

ARAŞTIRMA MAKALESİ

Sentetik Atıksulardan Elektrokoksasyon Yöntemiyle Renk Gideriminin Araştırılmasında Başlangıç Boyar Madde Kirliliği ve Sıcaklığın Etkisi

The Effect of Initial Dyestuff Pollution and Temperature on the Investigation of Color Removal from Synthetic Wastewater by Electrooxidation Method

Baybars Ali Fil¹

¹ Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Çağış, Balıkesir

Geliş / Received: 26.08.2022

Kabul / Accepted: 19.09.2022

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author) Baybars Ali Fil, baybarsalifil2@gmail.com

ÖZ: Bu çalışmada sentetik atıksulardan elektrokoksasyon yöntemiyle renk giderimi araştırılmıştır. Denemeler kesikli moda gerçekleştirilmiştir. Sistem 5 anot ve 5 katottan oluşturulmuş ve akım doğru akım güç kaynağı ile kontrol edilmiştir. Katot malzemesi olarak paslanmaz çelik katotlar, anot malzemesi olarak karışık metal oksit kaplama (Ti/IrO₂/RuO₂) anotlar tercih edilmiştir. Metilen mavisi boyar maddesinin kullanıldığı çalışmalarda, renk giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve atıksu sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar artan boyar madde kirliliği ile giderilen boyar madde miktarının azaldığını göstermiştir. Ayrıca artan atıksu sıcaklığının giderim verimini artırmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalarda giderim verimleri 30 dakikalık deneme süresi sonunda 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 250 mg/L için sırasıyla %99,99, %99,31, %96,38 ve %77,89 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmalar 10°C, 20°C, 30°C ve 40°C için incelenmiş ve elde edilen giderim verimleri sırasıyla %98,22, %99,31, %99,67 ve %99,99 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar sentetik atıksulardan renk giderimi için elektrokoksasyon prosesinin uygulanabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoksasyon, renk giderimi, sıcaklık etkisi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu

ABSTRACT: In this study, color removal from synthetic wastewater by electrooxidation method was investigated. The experiments were carried out in batch mode. The system is composed of 5 anodes and 5 cathodes, and the current is controlled by a direct current power supply. Stainless steel cathodes were preferred as the cathode material, and mixed metal oxide coated (Ti/IrO₂/RuO₂) anodes were preferred as the anode material. The effects of initial dyestuff concentration and wastewater temperature on color removal were investigated using Methylene Blue (MM) dyestuff. The results showed that the amount of dye removed decreased with increasing dye pollution. In addition, the increased wastewater temperature increased the removal efficiency. In studies examining the effect of initial dye concentration, removal efficiencies were 99.99%, 99.31%, 96.38%, and 96.38% for 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, and 250 mg/L, respectively, at the end of the 30-minute trial period. It was obtained as 77.89%. Studies examining the effect of temperature were examined for 10°C, 20°C, 30°C and 40°C and the obtained removal efficiencies were measured as 98.22%, 99.31%, 99.67% and 99.99%, respectively. The results show that the electrooxidation process can be applied for color removal from synthetic wastewaters.

Keywords: Electrooxidation, color removal, temperature effect, initial dye concentration

1. GİRİŞ

Dünya genelinde hızlı nüfus artışı ve gelişen endüstrileşmenin sonucu olarak temiz su kaynaklarına aşırı talep olmaktadır. Fakat özellikle geçen yüzyılda üzerinde yaşanan dünya doğal kaynaklar hiç tükenmeyecekmiş gibi tüketilmiştir. Bunun sonucu olarak insanoglu gelecekte yoğun tatlı su kıtlığı ve çevre kirliliği ile yüz yüze kalacaktır. Bu nedenle artık geri dönülmesi zor olan çevre felaketlerinden korunmak bir nebze olsun doğal yaşamı kurtarmak önem arz etmektedir [1]. Bu nedenle kalan su kaynakların kirlenmeden ve aşırı tüketimden korunması önemlidir. Son yıllarda özellikle ülkemizde proses sularının ileri arıtmadan geçtikten sonra yeniden kullanılması konusunda teşvikler verilmesi gündemdedir. Bu anlamda ilgili ürün geliştirilmesi sırasında oldukça yüksek miktarla temiz su kaynaklarını tüketen tekstil endüstrisi atıksularının ileri derecede artırılması oldukça önem arz etmektedir [2].

