştırıcı; E, Nafton 117 membran)

Fotoliz

FEK prosesinde fotoliz nedeniyle HA gideriminin olup olmadığını araştırmak için her iki kompartımana 100 ml HA test çözeltisi konularak 2 saat süresince UV ışığına maruz bırakılmıştır. TOK konsantrasyonunda hiçbir değişim gözlenmezken UV_{254} ve Vis_{400} konsantrasyonlarındaki değişimin çok düşük seviyede (<3%) olduğu tespit edilmiştir.

FEK HA giderimi ve kinetiği

Literatürde pek çok organik maddenin giderimi aşağıdaki 7 eşitliği ile verilen birinci derece kinetik model ile ifade edilmektedir.

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (7)$$

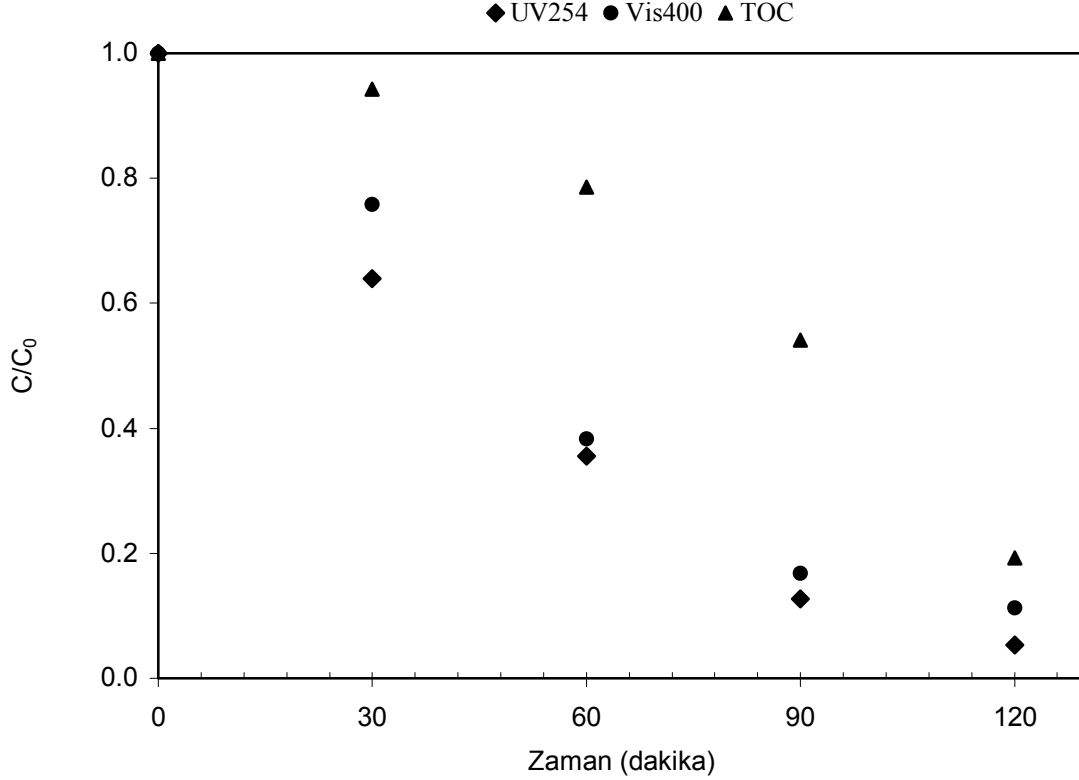
C_t : bir t anındaki HA konsantrasyonu (absorbans)

