



Acid red-20 sentetik endüstriyel boyar maddenin elektro-oksiasyon yöntemi ile sulu çözeltiden uzaklaştırılması

Removal of acid red-20 synthetic industrial dyestuff from aqueous solution by electro oxidation method

Jülide Erkmen^{1,*} , Mahmut Adıgüzel² 

¹ Kafkas Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Kars/Türkiye

² Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Erzurum/Türkiye

Öz

Bu çalışmada Acid Red 20 sentetik endüstriyel hafif azoboyar maddenin elektro-oksiasyon ile sudan uzaklaştırılması prosesi çalışılmıştır. Anot olarak Titanyum katot olarak ise çelik kullanılmıştır. 100 mg/L sabit boya konsantrasyonunda ve ön denemeler sonucunda en uygun akım yoğunluğu olan 033 A/m² de çalışıldı. Arıtma prosesi üzerinde kullanılan tuz türünün (NaCl, NaCO₃, Na₂NO₃ ve KC), tuz konsantrasyonunun (0.025 M, 0.050 M, 0.075 M ve 0.1 M), ortam pH' sının (doğal, 3, 5, 7, 9 ve 11) ve karıştırma hızının (0, 150 rpm, 300 rpm ve 450 rpm) etkisi incelendi. Sonuç olarak proses için en uygun tuzun KCl olduğu belirlendi. Arıtım proseslerinde de en önemli giderim enerji olduğu göz önünde bulundurularak en uygun tuz konsantrasyonu 0.075 M KCl olarak belirlendi. Renk giderimi ve KOİ giderim veriminin karıştırma hızının artışıyla arttığı görüldü. Sulu çözeltiden Acid Red 20 giderim verimi için %99.5 gibi önemli değere ulaşıldı. Elde edilen sonuçlar elektro-oksiasyon yönteminin hafif azoboyaların sulardan giderilmesinde kullanılabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektro-oksiasyon, Acid red 20, Boyar madde, Renk giderimi

1 Giriş

Endüstrinin gelişmesi ile birlikte çevreye verilen atık suların miktarı da artmıştır. Çevreye temizlenmeden verilen atık sular, çevre ve insan sağlığını ciddi bir tehlike ile karşı karşıya bırakmıştır. Dolayısıyla bu kirlenmeyi önlemek için atık su arıtımı günümüzde daha fazla önem kazanmıştır. Özellikle var olan arıtma yöntemlerine ek olarak ucuz, sürdürülebilir çevre dostu yöntemler geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır [1-4]. Boyar madde içeren atık suyun ıslahı ve yeniden kullanılması, su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilir kullanımı için çok önemlidir.

Atık sular organik maddeler, katılar, inorganik maddeler, emülsiyonlar, toksinler ve farmasötik maddeler gibi kompleks kirlenici karışımları içerir [5]. Adsorpsiyon [6-7], pıhtılaşma [8], membran filtrasyonu [9] ve kimyasal oksiasyon [10] gibi klasik fiziksel ve kimyasal yöntemler pahalı yatırımlardır, membran kirlenmesi, toksik ara ürün

Abstract

In this study, the process of removing Acid Red 20 synthetic industrial light azo dyestuff from water by electro-oxidation was studied. Titanium was used as the anode and steel was used as the cathode. 100 mg / L constant dye concentration and as a result of preliminary tests, the optimum current density was 033 A / m². The type of salt used on the purification process (NaCl, NaCO₃, Na₂NO₃ and KC), salt concentration (0.025 M, 0.050 M, 0.075 M and 0.1 M), environment pH (natural, 3, 5, 7, 9 and 11) and the effect of stirring speed (0, 150 rpm, 300 rpm and 450 rpm) was investigated. As a result, it was determined that the most suitable salt for the process was KCl. Considering that energy is the most important expense in treatment processes, the optimum salt concentration was determined as 0.075 M KCl. It was observed that the color removal and COD removal efficiency increased with increasing mixing speed. Achieved an important value of 99.5% for removal efficiency of Acid Red 20 from the aqueous solution. The results obtained showed that the electro-oxidation method can be used to remove light azo dyes from water

Keywords: Electro-oxidation, Acid red 20, Ddyestuff, Color removal

oluşumu, çamur ve ikincil kirlenici maddelerin üretilmesi gibi bazı dezavantajları da olsa tekstil atıklarındaki boyaları giderebilir [11].

Endüstriyel boyaların çoğu, toksik, kanserojen ve büyük miktardaki boyaların ekosisteme salınması zararlıdır [12-14]. Acid red 20 boyar maddelerin en zararlı türlerinden biri olan azo boyalar gurubuna girer. Azo boyalar toksik olduğundan oluşan atık suyun arıtılması gerekmektedir. Azo boyaları tekstil, plastik, gıda ve kozmetik endüstrilerinin atık sularında önemli bir kirlenici sınıftır [15-17]. Tekstil endüstrisi su kirliliğinin en büyük problemi boya atıklarıdır. Bu atıkların çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Atıktan boya temizlemenin dezavantajlarını giderebilecek çevre dostu ve maliyeti uygun, fiziksel veya kimyasal yöntemlerin geliştirilmesi ekonomik kayıpları önlemek açısından önemlidir [18]. Tekstil sanayisi boyama, yıkama ve apreleme için fazla

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: jerkmen@hotmail.com. (J. Erkmen)

Geliş / Received: 06.01.2021 Kabul / Accepted: 06.01.2022 Yayımlanma / Published: 15.04.2022

doi: 10.28948/ngumuh.854958

miktarda su ve kimyasal madde tüketen prosesleri içermektedir. Boyama atık suları içerisinde önemli miktarda boya banyo kalıntıları ve boyarmaddeler bulunmaktadır [19-21].

Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularında renk giderim prosesleri kullanılmaktadır. Miktarı ve içeriği dikkate alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular tehlikeli ve toksik bileşikleri içerirler, sanayinin çevre açısından en kirli atıklarındandır [22-23]. Boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir [24]. Ancak bu yöntemlerin birçoğunun maliyeti oldukça yüksektir. Bu durum hem çevresel hem de ekonomik anlamda ciddi derecede zararın oluşmasına sebep olur. Tekstil atıklarının haminin büyük oluşu yüksek maliyetli olduğundan birçok fiziksel ve kimyasal yöntemin kullanımını sınırlamaktadır [25]. Tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde gerçekleşen büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı bilinen arıtma yöntemleri ile arıtılmayan atık sular da ortaya çıkmıştır. Bu sebeple son yıllarda doğal boyalara dönülerek sentetik boyaların zararlarından kurtulma çalışmalarına başlanmıştır [23,26-27]. Tablo 1' de tekstil atıklarının arıtılması için kullanılan teknolojiler karşılaştırılmıştır.

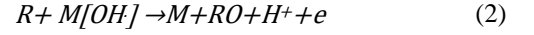
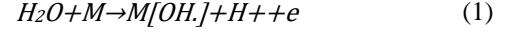
Tablo 1. Tekstil atıklarının arıtılması için çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi [28,29]

Proses - Uygulama Alanı	Performans	Dezavantajları
Fenton oksidasyonu Ön arıtma	Tam renk giderimi, düşük maliyet ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamur oluşumu
Elektroliz-Ön arıtma	Tam renk giderimi, ucuz	Köpüklenme
Filtrasyon - Ana veya son arıtma	Yüksek performans, su ve tuz geri kazanımı	Konsantré akımın ele alınması ve bertarafı
Biyolojik Ayrışma/Aktif Çamur Ana arıtma	KOİ, N giderimi	Yüksek artan KOİ, N, renk ve deterjan
Koagülasyon/Flokülasyon Ön, ana ve son arıtma	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Her zaman etkili değil, çamur bertarafı
Ozonlama- Son arıtma	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Adsorpsiyon- Ön ve son arıtma	Yeni adsorbentler etkili ve ucuz, suyun geri kullanımı	Yüksek bertaraf veya rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz - Son arıtma	Renk ve toksik giderimi	Sadece son arıtma amaçlı

Küresel olarak, her yıl ilgili endüstriyel atık sularda 2,8.10⁵ ton tekstil boyasının boşaltıldığı tahmin edilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle su arıtımına ilgi son yıllarda artmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon, farklı organik kirleticileri azaltmak, içme suyunu ve belediye atık sularını dezenfekte etmek için başarıyla uygulanmıştır [30-32].

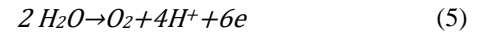
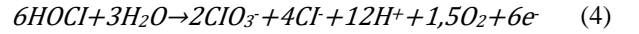
Atık suyun elektrokimyasal oksidasyonu için mekanizma, elektron transfer reaksiyonunun ayrılmış bir kemisorpsiyon adımı ile birleştirilmesini içeren karmaşık bir fenomendir. Organik madde (R) bozunmasından sorumlu olduğu düşünülen iki mekanizma vardır: (a) kirleticilerin anot yüzeyinde (M) adsorbe edildiği ve anodik elektron

transfer reaksiyonu ile yok edildiği doğrudan anodik oksidasyon ve (b) elektrokimyasal olarak oluşan oksidanların aracılık ettiği sıvı yığında dolaylı oksidasyon; bu tür oksidanlar arasında klor, hipoklorit, hidroksil radikalleri, ozon ve hidrojen peroksit yer alır. Anodik su deşarjı, anot yüzeyinde adsorbe olan ve daha sonra organik maddeyi oksitleyebilen hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olur [33].

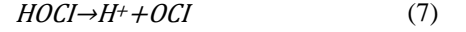
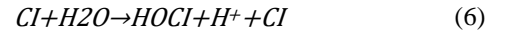


Örneğin hipoklorit organik maddeleri oksitleyebilen önemli bir oksitleyicidir. Hipokloridin organik bileşikleri oksitlemesi esnasında çözültide, anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [34].

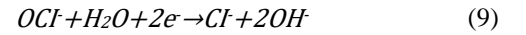
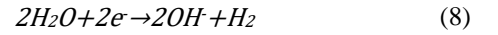
Anodik reaksiyonlar:



Çözelti reaksiyonları:



Katodik reaksiyonlar:



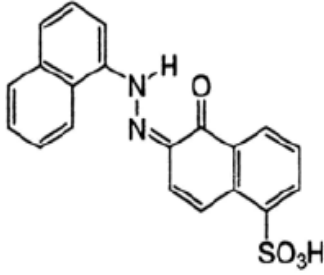
Bu çalışmada membran filtrasyon gibi maliyetli yüksek ayırma işlemlerine alternatif olarak daha ekonomik bir ayırma işlemi olan elektro-oksidadasyon yöntemi ile sulu çözültiden Acid Red 20 boyar maddesinin ayrılması amaçlanmıştır. Farklı tuz türleri kullanılarak sistem için uygun tuz türü belirlenmesi ve bu tuz ile belirlenen şartlarda boyar maddenin sulu çözültiden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Özellikle tekstil sanayinde kullanılan azo boyaların yüksek oranda atık su tüketimini önlemek için bu tür boyaların sulu çözültilerden uzaklaştırılmasında elektro-oksidadasyon yönteminin uygun bir yöntem olup olmadığı araştırılmıştır.

2 Materyal ve metod

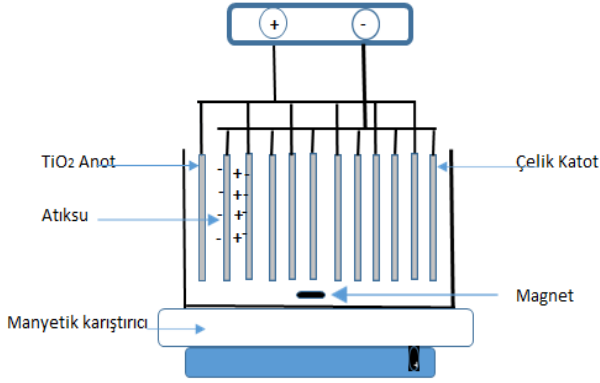
Şekil 1'de kimyasal yapısı gösterilen ve Sigma firmasından tedarik edilen Acid Red 20 boyar maddesinin sulu çözültilerden giderilmesi çalışılmıştır.