Tekstil endüstrisi atıksularının artırılması konusunda pek çok çalışma mevcuttur, bu çalışmalardan başlıcaları adsorpsiyon [3], biyosorpsiyon [4], membran filtrasyon [5], ozonlama [6], biyolojik arıtım [7], elektrokoagülasyon [8], elektrofenton [9] ve elektrooksidasyon [10] olarak sayılabilir.

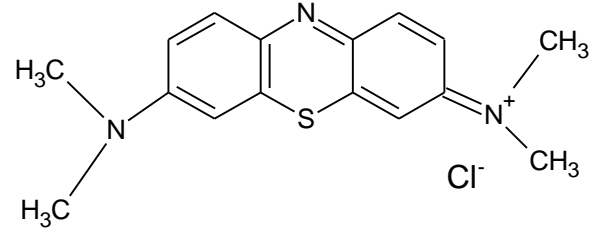
Elektrooksidasyon kısaca organik maddelerin doğrudan ve/veya dolaylı olarak son ürünlere ya da ara organiklere parçalanması olarak tanımlanabilir. Elektrooksidasyon prosesinde genellikle aktif olan elektrot anot materyalidir. Bu proseste grafit, bor kaplı elmas, Ti/PbO₂, Ti/Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ gibi metal oksitler ve metal oksitlerin farklı oranlardaki karışımları ile kaplanmış anotlar tercih edilmektedir [11]. Direk elektrooksidasyon organik maddelerin direk anot yüzeyine adsorbe olarak hidrosil radikalleri (OH•) yardımıyla parçalanmasıdır. Dolaylı elektrooksidasyon ise organik maddeler Cl₂, OCl₂, HOCl, O₃ ve H₂O₂ gibi ara ajanlar yardımıyla son ürünlere parçalanabilmektedir [12].

Bu çalışmada, sentetik atıksulardan elektrooksidasyon yöntemiyle renk giderimi araştırılmıştır. Paslanmaz çelik katotların ve Ti/IrO₂/RuO₂ anotların kullanıldığı çalışmalar kesikli modda gerçekleştirilmiştir. Arıtma verimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve

sıcaklığın etkisi gibi deneysel parametreler incelenmiştir. Ayrıca bu parametreler için enerji tüketim değerleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada metilen mavisi (MM) boyar maddesinin 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanıp istenilen seyreltmeler yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. MM boyar maddesinin moleküler şekli Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: MM'nin moleküler yapısı.

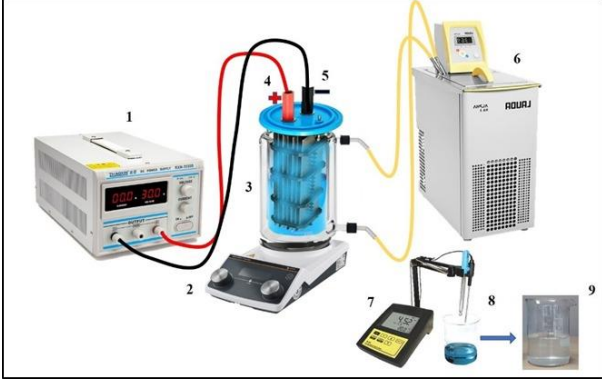
Elektrooksidasyon denemelerinde 2000 mL'lik fiberglastan yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Denemeler esnasında gerekli olan elektrik akımını sağlamak için bir adet Chroma marka dijital kontrollü doğru akım güç kaynağı (62024P-40-120 model 0-40V, 1-120A) kullanılmıştır. Karıştırma ünitesinin iyi bir homojenizasyon sağlaması için dijital manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-3004), reaksiyon başlangıcında atıksuyun pH, iletkenlik ve sıcaklık değerlerini ayarlayabilmek ve reaksiyon süresince bu değerleri anlık okuyabilmek için bir adet WTW marka multimetre sisteme monte edilmiştir. Belli zaman aralıklarında alınan numunede renk analizi (Spekol-1100 UV-Vis spectrophotometer) marka spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Renk analizleri 663 nm dalga boyunda yapılmıştır.