C_0 : başlangıçtaki HA konsantrasyonu (absorbans)

t: süre (dk)

k: birinci derece kinetik model sabiti

FEK sisteminde anodik HA gideriminin birinci derece kinetik modeline uyup uymadığını araştırmak için 1.0×10^{-1} M Na_2SO_4 ve çeşitli konsantrasyonlarda HA çözeltileri (5 mgL^{-1} , 10 mgL^{-1} ve 25 mgL^{-1}) FEK sistemde 1 V elektrik potansiyeli uygulanarak yapılmış ve belli zamanlarda numuneler alınarak TOK, UV_{254} ve Vis_{400} parametreleri izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar fotoelektrokatalitik UV_{254} ve Vis_{400} arıtımının birinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir (Şekil 2). Sırasıyla 5 mgL^{-1} , 10 mgL^{-1} ve 25 mgL^{-1} HA konsantrasyonları için UV_{254} giderme kinetik parametreleri $1.1 \times 10^{-1} \text{ dk}^{-1}$, $8.3 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ ve $2.49 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ ($R^2 > 0.97$) ve ilgili yarılanma süreleri ($t_{1/2} = 0.693/k$) 6 dk, 8 dk ve 29 dk olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan Vis_{400} arıtımının UV_{254} giderimine benzer olduğu gözlenmiş ve söz konusu HA konsantrasyonlarında Vis_{400} için kinetik parametreler $1.7 \times 10^{-1} \text{ dk}^{-1}$, $6.5 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ ve $2.0 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ ve ilgili yarılanma süreleri 4 dk, 10 dk ve 35 dk olarak bulunmuştur ($R^2 > 0.94$).



Şekil 2. Fotoelektrokatalitik HA giderimi (Elektrik potansiyeli, +1 V ; Na₂SO₄, 0.01 M, pH=6.5)

Şekil 2’den görüleceği gibi Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ konsantrasyonları reaksiyon başlangıcından itibaren azalmaya başlamış ve 120 dk sonra yaklaşık olarak %96 Vis₄₀₀ ve %98 UV₂₅₄ giderimi elde edilmiştir. TOK giderimi ise 30 dakika gecikme periyodundan sonra başlamış ve özellikle Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ gideriminin yaklaşık olarak %60 gerçekleştiği 60’ıncı dakika sonrasında hızla artmış ve 120 dk reaksiyon süresi sonunda %80 TOK giderimi elde edilmiştir.

Elektrik potansiyeli etkisi

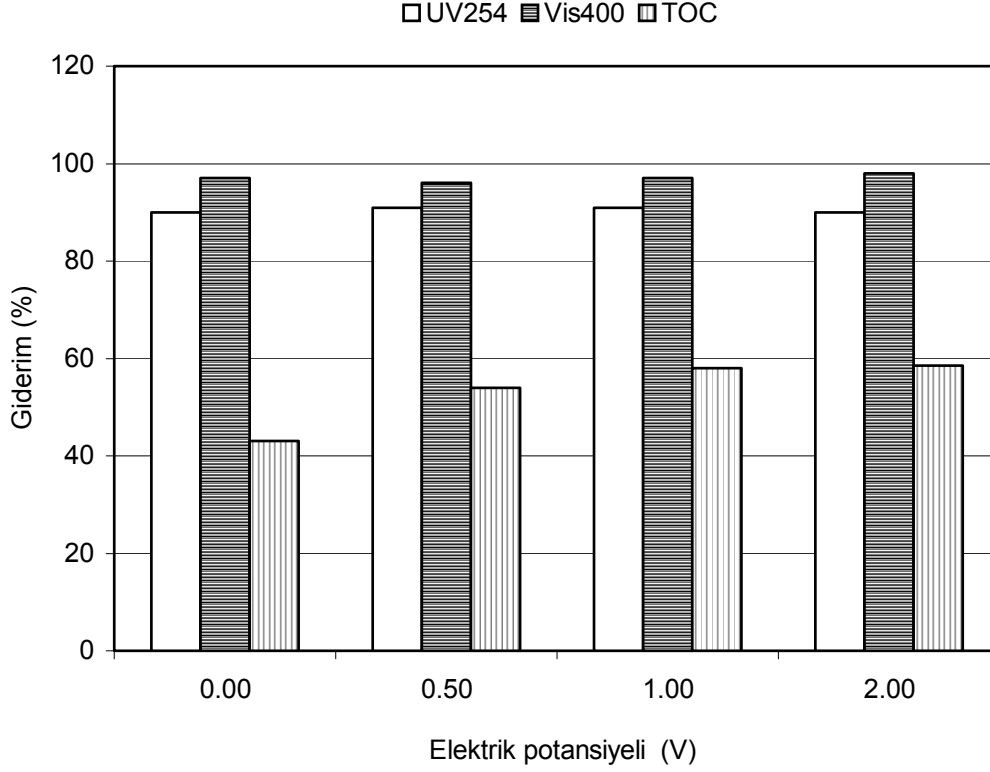
FEK arıtma metodunda elektrik potansiyeli, hole ve elektronların tekrar birleşmesini engelleyerek TiO₂ gibi yarı iletkenlerin fotokatalitik verimini artırmak için kullanılır. Uygulanan elektrik potansiyelinin FEK HA giderimi üzerindeki etkisini araştırmak için 1.0x10⁻² M Na₂SO₄ ve 25 mgL⁻¹ HA içeren çözelti 0.0 ve +2.0 V potansiyelleri arasında değişen elektrik potansiyelleri altında 2 saat süreyle FEK arıtmaya tabi tutulmuş ve arıtma sonrası TOK, Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ giderimleri tespit edilmiştir. Şekil 3’te görüleceği gibi 0.0 elektrik potansiyelinin Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ giderimi için yeterli