Elektrokimyasal bozunma deneyleri, tezgâh üstü bölünmemiş bir elektrolitik hücrede yapılmıştır. Deneyler 1 litrelik bir çalışma numunesi hacminde bir hücre kullanılarak galvanostatik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. DC güç kaynağı olarak Maksimel DC akım gerilim kaynağı

kullanılmıştır. Titanyum anot ve çelik katot kullanılmıştır. Voltmetre ve ampermetre olarak (AA-Tech ADM-3055 dijital milimetreler) kullanılmıştır. Anot ve Katot levhaları 10 cm x 5 cm ebatlarında ve 0.2 cm kalınlığında sırasıyla TiO₂ ve paslanmaz çelikten imal edilerek kullanılmıştır. Bu levhalar iki fiber glass plaka arasına yerleştirilmiştir. Anot ve katot levhalar arasında 0.5' er cm mesafe olacak şekilde 6' şar adet kullanılmıştır. Dizilim sırası (A-K-A-K-A-K-A-K-A-K-A-K) şeklindedir. Deney düzeneğinin şematik çizimi Şekil 2'de verilmiştir



Şekil 1. Acid Red 20 boyar maddesinin kimyasal yapısı



Şekil 2. Deney düzeneğinin şekli

Yapılan ön çalışmalarda en uygun akım yoğunluğu belirlenmiş, buna istinaden deneyler sabit akım yoğunluğu 0.33 A/m²'de çalışılmıştır. JSRC-13C soğutmalı laboratuvar sirkülasyonlu su banyosu cihazı kullanılarak reaktör sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Çözelti Velp Scientifica Arex ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak belirlenen hızlarda sürekli karıştırılmıştır. Numunenin pH' ı, Thermo Scientific Orion Star A211 pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Absorbans değerleri (Mapada V-1100) UV visible spektrofotometre kullanarak 530 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Sistem üzerinde karıştırma hızı, başlangıç tuz konsantrasyonu, tuz türü, pH akım yoğunluğu ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Kullanılan tüm değişkenlerin değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri standart metotlarda [35] belirtilen kapalı sistem (reflux) yöntemine göre yapılmıştır. KOİ değeri bilinen numunelerin absorbans değerlerinden elde edilen grafikten yararlanılarak deneylerde elde edilen numunelerin KOİ değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra elde edilen verilerden KOİ verim analizi yapılmıştır. Tüm

çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır. Giderim verimliliği Eşitlik 10 kullanılarak hesaplanmıştır

$$KOİ \text{ Giderim Verimi} = \frac{KOİ_1 - KOİ_2}{KOİ_1} \quad (10)$$

Burada KOİ₁ başlangıç KOİ değeri, KOİ₂ ise herhangi bir andaki KOİ değeridir. Enerji ve akım verimi hesapları aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$$E. \text{ tüketimi} = \frac{V(\text{potansiyel}) * I * t}{V(\text{hacim})} \quad (11)$$

Burada; E enerji tüketim değerini (kWh /L), I uygulanan akım şiddetini (Amper), V sistemde oluşan potansiyel farkı (Volt) , t zamanı ve V reaktördeki toplam çözelti hacmini göstermektedir.

Akım verimi

$$\text{Akım verimi} = \frac{V(KOİ_1 - KOİ_2)F}{8I * t} \quad (12)$$

Burada; V sistemde oluşan potansiyel farkı (Volt), KOİ kimyasal oksijen ihtiyacı, F faraday sabiti, I akım ve t zamanı göstermektedir.

Herhangi bir su ve atık su arıtma yönteminin uygulanmasını büyük ölçüde etkileyen en önemli parametrelerden biri, arıtma işleminin maliyetini belirleyen işletme maliyetidir (İM). Malzeme maliyeti (kullanılan elektrotlar), kullanım maliyeti (kullanılan elektrik enerjisi), kimyasalların yanı sıra işçilik, bakım ve diğer sabit maliyetler dahil edilerek hesaplanmıştır. Bu çalışmada, İM hesaplamasında enerji, elektrot malzemesi ve kimyasal maliyetleri ana maliyet kalemleri olarak €/m³ olarak alınmıştır.

Tablo 2. Deneilerde kullanılan parametreler ve değerleri

	1	2	3	4	5	6
Karıştırma hızı (rpm)	0	150	300	450		
Tuz türü	NaCl	NaCO ₃	Na ₂ NO ₃	KCl		
Tuz kons. (M)	0.025	0.050	0.075	0.10		
pH	Doğal	3	5	7	9	11
Akım yoğunluğu A/m ²	0.33	0.33	0.33	0.33		
Boya kons. Mg/L	100	100	100	100	100	

$$\dot{M} = a M_{\text{enerji}} + b M_{\text{elektrot}} + c M_{\text{kimyasallar}} \quad (13)$$

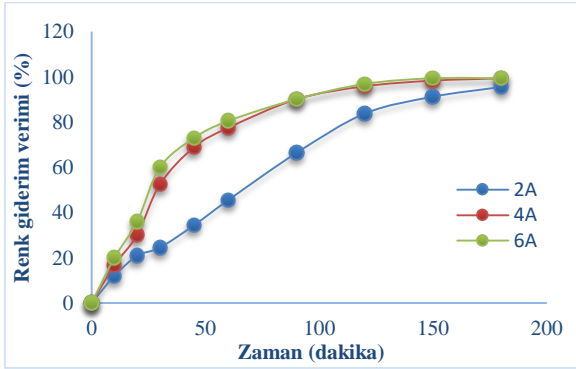
Burada M_{elektrot} (kg/m³), M_{enerji} (kWh/m³) ve K_{kimyasallar} denklemdeki a, b ve c sabitleri. Kasım 2021'de Türkiye deki

elektrik enerjisi fiyatı (0.095 €/kWh), elektrot fiyatı (1.05 €/kg) ve kimyasal maliyet değerleri (0.42 €/kg NaCl, 0.94 €/kg NaCO₃, 0.85 Na₂NO₃ ve 0.64 €/kg KCl)

