
Araştırma Makalesi / Research Article

Fenol Çözeltisinin Farklı Elektrotlar Kullanılarak Elektrooksidasyonu

Orhan Taner CAN*

*Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa
(ORCID: 0000-0003-3386-975X)*

Öz

Bu çalışmada toksik aromatik bir bileşik olarak bilinen fenolün BDD (Boron Doped Diamond), Ti/Pt ve MMO (Mixed Metal Oksit) elektrotları (Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂) ile mineralizasyonu araştırıldı. Mineralizasyon seviyesinin belirlenmesi amacıyla deneylerin başında ve ilerleyen sürelerinde elektrooksidasyona tabi tutulan fenol çözeltisinden örnekler alınıp TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri ölçüldü. Akım yoğunluğunun giderme verimine etkisini araştırmak için ise reaktöre üç farklı akım yoğunluğu (25 mA/cm², 75 mA/cm² ve 125 mA/cm²) uygulandı. Akım yoğunluğu artışı ile mineralizasyon veriminin arttığı görüldü. 125 mA/cm² akım yoğunluğunda BDD anot 180. dakikadan itibaren %100 giderme verimlerine ulaştı. Deneyin başında düşük performans gösteren Pt elektrotun 300 dakikalık deney süresi sonunda % 84 lük giderme verimi ile, % 72-79 aralığında verim gösteren MMO anotların performansını geçtiği belirlendi. Çalışmanın sonunda BDD elektrotun fenolün sulardan gideriminde diğer anotlardan daha iyi performans gösterdiği görüldü.

Anahtar kelimeler: Fenol, BDD, Pt, MMO elektrotlar, elektrooksidasyon.

Electrooxidation of Phenol Solution Using Several Electrodes

Abstract

In this study, mineralization of phenol, known as toxic aromatic compound, was investigated using BDD (Boron Doped Diamond), Ti/Pt and MMO (Mixed Metal Oxide) electrodes (Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂). In order to determine the level of mineralization, samples were taken from the phenol solution subjected to electrooxidation at the beginning and at the during of the experiments and TOC (Total Organic Carbon) values were measured. Three different current densities (25 mA/cm², 75 mA/cm² and 125 mA/cm²) were applied to the reactor to investigate the effect of current density on the removal efficiency. BDD anode reached 100% removal efficiency from 180 minutes at 125 mA/cm² current density. At the beginning of the experiment, the low performance Pt electrode showed 84-% removal efficiency at the end of the 300 minutes test period. MMO anodes exceeding the yield range. At the end of the study, BDD electrode performed better than other anodes in the removal of phenol from water.

Keywords: Phenol, BDD, Pt, MMO electrodes, electrooxidation.

1. Giriş

Fenoller, bir veya daha fazla hidroksil grubunun aromatik halkaya bağlı olduğu aromatik kalıcı organik bileşiklerdir. Yemek yapımı, yıkama ve banyo gibi evsel faaliyetlerin yanı sıra petrol rafinerileri, çelik fabrikaları, boya üretimi, kimyasal sentez, kağıt, tekstil, deterjan, ilaç ve plastik endüstrilerinin atıksularında bulunurlar [1-6]. Fenolün endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması çevre ve insan sağlığı için gereklidir. Fenol balığın tadı ve kokusunda değişikliğe sebep olurken ve bakteri, alg, memeli ve insan üzerinde zararlı etkilere neden olur [7]. Geleneksel arıtma yöntemleri fenol gideriminde etkili olmakla beraber, solvent ekstraksiyonu ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi proseslerde yüksek maliyet vb sebeplerle ekonomik olmamaktadır. Biyolojik arıtma yöntemlerinde ise bakteriyel inhibisyona neden