olduğu ve artan elektrik potansiyellerinde Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ gideriminin yaklaşık olarak aynı kaldığı gözlenmiştir. Fakat TOK gideriminin artan elektrik potansiyeli ile arttığı ve 1 V elektrik potansiyelinde optimuma ulaştığı belirlenmiştir.

Elektrik potansiyelinin FEK TOK giderimi üzerindeki etkisi, uygulanan elektrik potansiyelinin TiO₂ anot yüzeyinde hidroksil radikali oluşumunu ve negatif yüklü HA organik maddelerin adsorpsiyonunu artırmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Elektrolit etkisi

Elektrolitler negatif yüklü elektron taşıyıcılardır ve özellikle elektrokimyasal arıtmada elektrolit konsantrasyonu etkin en önemli parametrelerden biridir. TiO₂/UV gibi fotokatalitik proseslerde ise negatif yüklü iyonlar (Cl⁻, NO₃⁻, PO₄⁻ vb.) katalizör yüzeyini kaplayarak HA gibi negatif yüklü organik maddelerin katalizör yüzeyine adsorplanmasını ve arıtılmasını olumsuz yönde etkilerler. FEK sistemi ise elektrokimyasal ve fotokatalitik proseslerin her ikisini içerir fakat her iki procesten de farklılıklar gösterir.



Şekil 3. Elektrik potansiyelinin FEK arıtmaya etkisi (HA, 25 mgL⁻¹; pH=7, t=2 saat)

FEK arıtma sisteminde HA giderimine elektrotların etkisini incelemek için içme ve atık suda en çok karşılaşılan sülfat (SO₄²⁻) ve klorür (Cl⁻) seçilmiş ve 25 mgL⁻¹ HA içeren 1.0x10⁻² M Na₂SO₄ ve 1.0x10⁻² M NaCl çözeltileri FEK arıtmaya tabi tutulmuştur. Sadece HA kullanıldığında 1.3 mWcm⁻² seviyesine ulaşan fotokatalitik akım 1.0x10⁻² M Na₂SO₄ kullanıldığında 8.0 mWcm⁻² ve 1.0x10⁻² M NaCl kullanıldığında 11.0 mWcm⁻² seviyelerine yükselmiştir (Şekil 4). Tablo 1'de görüleceği gibi kullanılan klorür konsantrasyonunda arıtma verimi düşmemiş ve yaklaşık olarak aynı oranda TOK, Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ elde edilmiştir. Diğer taraftan sülfat kullanılması durumunda ise TOK gideriminin yaklaşık olarak %10 arttığı gözlenmiştir. Sülfatın etkisinin elektrokimyasal olarak oluşan ve güçlü bir oksitleyici olan persülfat oluşumundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