Tüm plaka boyutlarının yaklaşık ıslak yüzey alanı 2240 cm² olarak hesaplanmıştır. Plakalar arası mesafe 5 mm olarak seçilmiş ve toplam 10 plaka (5 anot ve 5 katot) ile çalışılmıştır. Doğru akım güç kaynağı kullanılarak sisteme elektrik sağlanmış ve manyetik karıştırıcı yardımıyla çözelti sürekli karıştırılmıştır. Katot materyali olarak paslanmaz çelik, anot materyali olarak Ti/IrO₂/RuO₂ anotlar kullanılmıştır. Denemelerin gerçekleştirildiği elektrokimyasal düzenek Şekil 2'de verilmiştir. Atıksuda gerekli iletkenliği sağlamak için destek elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Çalışmalar

sıcaklık kontrollü su sirkülatörü kullanılarak istenilen değerde sabit sıcaklık altında yapılmıştır.

Giderim verimi, enerji tüketimi ve akım yoğunluğu denklem 1, 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Giderim verimi;

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$



Şekil 2: Deneysel düzenek. (1. Doğru akım güç kaynağı, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Reaktör, 4. Ti/IrO₂/RuO₂ anot, 5. Paslanmaz çelik katot, 6. Su sirkülatörü, 7. Multiparametre ölçer, 8. Numune, 9. Artırılmış su).

Burada, C_0 başlangıçta atıksudaki kirlenici konsantrasyonunu (mg/L), C_t t anında atıksuda kalan kirlenici konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

Enerji tüketimi;

$$ET \left(\frac{kW - saat}{m^3} \right) = \frac{VxIxt}{v} \quad (2)$$

Burada, ET enerji tüketim değerini (kW-saat/m³), I uygulanan akım şiddetini (A), V sistemde oluşan potansiyel farkı (Volt), t zamanı (dakika) ve v reaktördeki toplam çözelti hacmini göstermektedir (m³).

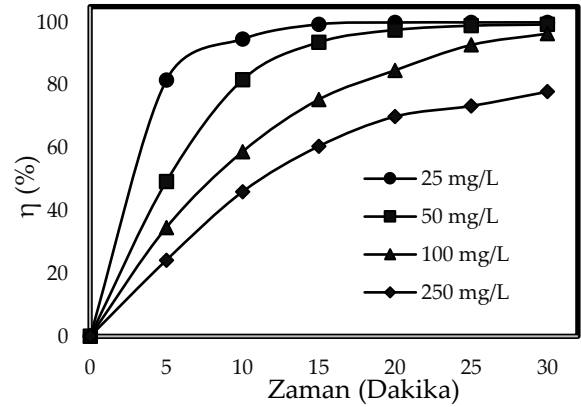
$$J = \frac{I}{A_s} \quad (3)$$

Burada, J akım yoğunluğunu (mA/cm²), I uygulanan akım şiddetini (A), A_s aktif elektrot yüzey alanını (cm²) göstermektedir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 Giderim verimi üzerine başlangıç boyar madde kirliliğinin etkisi

Başlangıç boyar madde etkisinin incelendiği çalışmalar çözelti doğal pH değerinde ($\approx 7,5$), 0,45 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1 mM NaCl varlığında, 200 rpm karıştırma hızında, 20°C sabit sıcaklıkta ve 30 dakikalık süre için 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 250 mg/L konsantrasyonları için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.

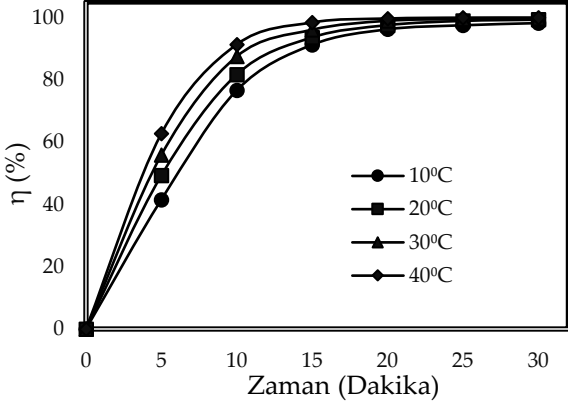


Şekil 3: Giderim verimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (J:0,45 mA/cm², pH \approx 7,5, DE: 1 mM NaCl, KH: 200 rpm, T: 20°C).