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğu birim elektrot alanına düşen akım olarak tanımlanmaktadır [36]. Akım yoğunluğunun % KOİ ve % Renk giderimin verimine etkisini incelemek için 0.166 A/m², 0.333 A/m², 0.666 A/m² ve 1.332 A/m² olmak üzere 4 farklı akım yoğunluğunda çalışılmıştır. Şekil 3 ve 4'den görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artışı ile KOİ verimi ve renk giderim veriminin arttığı görülmüştür [37]. Fakat artan akım yoğunluğunda enerji kullanımı hızı belirli bir noktadan sonra hızla artmaya devam ederken giderime etkisinin çok fazla olmadığı görülmüştür. Bu artış literatürle uygunluk göstermektedir [38-40]. Şekil 5'deki enerji kullanım değerleri ve renk giderim verimleri dikkate alındığında ise gereksiz enerji kullanımını önlemek açısından 0.333 A/m² akım yoğunluğunun kullanılan prosese uygun bir çalışma akım yoğunluğu olduğu görüldü. Ayrıca oluşan gazların elektrot yüzeylerinde organik kirletici özelliği gösterdiği daha önceki çalışmalardan bilinmektedir ve anyonlu elektrolitler ise elektrot yüzeyinde belirli bir derişimden sonra birikerek, pasifizasyona sebep olmaktadır [40-44]. Bu nedenle tüm deneyler 180 dakika ile sınırlandırılmıştır. Ayrıca deney sürelerinin uzatılmasının 180 dakikadan fazla uzun olmasının renk giderimini çok fazla etkilemediği ve fazladan enerji tüketimine sebep olduğu görülmüştür.

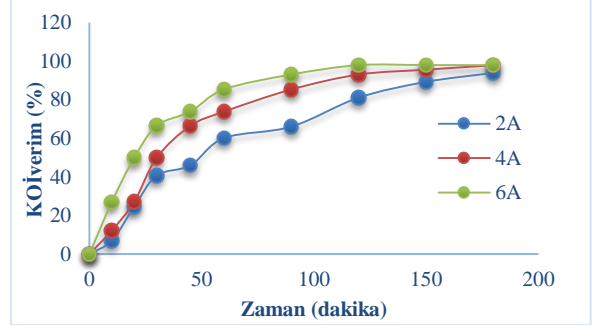


Şekil 3. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.05 M KCl'nin farklı akım yoğunluğu değerlerinde renk giderim verimi (karıştırma hızı: 100 rpm, boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)

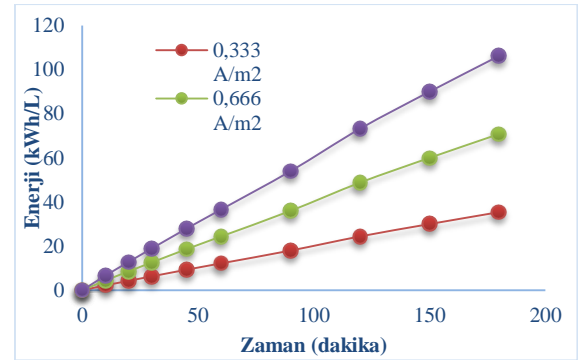
3.2 Kullanılan tuz türünün etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında destek elektrolit olarak farklı tuz türlerinin kullanılmasının verim ve enerji tüketimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 6'da dört farklı tuz ve 100 mg/L boya konsantrasyonu için 300 rpm karıştırma hızında, 0.33 akım yoğunluğunda çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde KOİ giderim veriminin kullanılan tuz türü ile değiştiği görülmüştür. Şekil 7'de 0.05 M NaCO₃ kullanılan çalışma ile 0.05 M NaCl'nin kullanıldığı çalışma arasında % 4.2 lik bir verim farkının olduğu görülmektedir.

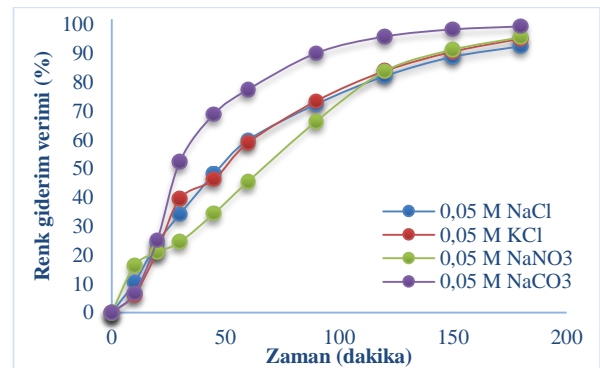
Kullanılan tuzlarda en yüksek enerji değeri 189.6 kWh/L ile NaCO₃ ve en düşük enerji değeri ise 35.4 kWh/L ile KCl olduğu görülmektedir. Renk giderim verimleri ise NaCO₃ için % 99 ve KCl için % 95'tir. KOİ giderim verimleri ise NaCO₃ için % 98 ve KCl için % 94'tür.



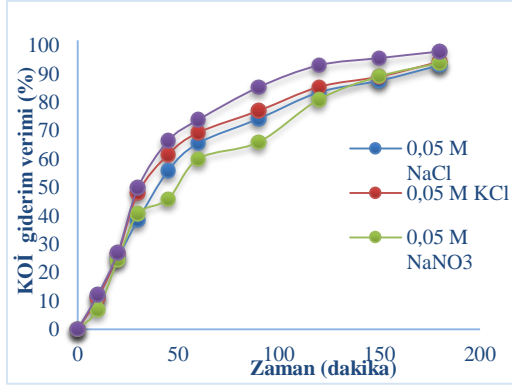
Şekil 4. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.05 M KCl'nin farklı akım yoğunluğu değerlerinde KOİ giderim verimi (karıştırma hızı: 100 rpm, boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)