*Sorumlu yazar: orhan.can@btu.edu.tr

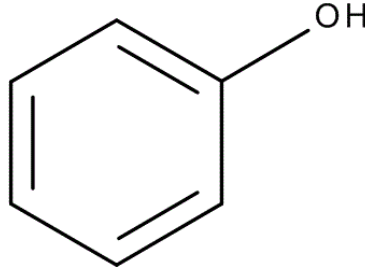
Geliş Tarihi: 22.09.2019, Kabul Tarihi: 11.02.2020

olmaktadır [8,9]. Bu yöntemlerin dışında, fotokatalitik bozunma [6, 10, 11], peroksit / UV [12], süperkritik su oksidasyonu [13] ve sonokimyasal bozunma [14] fenolün sularından gideriminde kullanılmıştır. Elektrokimyasal arıtma toksik organik atıkları parçalamak için alternatif bir yöntemdir. Üstelik elektroliz, biyolojik arıtmanın detoksifikasyonunda ön işlem teknolojisi olarak kullanılabilir [14]. Elektrokimyasal yöntem çevre dostu ve umut verici bir yöntem olarak, uyumluluk, enerji verimliliği, düşük hacimli uygulama, çok yönlülük ve otomasyona uygunluk açısından bazı avantajlar sunar. Bu çalışmanın amacı fenol çözeltisinin elektrooksidasyon ile mineralizasyonunda farklı elektrot tiplerinin ve akım yoğunluğunun proses verimine etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla BDD, Pt ve MMO elektrotlardan oluşan bir dizi farklı anot kullanılarak farklı akım yoğunluklarında fenolün mineralizasyon verimleri TOC cinsinden ölçülerek proses verimleri araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Deneylerde Merck marka fenol kullanıldı. Fenol C₆H₅OH kimyasal formüle sahip olup, molar kütlesi 94.11 g/mol dır. Fenola ait kimyasal yapı Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Yapısal formül görüntüsü

2.2. Metot

Deneylerde Şekil 2’de şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Her çalışma için pyrex cam reaktöre 500 ml fenol çözeltisi konuldu. Elektrotlar arası iletkenlik sağlamak için, çözeltiye elektrolit olarak NaCl eklenmiştir. Reaktörde, bir anot ve bir katottan oluşan 200 x 60 x 2 mm boyutlarında iki elektrot kullanıldı. BDD (Boron Doped Diamond), Ti/Pt ve MMO (Mixed Metal Oksit) elektrotları (Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂) anot olarak kullanılırken katot olarak paslanmaz çelik bir elektrot kullanıldı. Çözeltinin daldırma seviyesine bağlı olarak anotların toplam aktif yüzey alanı, 40 cm² olarak hesaplandı. Her çalıştırmadan önce, elektrotlar, yüzeyde biriken safsızlıkları gidermek için aseton veya fosforik asit ile silindi ve damıtılmış suyla yıkandı. Sistemde Agilent ve Rigol marka programlanabilir (Agilent U8032A 0-60V / 0-3A Agilent U8002A 0-30V / 0-5A Rigol DP832 0-30V / 0-3A) dijital doğru akım (DC) güç kaynakları kullanılmıştır. Deney süresi boyunca sıcaklıktaki artış, reaktörün dış duvarına hava verilerek 25-35 ° C’de tutuldu. Tüm kimyasal analizler, su ve atık suyun incelenmesi için standart yöntemler izlenerek gerçekleştirildi. TOK konsantrasyonlarını tahmin etmek için TOK cihazı (Teledyne Tekmar marka, Torch model) kullanıldı. TOK giderme verimi, *E*, aşağıdaki gibi hesaplandı