Şekil 3'te görülebileceği üzere giderim verimleri 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 250 mg/L için sırasıyla %99,99, %99,31, %96,38 ve %77,89 olarak elde edilmiştir. Artan boyar madde konsantrasyonu ile giderim veriminin azaldığı hesaplanmasına rağmen birim hacimde giderilen boyar madde miktarı artmıştır. Artan boyar madde miktarı ile anot yüzeyine adsorbe olan boya moleküllerinin miktarı artmıştır. Bunun sonucu olarak doğrudan elektrooksidasyon artmıştır. Ayrıca ortamda bulunan klor iyonları yardımıyla dolaylı elektrooksidasyon miktarı da artmıştır [13]. Başka bir çıkarım olarak, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla, elektrot yüzeyinde çok daha fazla boya molekülü adsorbe edilecek, bu da yüzeyde su adsorpsiyon olasılığını azaltacak ve böylece hidroksil radikalının oluşumunu azaltacaktır. Buna ilave olarak, bu durum elektrot kirlenmesine yol açabilir ve bu nedenle elektrotların oksidasyon performansı düşebilmektedir [14, 15].

3.2 Giderim verimi üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmalar çözelti doğal pH değerinde ($\approx 7,5$), $0,45 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda, 1 mM NaCl varlığında, 200 rpm karıştırma hızında, 50 mg/L boyar madde konsantrasyonunda ve 30 dakikalık süre için 10°C , 20°C , 30°C ve 40°C sabit sıcaklık değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir.



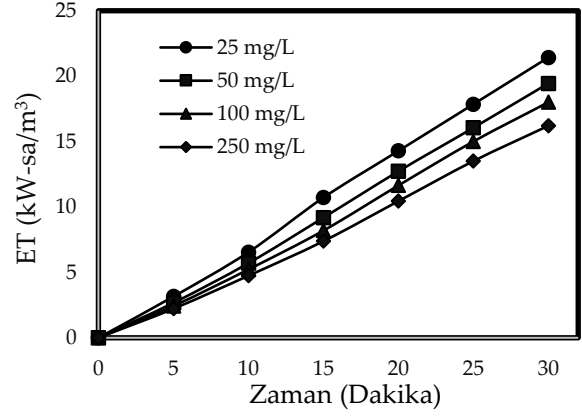
Şekil 4: Giderim verimi üzerine sıcaklığın etkisi (J: $0,45 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} \approx 7,5$, DE: 1 mM NaCl , KH: 200 rpm , Co: 50 mg/L).

Şekil 4'te görülebileceği üzere giderim verimleri 10°C , 20°C , 30°C ve 40°C için sırasıyla %98,22, %99,31, %99,67 ve %99,99 olarak elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla çözeltinin viskozitesi azalmıştır. Bunun sonucu olarak anot yüzeyine kirleticiler daha kolay adsorbe olmuş ve elektrokimyasal oksidasyonu daha kolay gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, artan sıcaklıkların kimyasal reaksiyonların hızını artırdığı da bilinmektedir [16]. Ayrıca sıcaklık etkisi, yüksek sıcaklığın sadece boya bozunmasını değil, aynı zamanda renk giderimi ve ara ürünlerin bozunması arasında rekabetçi reaksiyonlara yol açan bazı muamele edilmesi zor ara maddelerin oluşumunu da teşvik ettiği ve dolayısıyla renk gideriminde iyileştirmeye yol açtığı açıklanabilir [17, 18].