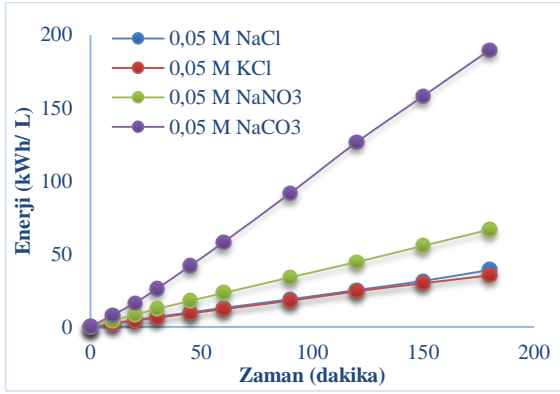
Şekil 5. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.05 M KCl'nin farklı akım yoğunluğu değerlerinde enerji kullanımı (karıştırma hızı: 100 rpm, boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)



Şekil 6. Acid Red 20 içeren sulu çözeltilerin renk giderim verimine kullanılan tuz türlerinin etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L)



Şekil 7. Acid Red 20 içeren sulu çözeltilerin KOİ giderim verimine kullanılan tuz türlerinin etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L)



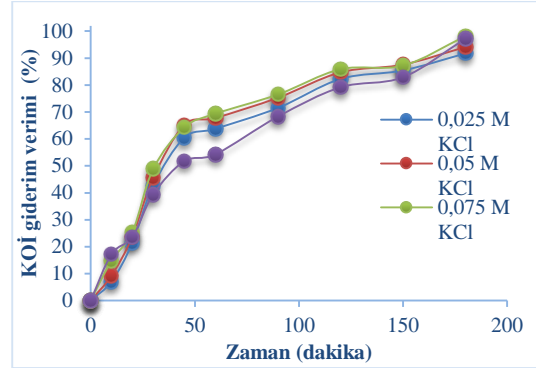
Şekil 8. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan tuz türlerinin enerji tüketimi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L)

Şekil 7 ve 8 incelendiğinde en iyi KOİ verimi olan tuz 0.05 M NaCO₃ iken enerji açısından bakıldığında en yüksek enerji tüketiminin yine bu değerde olduğu görülmektedir. Enerji maliyeti proseslerin seçiminde en önemli faktördür. Çünkü çevresel atık değerlendirme ve renk giderilme prosesleri işletme maliyeti açısından ilave yük demektir. Bundan dolayı maliyeti en düşük prosesler tercih edilmelidir. Giderim verimi %90 üzerinde olan prosesler uygulanabilir proseslerdir. Bu konular dikkate alındığında en doğru çalışma şartlarının bu çalışma için 0.05 M KCl olduğu görülmektedir.

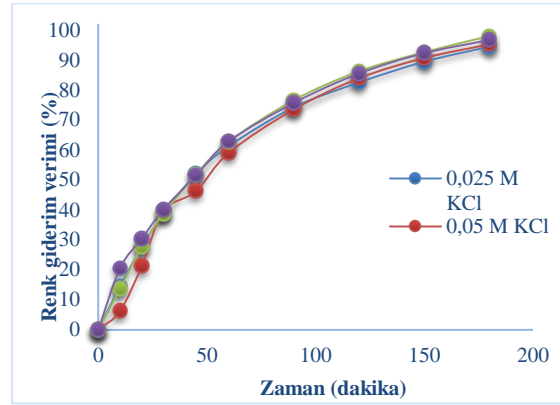
3.3 Tuz konsantrasyonunun etkisi

İlk aşamada tuz türünün etkisi ve seçilen tuzlardan KCl' nin bu sistem için uygun tuz olduğuna karar verildikten sonra bu tuzun konsantrasyon değişimlerinin sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak Şekil 9-10'da elektro-oksidadasyon proseslerinde tuz konsantrasyonu artışının KOİ veriminin artmasını sağladığı görülmektedir. Şekil 10-11 incelendiğinde proses üzerinde tuz konsantrasyonunun KOİ verimi ve renk giderim verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde en yüksek verim 0.75 M KCl'de görülmektedir. Fakat Şekil 8 incelendiğinde ise en az enerji

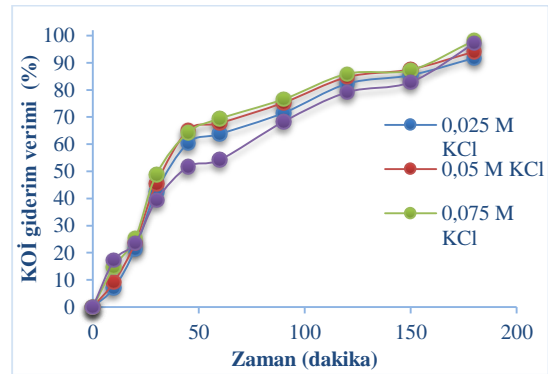
tüketiminin 0,1 M KCl değerinde olduğu görülmektedir. Hem KOİ hem de enerji kullanımı açısından düşünüldüğünde bu proses için en uygun çalışma koşulunun 0.75 M KCl olduğu düşünülmektedir.



Şekil 9. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan KCl'nin farklı konsantrasyonlarının KOİ giderim verimine etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L)

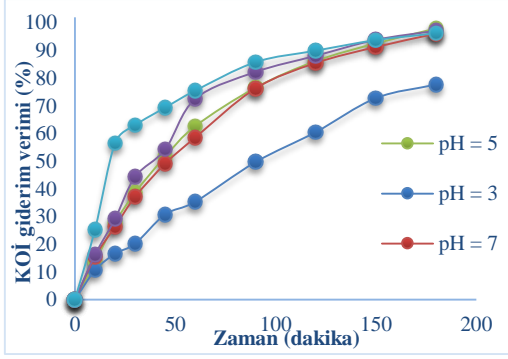


Şekil 10. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan KCl'nin farklı konsantrasyonlarının renk giderim verimine etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L)