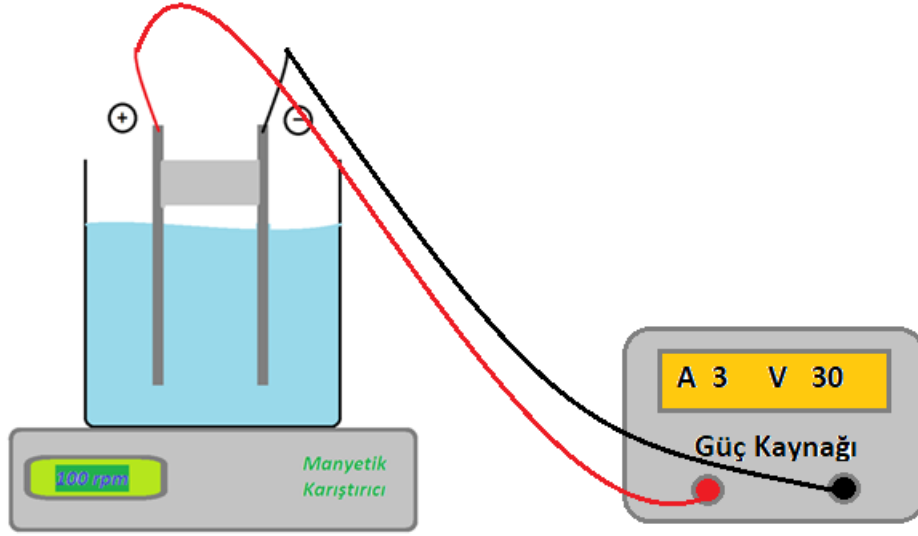
$$E (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Burada; *C_i* başlangıç TOK konsantrasyonu (mg/L), *C_f* ise son TOK konsantrasyonu (mg/L).

Elektrokimyasal arıtmanın temel maliyet bileşeni olarak değerlendirilen spesifik enerji tüketimi (specific energy consumption, SEC) TOK giderme verimine bağlı olarak hesaplandı [15].

$$SEC = (V * I * t) / TOK_{rem} \quad (2)$$

Burada; V reaktördeki voltaj, I amper cinsinden akım, t saat cinsinden süre ve TOK_{rem} giderilen TOK değeridir.