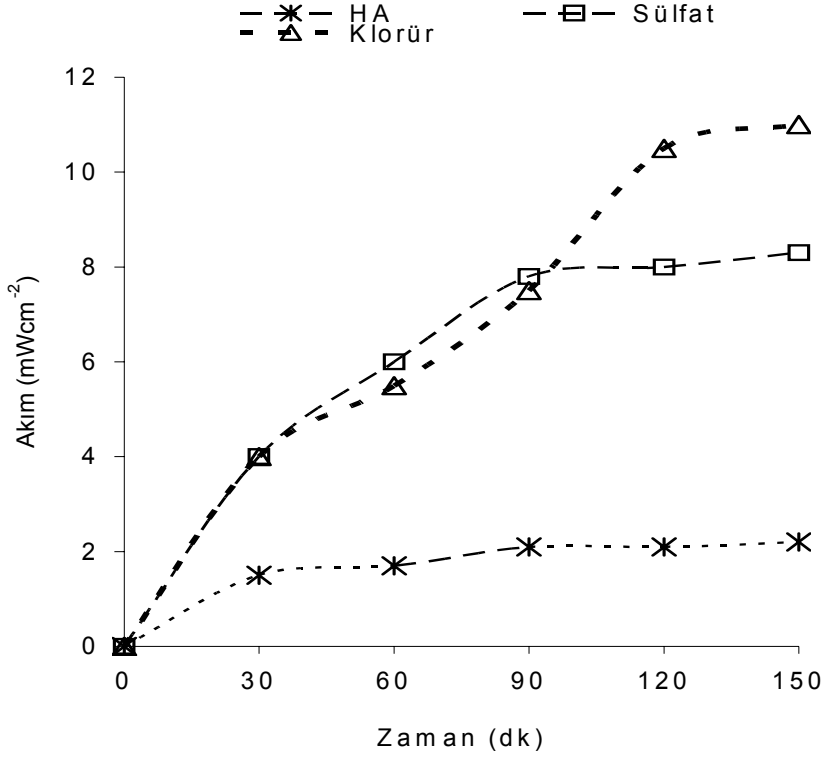
pH etkisi

Daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi fotokatalitik proseslerin arıtma verimi pH'a bağlıdır ve bazık pH değerlerinde fotokatalitik arıtma verimi azalır. Bu etki katalizörünün zeta potansiyelinden dolayı meydana gelmektedir. TiO₂'nin zeta potansiyeli yaklaşık olarak 6.0 dır. Bu pH değerinin altındaki pH değerlerinde TiO₂'nin yüzeyi artı değerlidir. Bu koşulda HA gibi negatif değerlikli organik maddeler pozitif yüklü TiO₂'nin yüzeyinde adsorplanır ve fotokatalitik olarak oluşan hidroksil radikali ile yüzeyde oksitlenirler. Zeta potansiyelinin üzerindeki pH değerlerinde ise TiO₂'nin yüzeyi negatif yüklüdür ve negatif yüklü organik maddelerin elektrostatik itme nedeniyle yüzeyde adsorplanması azalır.

siyelinden dolayı meydana gelmektedir. TiO₂'nin zeta potansiyeli yaklaşık olarak 6.0 dır. Bu pH değerinin altındaki pH değerlerinde TiO₂'nin yüzeyi artı değerlidir. Bu koşulda HA gibi negatif değerlikli organik maddeler pozitif yüklü TiO₂'nin yüzeyinde adsorplanır ve fotokatalitik olarak oluşan hidroksil radikali ile yüzeyde oksitlenirler. Zeta potansiyelinin üzerindeki pH değerlerinde ise TiO₂'nin yüzeyi negatif yüklüdür ve negatif yüklü organik maddelerin elektrostatik itme nedeniyle yüzeyde adsorplanması azalır.