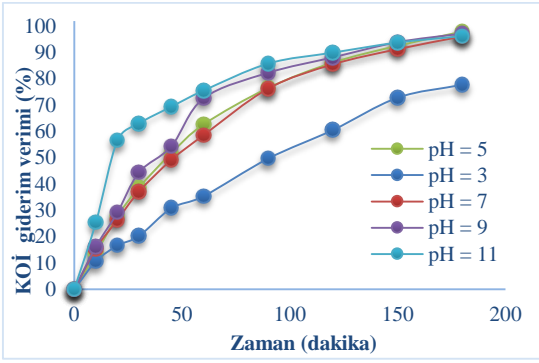


Şekil 11. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan KCl'nin farklı konsantrasyonlarının enerji kullanımına etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L)

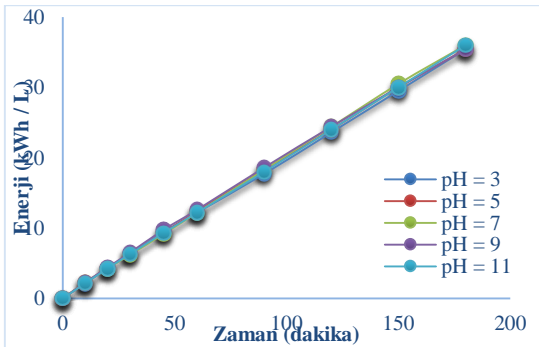
3.4 pH'in etkisi



Şekil 12. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.075 M KCl'nin farklı başlangıç pH değerlerinde KOİ giderim verimine etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)



Şekil 13. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.075 M KCl'nin farklı başlangıç pH değerlerinde KOİ giderim verimine etkisi (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)

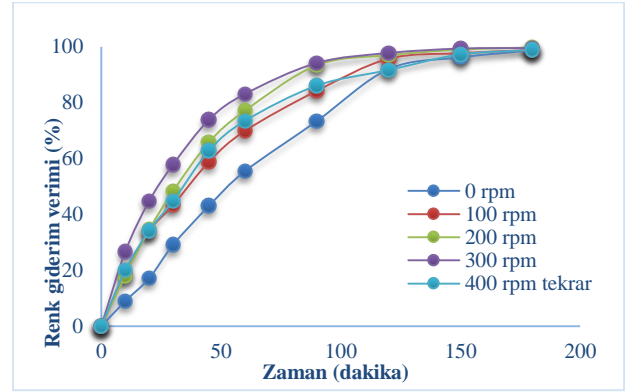


Şekil 14. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.075 M KCl'nin farklı başlangıç pH değerlerinde enerji kullanımı (karıştırma hızı: 300 rpm, akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)

Başlangıç pH'sı elektro oksidasyon proseslerinde verimliliği etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Çünkü çözelti pH'sı oluşan hidroksit türlerinin kararlılığını etkiler ve organik boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde pozitif ya da negatif etkiler göstermesine sebep olabilir [44]. Şekil 14 incelendiğinde pH değişiminin enerji kullanımı üzerinde çok etkili olmadığı görülmektedir. Fakat Şekil 12, 13'e KOİ ve renk giderim verimi açısından bakıldığında bu sistem için özellikle pH 5 değerinden sonra KOİ giderim veriminin önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Nedeni ise pH'daki değişimin partiküllerin yüzey yükünü değiştirmesi ve bunun da çözelti içerisinde dağılmış halde bulunan organik maddelerin giderimini etkilemesidir. pH 11 en yüksek verimin elde edildiği değerdir.

3.5 Karıştırma hızının etkisi

Etkili bir dağılımın ve karıştırmanın sağlanması, tank içeriğinin homojen olmasına ve tank içerisinde her noktada çözeltinin homojen olmasına sebep olur. Ayrıca karıştırma işlemi tank içerisinde noktasal özelliklerin değişmesini önleyecektir [45]. Şekil 15, 16 incelendiğinde karıştırma hızının artışının KOİ verimi üzerinde olumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Artan karıştırma hızı ile hem çözelti içerisindeki tortuların çökmesi önlenmiş hem de elektrotlar üzerindeki olası tabaka oluşumları engellenmiştir. Elektrotlar üzerinde ve hücre tabanında biriken kalıntılar hücre direncinin artmasına dolayısıyla uygulanması gereken potansiyel şiddetin artmasına sebep olmaktadır. Potansiyel şiddetin artırılması enerji kullanımının artması ve ek maliyet demektir. Renk dönüşüm hızı çözeltinin iyi karıştırılmasıyla artış göstermiştir.

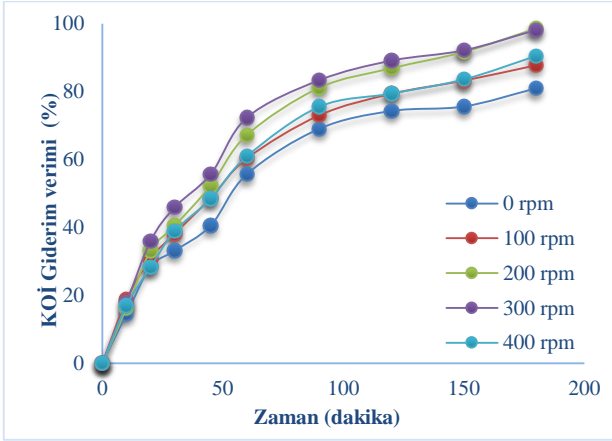


Şekil 15. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.075 M KCl'nin farklı karıştırma hızlarında renk giderim verimine etkisi (akım yoğunluğu: 0.33A /m², boya konsantrasyonu: 100 mg/L) (t=0 dk'da doğal renk ve Abs: 1.223)

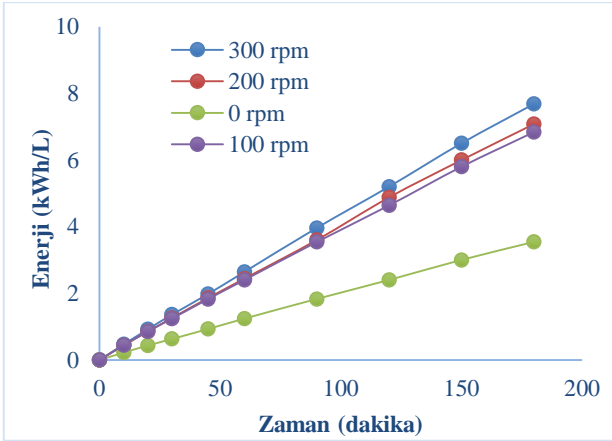
Şekil 17 incelendiğinde ise çok yüksek karıştırma hızlarında renk giderimi için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır bunun sebebi ise oluşan tortunun hızla karıştırılmasıyla çözeltide oluşan türbülansın elektrotlar arasındaki elektron hareketini engellemesidir. Çözeltinin durağan hali ile 300 rpm karıştırma hızında 180' ninci dakikada KOİ giderim verimi % 81 ile % 98'dir. Aradaki

fark geri kazanım prosesleri için çok önemli bir değerdir. Dolayısıyla bu çalışmanın benzer azo boyaların giderilmesi çalışmaları ile kıyaslandığında [46-51] renk ve KOİ giderimi açısından oldukça verimli bir çalışma olduğu görülmektedir.