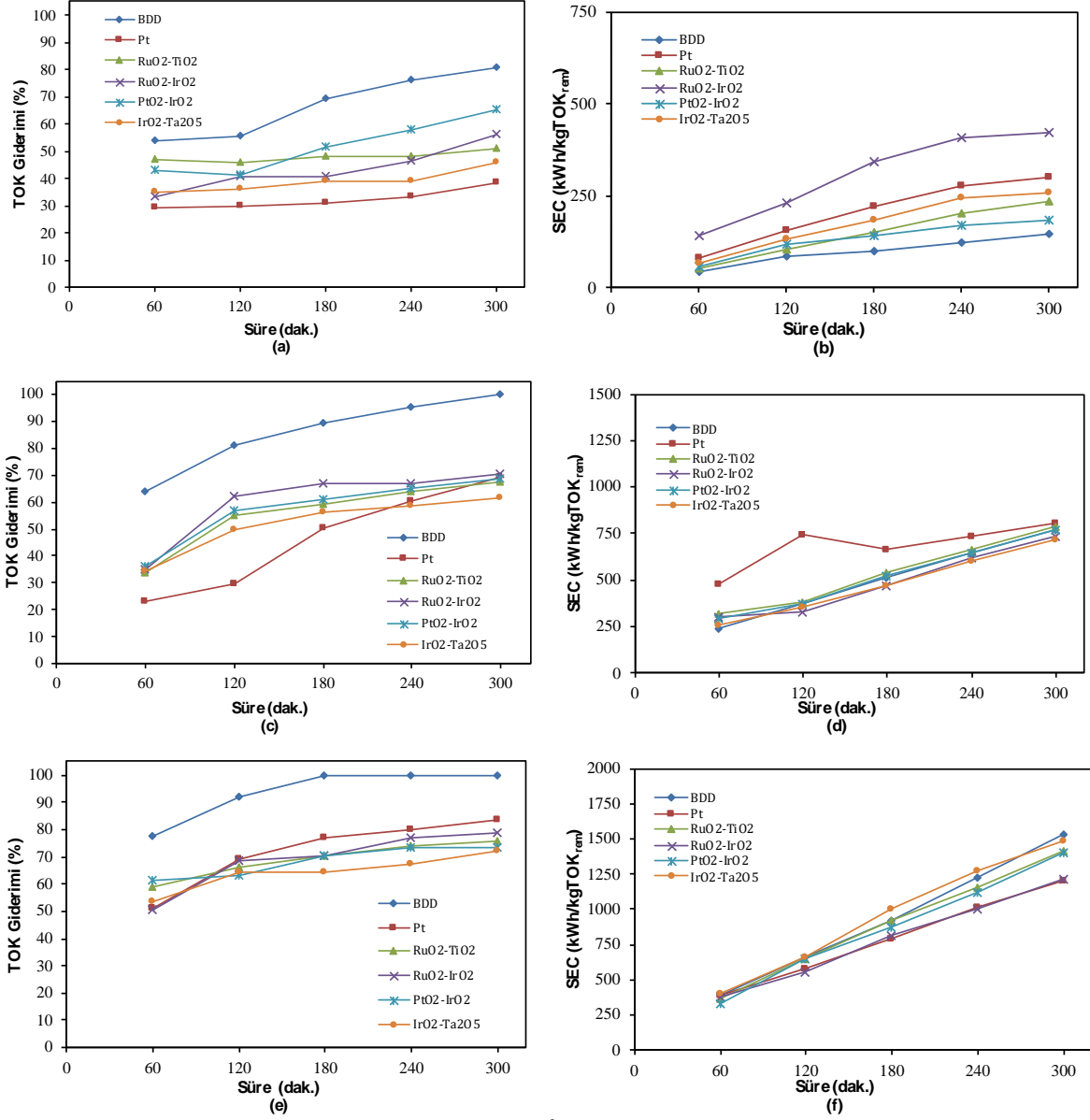


Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

3. Bulgular ve Tartışma

Fenol çözeltisinden TOK gideriminde anot elektrot etkisini araştırmak için altı farklı tipte anot kullanıldı. Akım yoğunluğunun giderme verimine etkisini araştırmak için ise reaktöre üç farklı akım yoğunluğu (25 mA/cm^2 , 75 mA/cm^2 ve 125 mA/cm^2) uygulandı. Deneyler 300 dakikalık çalışma süresinde tamamlandı ve saat başı reaktörden örnek alınıp TOK analizi yapıldı. Ayrıca, TOK giderimi için tüketilen elektrik miktarına bağlı olarak SEC hesaplandı.

Şekil 3’de farklı anotların farklı akım yoğunluğundaki TOK giderme verimleri ve SEC sonuçları görülmektedir. Şekil 1 (a)’da görüleceği üzere 25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda BDD anot ile Pt ve MMO anotlardan daha iyi giderme verimi elde edildi ve 300 dakikalık deney süresi sonunda BDD anot ile % 81 lik bir verime ulaşıldı. Bununla birlikte Pt elektrotla % 39 ile en kötü giderme verimine ulaşıldı. MMO anotlarla ise % 45-65 aralığında değişen giderme verimlerine ulaşıldı. Şekil 3 (c)’de ise akım yoğunluğunun 75 mA/cm^2 ’ye çıkarılmasıyla giderme verimlerinin tüm anot elektrotlar için arttığı görülmektedir. Bu akım yoğunluğunda BDD anodun 300 dakikalık deney süresi sonunda çözeltideki fenolün tamamını mineralize etme başarısı gösterdiği belirlendi. Pt anot ise çalışmanın ilk saatinde diğer anotlara göre geride kalmasına rağmen zamanla performansının arttığı ve 300 dakikalık deney süresi sonunda % 68 lik giderme verimi ile, % 61-70 aralığında verim gösteren MMO anotların performansına yetiştiği belirlendi. 125 mA/cm^2 akım yoğunluğunda (Şekil 3 (e)) ise BDD anodun 180. dakikadan itibaren %100 giderme verimlerine ulaştığı, deneyin başında düşük performans gösteren Pt elektrotun 300 dakikalık deney süresi sonunda % 84 lük giderme verimi ile, % 72-79 aralığında verim gösteren MMO anotların performansını geçtiği belirlendi. Duan ve arkadaşlarının PbO_2 anot kullanarak 50 mg/L giriş konsantrasyonuna sahip fenol çözeltisine 180 dakika boyunca 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulayarak %86 lük TOK giderimi elde etmişlerdir [16]. Bir başka çalışmada Song ve arkadaşlarının $\text{PbO}_2\text{-Sn}$ anot kullanarak 100 mg/L giriş konsantrasyonuna sahip fenol çözeltisine 480 dakika boyunca 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulayarak %49 lük TOK giderimi elde etmişlerdir [17]. Canizares ve arkadaşları ise BDD anot kullanarak $360\text{-}1450 \text{ mg/L}$ TOK giriş konsantrasyonuna sahip fenol çözeltisine 180 dakika boyunca $15\text{-}60 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu uygulayarak TOK nin neredeyse tamamını gidermeyi başarmışlardır [18].