Tablo 1. Fotoelektrokatalitik arıtmaya SO₄²⁻ ve Cl⁻ etkisi (pH= 3, elektrik potansiyeli, +1 V, t= 2 saat)

Elektrolit	HA giderimi (%)		
	UV ₂₅₄	Vis ₄₀₀	TOK
HA	95	97	72
0.01 M Na ₂ SO ₄	98	98	81
0.01 M NaCl	93	92	73



Şekil 4. FEK sisteminde fotokatalitik akım (HA, 25 mgL⁻¹; elektrik potansiyeli, +1 V; pH=3)

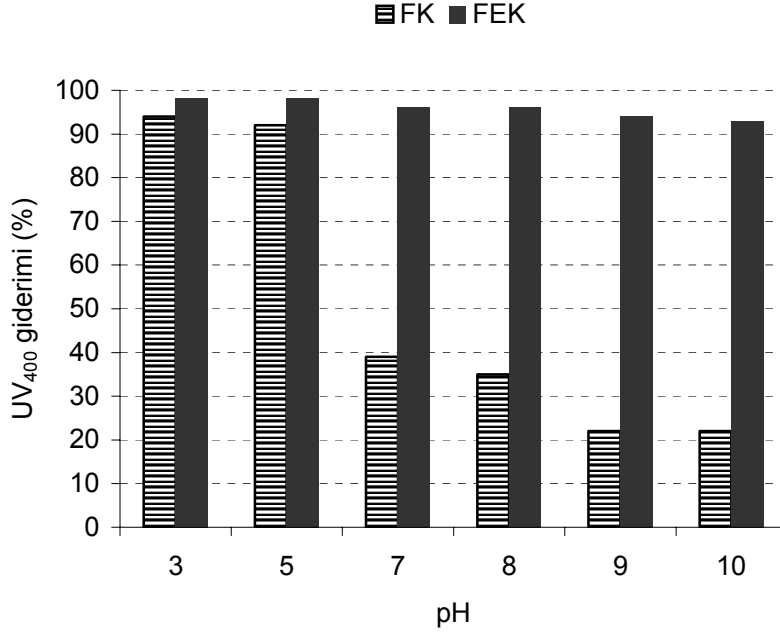
pH'nin fotokatalitik ve FEK HA giderimi üzerindeki etkisini araştırmak üzere 1.0×10^{-2} M Na₂SO₄ ve 25 mgL⁻¹ HA içeren çözelti TiO₂ kaplı elektrot kullanılarak UV ışığı altında farklı pH değerlerinde 2 saat fotokatalitik olarak arıtılmıştır. Daha sonra ise aynı HA çözeltisi aynı arıtma koşullarında 1.0 V elektrik potansiyeli kullanılarak FEK arıtmaya tabi tutulmuştur. Şekil 5 ve 6 dan görüleceği gibi fotokatalitik TOK ve Vis₄₀₀ arıtma verimi artan pH ile azalmaktadır. pH 3 te %48 olan TOK giderimi pH 8'de %5 civarında gerçekleşmiştir. Fotokatalitik arıtma ile karşılaştırıldığında FEK arıtma prosesinde Vis₄₀₀ arıtımı pH'dan bağımsız olarak tüm pH değerlerinde %90'ın üzerinde gerçekleşmiştir. TOK parametresi ise FEK arıtma sisteminde pH 3'te %81 ile fotokatalitik arıtmaya göre yaklaşık olarak %30 daha fazla giderilmiştir. Artan pH değerlerinde FEK TOK giderimi azalmış fakat bu azalma fotokatalitik TOK giderimindeki azalmaya nazaran çok daha az oranda olmuştur. Dolayısı ile fotokatalitik arıtmaya göre pH 3'te %30 daha fazla gerçekleşen FEK TOK giderimi bazik koşullarda %60-75 daha fazla gerçekleşmiştir.