Daha az işletme maliyeti ile daha iyi giderim verimleri sağlamak için optimum akım yoğunluğu 0.33 mA/m^2 olarak belirlenmiştir. Bu akım yoğunluğunda enerji işletme maliyeti 0.333 A/m^2 akım yoğunluğunda, 0.075 M KCl , 300 rpm karıştırma hızı ve $\text{pH } 11$ için 22.7 €/m^3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 16 Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan $0,075 \text{ M KCl}$ 'nin farklı karıştırma hızlarında KOİ giderim verimine etkisi (akım yoğunluğu: 0.33 A/m^2 , boya konsantrasyonu: 100 mg/L) ($t=0 \text{ dk}$ 'da doğal renk ve Abs: 1.223)



Şekil 17. Sulu çözeltilerden Acid Red 20 gideriminde kullanılan 0.075 M KCl 'nin farklı karıştırma hızlarında enerji kullanımı (akım yoğunluğu: 0.33 A/m^2 , boya konsantrasyonu: 100 mg/L) ($t=0 \text{ dk}$ 'da doğal renk ve Abs: 1.223)

4 Sonuçlar

Dünyada su ihtiyacının artması ve temiz su miktarının azalması kirli suların arıtılmasının önemine dikkat çekmiştir. Suyun çok fazla kullanıldığı ve kirletildiği sektörlerden biri de tekstil sektörüdür. Boyar maddelerin kirlettiği sular bir dahaki üretimde renk sapmasına neden olmasından dolayı

tekrar kullanılamamaktadır. Bu yüzden tekstil sularındaki boyar maddelerin giderilmesi önemli bir konudur. Bu çalışmada hafif azo boyar maddelerden olan Acid Red 20 maddesi elektro-oksidasyon yöntemiyle sulu çözeltilerden giderilmeye çalışılmıştır. Akım yoğunluğunun sistem üzerindeki etkisi incelendiğinde, akım yoğunluğunun değerinin artışı ile birlikte enerji kullanımı artarken renk ve KOİ gideriminde aynı artışın doğrusal olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Bu artış belirli bir noktadan sonra gereksiz enerji kullanımı anlamına gelmektedir. Bu proses için enerji verimliliği de dikkate alınarak en uygun koşullar 0.333 A/m^2 akım yoğunluğunda, 0.075 M KCl , 300 rpm karıştırma hızı ve $\text{pH } 11$ 'dir. Bu şartlarda çalışmada % 99'a varan giderimler elde edilmiştir. Ayrıca tuz konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH 'nin artışının sistem üzerinde olumlu etkiler verdiği ve en uygun tuzun KCl olduğu belirlenmiştir. Elektro-oksidasyon yönteminin Acid Red 20 gibi hafif azo boyaların atık sulardan gideriminde kullanılabileceği görülmüştür. Bu proses benzer azo boya giderme prosesleriyle kıyaslandığında Acid Red 20 maddesi için oldukça uygun bir proses olduğu görülmektedir. Fakat kullanılan boya türü, moleküler ağırlığı ve kullanılan elektrot türlerinin farklı olduğu ve bundan dolayı farklı davranışlar gösterebileceği göz ardı edilmemelidir

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 13

Kaynaklar

- [1] J. C. Cardoso, G. G. Bessegato, M. V. B. Zanoni, Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. Water research, 98, 39-46, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>.
- [2] J. C. Cardoso, G. G. Bessegato, M. V. B. Zanoni, Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. Water research, 98, 39-46, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>.
- [3] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. Chemical Society Reviews, 48(2), 463-487, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8CS00493E>.
- [4] S. Zaman, A. Begum, K. Rabbani, L. Bari, Low cost and sustainable surface water purification methods using Moringa seeds and scallop powder followed by bio-sand filtration, Water Science and Technology: Water Supply, 17(1), 125-137, 2017. <https://doi.org/10.2166/ws.2016.111>.
- [5] P. Bengani-Lutz, R. D. Zaf, P. Z. Culfaz-Emecen, A. Asatekin, Extremely fouling resistant zwitterionic copolymer membranes with ~ 1 nm pore size for treating municipal, oily and textile wastewater streams. Journal of Membrane Science, 543, 184-194, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.058>.