3.3 Enerji tüketimi

Enerji tüketiminin ölçülmesi elektrokimyasal arıtım proseslerinin uygulanabilirliğinin test edilmesi açısından önemli bir parametredir. Atıksu ortamının iletkenlik değeri enerji tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca sıcaklıkta atıksu ortamının akışkanlığını azaltacağından daha düşük enerji

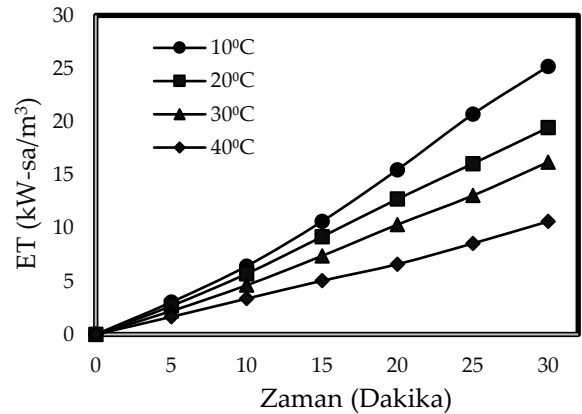
tüketimlerini sağlayacaktır. Başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği denemelerde elde edilen enerji tüketim değerleri Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5: Enerji tüketimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (J: $0,45 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} \approx 7,5$, DE: 1 mM NaCl , KH: 200 rpm , T: 20°C).

Şekil 5'te görülebileceği üzere başlangıç boyar madde konsantrasyonları 25 mg/L , 50 mg/L , 100 mg/L ve 250 mg/L için elde edilen enerji tüketim değerleri sırasıyla $21,42 \text{ kW-sa/m}^3$, $19,44 \text{ kW-sa/m}^3$, $18,00 \text{ kW-sa/m}^3$ ve $16,20 \text{ kW-sa/m}^3$ olarak elde edilmiştir. Atıksu ortamında artan boya miktarıyla beraber iletkenliğe katkıda bulunacak iyonlarda artmıştır. Bunun sonucu olarak iyon miktarının artması enerji tüketiminin azalmasına sebep olmuştur [19].

Enerji tüketim değerlerinin atıksu sıcaklığı için yapılan çalışmalar üzerine sıcaklığın etkisi 10°C , 20°C , 30°C ve 40°C için araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6'te sunulmuştur.



Şekil 6: Enerji tüketimi üzerine sıcaklığın etkisi (J: $0,45 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} \approx 7,5$, DE: 1 mM NaCl , KH: 200 rpm , Co: 50 mg/L).

Şekil 6'da görülebileceği üzere enerji tüketim değerleri 10°C, 20°C, 30°C ve 40°C için sırasıyla 25,20 kW-sa/m³, 19,44 kW-sa/m³, 16,20 kW-sa/m³ ve 10,62 kW-sa/m³ olarak elde edilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği gibi atıksu sıcaklığında meydana gelen artış enerji tüketim değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Bunun sebebi olarak artan sıcaklığın atıksu vizkozitesini azaltmasına bağlı olarak elektrik akımının daha kolay iletilmesi ve akıma karşı gösterilen elektriksel direncin azalması olarak düşünülebilir [20].

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, MM içeren sentetik atıksulardan Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanılarak elektrooksidasyon yöntemiyle renk giderimi çalışılmıştır. Deneysel parametreler olarak başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ve sıcaklık değişiminin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan yola çıkarak aşağıdaki çıkarımlar yapılmıştır.

- Boyar madde konsantrasyonunda artış ile giderim verimleri düşmesine rağmen birim hacimde artılan boyar madde miktarı artmıştır.
- Sıcaklık artışı giderim verimine katkıda bulunmuştur.
- Artan boyar madde konsantrasyonu iyonlaşmaya katkıda bulunduğu için enerji tüketiminin azalmasına yardımcı olmuştur.
- Sıcaklık artışı ile atıksu akışkanlığı artmış ve elektrik iletimi daha iyi gerçekleştiği için enerji tüketim değerlerinde azalmaya sebep olmuştur.

Bu sonuçlardan yola çıkarak, atıksulardan renk giderimi için elektrooksidasyonun etkisi bir proses olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca deneysel çalışmalar Ti/IrO₂/RuO₂ anotların elektrooksidasyonda etkisi bir şekilde rol oynadığını göstermiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Y. Feng, L. Yang, J. Liu and B. E. Logan, "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation", *Environ. Sci. Water Res.*, vol. 2, pp. 800-831, 2016.
- [2] N. Azbar, T. Yonar and K. Kestioglu, "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and

acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere*, vol. 55, pp. 35-43, 2004.