Fotokatalitik arıtmaya göre FEK prosesindeki bu etkin HA giderme veriminin FEK prosesinde kullanılan pozitif elektrik yükün elektron ve hollerin birleşmesini önlemesinin yanı sıra TiO₂ yüzeyini çok daha pozitif yapması, bundan dolayı HA moleküllerinin elektrot yüzeyine daha iyi absorplanması ve zeta potansiyelinin çok daha yüksek pH değerlerinde etkili olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

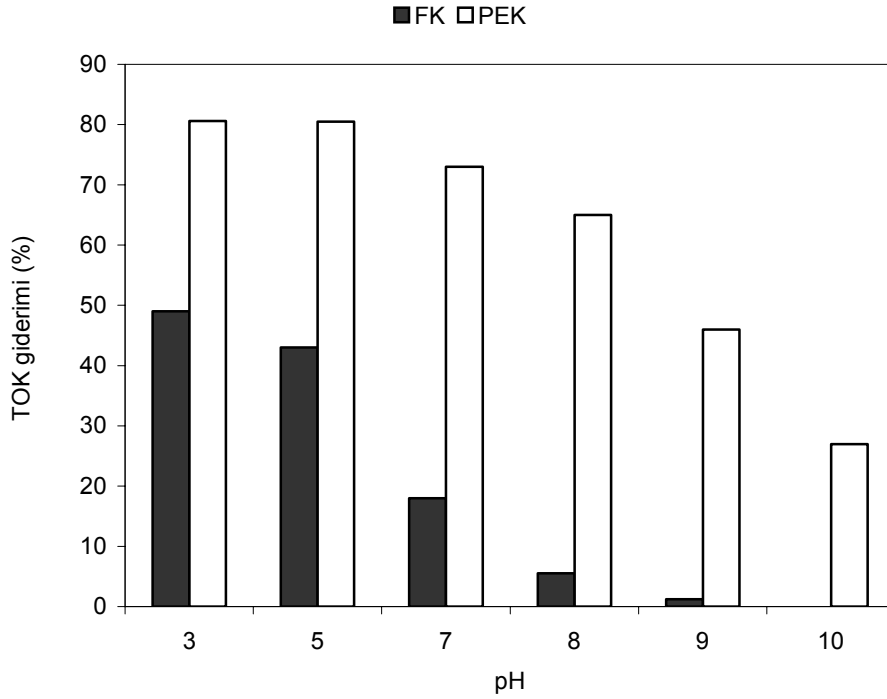
Sonuçlar

Bu çalışmada FEK proses içerisinde anodik HA giderimi TOK, Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ parametrelerindeki değişimler incelenerek aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1. Vis₄₀₀ ve UV₂₅₄ gideriminin birinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiş ve sırasıyla 5 mgL⁻¹, 10 mgL⁻¹ ve 25 mgL⁻¹ HA konsantrasyonlarında kinetik parametreler UV₂₅₄ için 1.1×10^{-1} dk⁻¹, 8.3×10^{-2} dk⁻¹ ve 2.49×10^{-2} dk⁻¹ ($R^2 > 0.97$) ve UV₄₀₀ için ise 1.7×10^{-1} dk⁻¹, 6.5×10^{-2} dk⁻¹ ve 2.0×10^{-2} dk⁻¹ tespit edilmiştir.



Şekil 5. Farklı pH değerlerinde fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik UV_{400} giderimi (HA, 25 mgL^{-1} ; elektrik potansiyeli, +1 V; pH=3)



Şekil 6. Farklı pH değerlerinde fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik TOK giderimi (HA, 25 mgL^{-1} ; elektrik potansiyeli, +1 V; pH=3)

2. FK prosesinin aksine 1.0×10^{-2} M NaCl kullanıldığında klorürün HA giderimi üzerinde olumsuz etkisine rastlanmamıştır. Diğer taraftan 1.0×10^{-2} M Na_2SO_4 kullanıldığında TOK giderimi yaklaşık olarak %10 artmıştır.