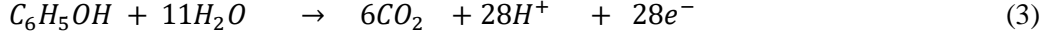
Şekil 3. BDD, Pt ve MMO elektrotların (a) 25 mA/cm² akım yoğunluğunda giderme verimine (b) SEC üzerine etkisi, (c) 75 mA/cm² akım yoğunluğunda giderme verimine (d) SEC üzerine etkisi, (e) 125 mA/cm² akım yoğunluğunda giderme verimine (f) SEC üzerine etkisi. (deney şartları: Fenol C₀: 0.5 ml/L, karıştırma hızı: 500 rpm, elektrotlar arası mesafe: 15 mm, elektrolit konsantrasyonu: NaCl 6000 mg/L).

BDD, potansiyel olarak aşırı oksijen oluşumu, düşük kapasitans ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle organik kirleticilerin oksidasyonunda bilinen tüm elektrot malzemelerinin en iyi elektrotudur [19]. BDD elektrot fenolik bileşikler gibi kirleticilerin gideriminde ise oldukça etkili olduğu rapor edilmiştir [20]. Bununla birlikte, BDD elektrotun dezavantajlı tarafı endüstriyel atık su arıtımında maliyetli olmasıdır [21]. Diğer taraftan MMO elektrotların, özellikle klor-alkali prosesi için, geniş endüstriyel uygulamaya sahip olduğu ve yüksek akım yoğunlukları koşullarında bile nispeten ucuz ve çok kararlı olduğu bilinmektedir [22].

Şekil 3 (b), (d) ve (f) de ise sırasıyla 25, 75 ve 125 mA/cm² akım yoğunluklarında her bir anodun TOK giderme verimlerinden hesaplanan SEC miktarları görülmektedir. SEC miktarının uygulanan akım yoğunluğu ile arttığı belirlendi. Her ne kadar akım yoğunluğu artırıldığında giderme verimleri arttı ise, giderme verimlerinin harcanan enerji ile orantılı olarak artmamasından dolayı SEC giderme verimleri işletme maliyeti açısından akım yoğunluğunu arttırmanın olumsuz olduğunu göstermektedir. Yüksek maliyetlerine rağmen BDD elektrot ile oksidasyonda özellikle düşük akım yoğunluğunda diğer

anotlardan daha düşük SEC değerleri elde edilmektedir. Bu da işletme maliyetinde enerji harcamaları açısından BDD elektrotları avantajlı duruma getirmektedir.

Elektrokimyasal mineralizasyonda, oksijen elektrik enerjisi kullanılarak sudan organik kirleticiye aktarılır. Bu elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu olarak adlandırılır (EOTR, Electrochemical Oxygen Transfer Reaction). Aşağıda fenolün anodik mineralizasyonu gösterildi (eşitlik 3) [23].



Elektrot materyalinin yapısı oksidasyon prosesini güçlü bir şekilde etkilediği bilinmektedir [22, 24]. Elektroksidasyon sırasında su molekülünden OH radikali üretilmesi işleminde üretilen OH radikalının elektrot yüzeyinde tutunma şekline göre elektrotlar aktif ve aktif olmayan anot olmak üzere iki gruba ayrılırlar. OH radikalını kimyasal olarak bağlayan grafit, IrO₂, RuO₂ ve platin gibi elektrotlar aktif elektrotlar olarak adlandırılırken, fiziksel olarak bağlayan kurşun oksit ve BDD gibi elektrotlar aktif olmayan elektrotlar olarak adlandırılmaktadırlar [22, 24]. Bu çalışmada kullanılan MMO elektrotlar aktif elektrotlar özelliklerini göstermiş ve OH radikalının fenol gideriminde etkinliği, OH radikalının fiziksel olarak bağlı olduğu BDD elektrottan daha düşük seviyededir.