- [6] E. Kavci, Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism. *Chemical Engineering Communications*, 1-10, 2020 <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1715961>.
- [7] R. Wang, X. Cai, F. Shen, TiO₂ hollow microspheres with mesoporous surface: Superior adsorption performance for dye removal. *Applied Surface Science* 305, 352-358, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.089>.
- [8] S. Zodi, B. Merzouk, O. Potier, F. Lapique, J-P. Leclerc, Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Separation and Purification Technology* 108, 215-222, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.052>.
- [9] A. Zularisam, A. Ismail, R. Salim, Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—A review, *Desalination*, 194(1-3), 211-231, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.030>.
- [10] A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J. D. Skalny, Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water, *Journal of Electrostatics*, 58(1-2), 135-145, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(02\)00203-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(02)00203-6).
- [11] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).
- [12] N. Puvaneswari, J. Muthukrishnan, P. Gunasekaran, Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes, 2006. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/6554>.
- [13] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [14] D. Rawat, R. S. Sharma, S. Karmakar, L. S. Arora, V. Mishra, Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 148, 528-537, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.049>.
- [15] J. B. Parsa, M. Rezaei, A. Soleymani, Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 997-1003, 2009 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.134>.
- [16] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 70-80, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- [17] C. Ramírez, A. Saldaña, B. Hernández, R. Acero, R. Guerra, S. Garcia-Segura, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 571-579, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.010>.
- [18] S. Sarkar, A. Banerjee, U. Halder, R. Biswas, R. Bandopadhyay, Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2(4), 121-131, 2017. <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0031-5>.
- [19] P. Grau, Textile industry wastewaters treatment, *Water Science and Technology*, 24(1), 97-103, 1991. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0015>.
- [20] A. Alinsafi, F. Evenou, E. Abdulkarim, M-N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 74(2), 439-445, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.024>.
- [21] O. Türgay, G. Ersöz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology*, 79(1), 26-33, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.007>.
- [22] P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 289-302, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097).
- [23] P. Sakthisharmila, P. Palanisamy, P. Manikandan, Removal of benzidine based textile dye using different metal hydroxides generated in situ electrochemical treatment-A comparative study. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2206-2215, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.192>.
- [24] I. Koyuncu, D. Topacik, E. Yuksel, Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications. *Separation and Purification Technology*, 36(1), 77-85, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00154-0).
- [25] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, A. B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, 182, 351-366, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- [26] V. M. Correia, T. Stephenson, S. J. Judd, Characterisation of textile wastewaters-a review. *Environmental technology*, 15(10), 917-929, 1994. <https://doi.org/10.1080/09593339409385500>.
- [27] S. A. Wadhvani, U. U. Shedbalkar, S. Nadhe, R. Singh, B. A. Chopade, Decolorization of textile dyes by combination of gold nanocatalysts obtained from *Acinetobacter* sp. SW30 and NaBH₄, *Environmental Technology & Innovation*, 9, 186-197, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.12.001>.
- [28] V. Gupta, K. Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review" *Journal of*

- Environmental Management, 90, 2313-2342, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- [29] R. Bianchi, W. Verstraete, P. C. Vandevivere, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry; Review of emerging Technologies J. Chem. Technol. Biotechnol., 72, 289-302, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199808\)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-%23)
- [30] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. Dyes and pigments, 76(2), 440-446, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.013>.
- [31] H. Särkkä, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Recent developments of electro-oxidation in water treatment— A review, Journal of Electroanalytical Chemistry, 754, 46-56, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.016>
- [32] E. Isarain-Chávez, M. D. Baró, E. Rossinyol, U. Morales-Ortiz, J. Sort, E. Brillas, E. Pellicer, Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes. Electrochimica Acta. 244,199-208,2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.101>
- [33] M. Gotsi, N. Kalogerakis, E. Psillakis, P. Samaras, D. Mantzavinos, Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. Water Research, 39(17), 4177-4187, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.037>.
- [34] L. Chiang, J.E. Chang, T.C., Wen. Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate, Hazardous Wastes and Hazardous Materials, 12(1), 71-82, 1995. <https://doi.org/10.1089/hwm.1995.12.71>.
- [35] APHA, AWWA and WPCF. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, Sixteenth ed. Washington, DC. pp. 76–538, 1985.
- [36] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, 38(1): 11-41, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.
- [37] Y. Ş. Yıldız, Humik Maddeler İçeren Atık Suların Elektrokoagülasyon Metodu ile Arıtımı. 2003. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [38] C. H. Huang, L. Chen, and C. L. Yang, Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal, Separation and Purification Technology, 65, 137-146, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.029>
- [39] A. T. İrdemez, Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Atıksulardan Fosfat Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. 2004.
- [40] M. A. Ajeel, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, S. A. Mazari, Effect of adsorption and passivation phenomena on the electrochemical oxidation of phenol and 2-chlorophenol at carbon black diamond composite electrode. Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(6), 1652-1660, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03422>
- [41] C. Y. Hu, S. L. Lo, and W. H. Kuan, Effect of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminium electrodes, Water Research, 37, 4513-4523, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00378-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00378-6)
- [42] B. Lin, R. Hu, C. Ye, Y. Li, and C. Lin, A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scannins electrochemical probes, Electrochimica Acta, 55, 6542-6545, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.024>
- [43] P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan, Removal of arsenic from water by electrocoagulation, Chemosphere, 55 (9), 1245-1252, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.025>
- [44] P. Gao, X. Chen, F. Shen, G. Chen, Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation– electroflotation without a filter, Separation and Purification Technology, 43(2), 117–123, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.10.008>
- [45] K. Atmaca, N. Beyazıt, Colour and COD removal from aqueous solutions of direct yellow 86 textile dyestuff by electro-Fenton method. International Journal of Global Warming, 20 (4), 324-340, 2020. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2020.107151>
- [46] A. Karam, E. S. Bakhroum, K. Zaher, Coagulation/flocculation process for textile mill effluent treatment: experimental and numerical perspectives, International Journal of Sustainable Engineering, 1-13. 2020. <https://doi.org/10.1080/19397038.2020.1842547>
- [47] D. Z. Mijin, V. D. Tomić, B. N. Grgur, Electrochemical decolorization of the reactive orange 16 dye using dimensionally stable Ti/PtOx anode. Journal of the Serbian Chemical Society, 80(7), 903-915, 2015. <https://doi.org/10.2298/JSC140917107M>.
- [48] S. El Aggadi, G. Kaichouh, Z. El Abbassi, M. Fekhaoui, A.E. Hourch, Electrode material in electrochemical decolorization of dyestuffs wastewater: A review. InE3S Web of Conferences (Vol. 234). EDP Sciences, 2021. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123400058>
- [49] A. Baddouh, G.G. Bessegato, M.M. Rguiti, B. El Ibrahim, L. Bazzi, M. Hilali, M.V.B. Zanoni, Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(2), 2041-2047, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.007>
- [50] C.L. Yang, J. McGarrahan, Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. Journal of hazardous materials, 127(1-3), 40-47, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.050>
- [51] R. K. Sani, U.C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp. Enzyme and Microbial Technology, 24(7), 433-437, 1999. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.007>