- [3] S. Alam, N. Rehman, N. ul Amin, L. A. Shah, I. Mian and H. Ullah, "Removal of basic green 5 by carbonaceous adsorbent: Adsorption kinetics", *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 31, pp. 411-422, 2017.
- [4] S. Kaur, S. Rani and R. K. Mahajan, "Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbents", *J. Chem.*, vol. 2013, pp. 628582, 2013.
- [5] C. Fersi, L. Gzara and M. Dhahbi, "Treatment of textile effluents by membrane technologies", *Desalination*, vol. 185, pp. 399-409, 2005.
- [6] D. M. Yang and J. M. Yuan, "COD and color removal from real dyeing wastewater by ozonation", *Water Environ. Res.*, vol. 88, pp. 403-407, 2016.
- [7] R. S. Dhanve, U. U. Shedbalkar and J. P. Jadhav, "Biodegradation of diazo reactive dye navy blue HE2R (Reactive blue 172) by an isolated exiguobacterium sp. RD3", *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, vol. 13, pp. 53-60, 2008.
- [8] K. Gautam, S. Kamsonlian and S. Kumar, "Removal of reactive red 120 dye from wastewater using electrocoagulation: optimization using multivariate approach, economic analysis, and sludge characterization", *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, pp. 3412-3426, 2020.
- [9] M. Ebratkhahan, S. Naghash Hamed, M. Zarei, A. Jafarizad and M. Rostamizadeh, "Removal of neutral red dye via electro-fenton process: a response surface methodology modeling", *Electrocatalysis*, vol. 12, pp. 579-594, 2021.
- [10] G. R. P. Malpass, D. W. Miwa, D. A. Mortari, S. A. S. Machado and A. J. Motheo, "Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration", *Water Res.*, vol. 41, pp. 2969-2977, 2007.
- [11] B. Farizoğlu, B. A. Fil, S. Uzuner, S. Bıçakçı, E. Er and E. N. Kara, "Reactive black 5 removal with electro-oxidation method using Ti/IrO₂/RuO₂ anode and stainless steel cathode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 3288-3296, 2018.
- [12] J. Wang, T. Zheng, H. Liu, G. Wang, Y. Zhang and C. Cai, "Direct and indirect electrochemical oxidation of ethanethiol on grey cast iron anode

- in alkaline solution", *Electrochim. Acta*, vol. 356, pp. 136706, 2020.
- [13] H. Asghar, T. Ahmad, S. Hussain and H. Sattar, "Electrochemical oxidation of methylene blue in aqueous solution", *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 6, pp. 352-355, 2015.
- [14] N. H. Jawad and S. T. Najim, "Removal of methylene blue by direct electrochemical oxidation method using a graphite anode", in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, pp. 012023, 2018.
- [15] M. Panizza and G. Cerisola, "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation", *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, pp. 83-88, 2008.
- [16] B. K. Körbahti and K. M. Turan, "Evaluation of energy consumption in electrochemical oxidation of acid violet 7 textile dye using Pt/Ir electrodes", *J. Turk. Chem. Soc., Sect. A: Chem.*, vol. 3, pp. 75-92, 2017.
- [17] H. Xu and W. Yan, "Decolorization of azo dyes Wastewater by Electrochemical Oxidation," in *3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, pp. 1-4, 2009.
- [18] M. Zhou and J. He, "Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode", *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, pp. 357-363, 2008.
- [19] A. Dalvand, M. Gholami, A. Joneidi and N. M. Mahmoodi, "Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process", *Clean (Weinh)*, vol. 39, pp. 665-672, 2011.
- [20] D. A. Carvalho, J. H. Bezerra Rocha, N. S. Fernandes, D. R. Da Silva and C. A. Martínez-Huitle, "Application of electrochemical oxidation as alternative for removing methyl green dye from aqueous solutions", *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 41, pp.127-133, 2011.