3. Elektrik potansiyelinin artması UV_{400} ve UV_{254} giderimini deyiştirmezken, TOK giderimi artmış ve optimum elektrik potansiyeli 1 V olarak bulunmuştur. Artan elektrik potansiyelinin TOK verimini arttırmadığı gözlenmiştir.

4. FEK HA asit gideriminin FK arıtmaya göre tüm pH değerlerinde çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. FEK Vis_{400} ve UV_{254} reaksiyon başlangıcından itibaren azalırken TOK'un belli bir gecikme süresinden sonra başladığı görülmüştür. FEK metot ile 2 saat arıtma süresi sonunda yaklaşık olarak %96 Vis_{400} , %98 UV_{254} ve %80 TOK giderilmiştir.

Kaynaklar

- Avena, M. J. ve Koopal, L. K. (1999). Kinetics of HA adsorption at solid-water interfaces. *Environmental Science and Technology*, **33**, 2739-2744.
- Bekbolet, M. ve Ozkosemen, G. (1996). A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid. *Water Science Research*, **33**, 189-194.
- Bennett, L.E. ve Darikas, M. (1993). The evaluation of color in natural waters. *Water Research* **27**, 1209-1218.
- Candal, R., Zeltner, W.A. ve Anderson, M. A. (1999). Titanium supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes. *Journal of Environmental Engineering*, **3**, 906-912.
- Fujishima, A. ve Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, 37-38
- Harper, J.C., Egerton, T.A., Curtis, T.P. ve Gunlazuardi, J. (2001). Effect of catalyst type on the kinetics of the electrochemical disinfection of water inoculated with E-coli. *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 623-628.
- Hiraide, M. (1992). Heavy metals complexed with humic substances in fresh water. *Analytic Science*, **8**, 453-459.
- Hozalski, R. M., Bouwer E. J., Goel, S. (1999). Removal of natural organic matter (NOM) from drinking water supplies by ozone-biofiltration. *Water Science and Technology*, **40**, 157-163.
- Pelegri, R., Reyes J., Duran, N., Zamora, P.P. ve De Andrade, A.R. (2000) Photoelectrocatalytic Degradation of Lignin. *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 953-8.
- Kim, D.H. ve Anderson, M.A. (1994). Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO_2 thin-film electrode. *Environmental Science Technology*, **28**, 479-483.
- Li, X.Z., Li, F.B., Fan, C.M. ve Sun, Y.P., (2002). Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/ TiO_2 mesh photoelectrode. *Water Research*, **36**, 2215-2224.
- Melin, E. S. ve Odegaard, H. (1999). Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters. *Water Science Technology*, **40**, 165-172.
- Rook, J. J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Examination*, **23**, 234-243.
- Singer, P. C. (1999) Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology*, **40**, 25-30.
- Thorsen, T. (1999). Membrane filtration of humic substances-state of the art. *Water Science and Technology*, **40**, 105-112.
- Thurman, E. M. (1986). Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers.
- Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K. A. ve Kamat, P.V., (1994). Electrochemically assisted photocatalysis, 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 films. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 6797-6803
- Volk, C., Roche, P., Joret, J. C. ve Paillard, H. (1997). Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. *Water Research*, **31**, 650-656.
- Wang, G. ve Hesien, S. (2000). Hong C. Destruction of HA in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Research*, **34**, 3882-3887.
- Xu, Q. ve Anderson, M. A. (1991). Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. *Journal of Material Research*, **6**, 1073-1081.
- Zanoni, M.V.B, Sene, J. J. ve Anderson, M. A. (2003). Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **157**, 55-63.