4. Sonuç ve Öneriler

Toksik aromatik bir bileşik olarak bilinen fenolün sulardan gideriminde farklı elektrot materyallerinin veriminin araştırıldığı bu çalışmanın sonucunda, fenolün mineralizasyonu başarı ile sağlandı. TOK giderme verimi sonuçlarından elektrot türünün giderme verimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görüldü. Benzer şekilde çözeltiliye uygulanan akım yoğunluğundaki artışın fenolün mineralizasyonunda etkisinin büyük olduğu görüldü. Daha önceki çalışmaların sonuçlarına benzer şekilde BDD elektrotun Pt ve MMO elektrotlardan daha iyi mineralizasyon değerlerine ulaştığı tespit edildi. Yüksek maliyetlerine rağmen BDD elektrotlar organik kirleticilerin sulardan gideriminde ideal anotlar olarak değerlendirilmektedir.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Iniesta J., González-García J., Expósito E., Montiel V., Aldaz A. 2001. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. *Water Research*, 35 (14): 3291-3300.
- [2] Awad Y.M., Abuzaid N.S. 2000. The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol. *Separation and Purification Technology*, 18 (3): 227-236.
- [3] Li X., Cui Y., Feng Y., Xie Z., Gu J.-D. 2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, 39 (10): 1972-1981.
- [4] Yavuz Y., Koparal A.S. 2006. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2): 296-302.
- [5] Yang X., Zou R., Huo F., Cai D., Xiao D. 2009. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-

- Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (1): 367-373.
- [6] Li M., Feng C., Hu W., Zhang Z., Sugiura N. 2009. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1): 455-462.
- [7] Verschueren K. 1977. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Wiley.
- [8] Abuzaid N.S., Nakhla G.F. 1996. Effect of solution pH on the kinetics of phenolics uptake on granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 49 (2): 217-230.
- [9] Nakhla G.F., Al-Harazin I.M. 1993. Simplified analysis of biodegradation kinetics of phenolic compounds by heterogeneous cultures. *Environmental Technology*, 14 (8): 751-760.
- [10] Chiou C.-H., Juang R.-S. 2007 Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (1): 1-7.
- [11] Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A. 2007. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (1): 11-17.
- [12] Barakat M.A., Tseng J.M., Huang C.P. 2005. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (1): 99-104.
- [13] Matsumura Y., Nunoura T., Urase T., Yamamoto K. 2000. Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol," *Journal of Hazardous Materials*, 73 (3): 245-254.
- [14] Nakui H., Okitsu K., Maeda Y., Nishimura R. 2007. Effect of coal ash on sonochemical degradation of phenol in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2): 191-196.
- [15] Can O.T. 2015. Removal of TOC from fertilizer production wastewater by electrooxidation. *Desalination and Water Treatment*, 53 (4).
- [16] Duan X., Ma F., Yuan Z., Chang L., Jin X. 2013. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (1): 95-102.
- [17] Song S., Zhan L., He Z., Lin L., Tu J., Zhang Z., Chen J. 2010. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1): 614-621.
- [18] Cañizares P., Díaz M., Domínguez J.A., García-Gómez J., Rodrigo M.A. 2002. Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes on Synthetic Diamond Thin-Film Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (17): 4187-4194.
- [19] Martínez-Huitle C.A., Brillas E. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (3): 105-145.
- [20] Polcaro A.M., Vacca A., Palmas S., Mascia M. 2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (10): 885-892.
- [21] Zhou M., Särkkä H., Sillanpää M. 2011. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, 78 (3): 290-297.
- [22] Simond O., Schaller V., Comninellis C. 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42 (13): 2009-2012.
- [23] Panizza M., Cerisola G. 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109 (12): 6541-6569.
- [24] Comninellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39 (11): 1857-1862.