



Tekstil atık sularından C.I. Bazik Mavi 3 boyarmaddesinin elektrokimyasal uygulama ile giderilmesi

Emrah Bulut^{1*}

30.05.2016 Geliş/Received, 26.07.2016 Kabul/Accepted

doi: 10.16984/saufenbilder.85559

ÖZ

Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan Bazik Mavi 3 boyarmaddesinin alüminyum elektrot kullanılarak elektrokimyasal olarak tekstil atık sularından giderimi üzerinde çalışılmıştır. Kesikli proses ile yapılan deneyler sonrasında 10 dakika sonunda pH8 değerinde %97'den fazla giderim etkinliği hesaplanmıştır. Elektrokimyasal işlemin 6. dakikasını sonunda 50-400 mg/L aralığındaki konsantrasyonlardaki boya giderim etkinliği %92-95 arasında değişirken bu oran, 500 ve 600 mg/L için sırasıyla %72 ve %60 olarak hesaplanmıştır. 10. dakika sonunda ise bütün konsantrasyon değerlerindeki boya giderim oranı %96 civarındadır. Akım yoğunluğu değerlendirildiğinde ise boya giderim etkinliği 333 A/m² akım yoğunluğu ile 4. dakikadan sonra (%96) işlem bitene kadar çok fazla bir artış göstermemiş ve 10. dakikada %97 seviyesine ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: elektrokoagülasyon, tekstil atık suları, bazik mavi 3, alüminyum elektrot

Removal of C.I. Basic Blue 3 dyestuff from textile waste waters by electrochemical treatment

ABSTRACT

The present study investigates the electrochemical treatment of Basic Blue 3 dyestuff from the textile waste waters. We achieved more than 97% color removal with pH8 after 10 minutes. In terms of initial dye concentrations, 92-95%, 72 and 60% dye removal efficiencies were obtained in 6 minutes for 50-400 mg/L, 500 and 600 mg/L initial dye concentrations respectively. In 10 minutes removing efficiencies became 96% for all the concentrations. When we consider the current density parameter, 96% removal efficiency was obtained with 333 A/m² current density in 4 minutes respectively. However the removal efficiency only increases to 97% in 10 minutes.

Keywords: electrocoagulation, textile waste waters, basic blue 3, aluminum electrode

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya - ebulut@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil ürünlerinde en iyi sonucun alınması için farklı kimyasalların ve ısıya dayanıklı boyar maddelerin kullanılması, tekstil atık sularını doğada yüksek kirleticiler haline getirmektedir [1]. Yüksek seviyede kimyasal oksijen ihtiyacı, çözünmüş katılar, dalgalanan pH değerleri ve zayıf biyolojik bozunma gibi faktörler tekstil endüstrisi atık sularını, çeşitli balık ve mikrobiyolojik türler için kanserojen, zehirli ve mutajen hale getirmektedir [2, 3]. Tekstil atık sularında yer alan çeşitli bileşikler, ışığın suya nüfuz etmesiyle etkileşime girmekte ve ekosistemin dağılmasına sebep olmaktadır [4, 5].

Akrilik, naylon ve ipek boyama proseslerinde çok büyük hacimlerde atık deşarj edilmektedir. Tipik bir boyarmadde banyosunda tahminen 1000 mg/L boyarmadde kullanılmakta ve bunun 100 mg/L kadarı harcanmadan banyoda kalmaktadır [6]. EPA ve OECD'ye göre fikse olmadan atığın içinde deşarj edilen bazik boyarmadde miktarı % 1-3 arasındadır [7].

Boyarmaddeler, birçok fonksiyonel grup içeren karmaşık bir kimyasal yapıya ve yüksek molekül ağırlığına sahip renkli bileşiklerdir. Bazik boyarmaddelerin en zehirli maddelerden biri olduğu düşünülmektedir [6]. İnsan ve hayvanların gözlerinde kalıcı hasara yol açabilecek olan göz yanıklarına sebep olabilmektedirler [8, 9]. Bazik boyarmaddeler, genellikle katyonları NH_4^+ (amonyum), nadiren de H_3O^+ (oksanyum) ve $-\text{SO}_2^+$ (sülfon) atomları üzerinde pozitif yüke sahip olan kuaterner tuzlardır. Anyonlar genellikle Cl^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- veya $(-\text{COO}^-)_2$ 'dir. Bazı durumlarda anyon türü boyarmaddenin çözünürlüğünü etkileyebilmektedir. Bu bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça yüksek ve bir kez doğal ortama bırakıldıklarında kalıcılıkları çok fazladır. Bu yüzden çevresel açıdan en önemli konu bu maddelerin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılmasıdır.

Literatürde atık sulardan bazik boyarmaddelerin giderimi için ozonlama [10, 11], fotokataliz [12], adsorpsiyon [13, 14], koagülasyon-flokülasyon [15, 16] ve biyolojik muamele metotları [17, 18] gibi birçok alternatif teknikler bildirilmiştir. Bu metotların bazıları boyama atık sularından boya giderimi konusunda etkili değillerdir. Ayrıca bu metotlar daha fazla miktarda kimyasal gereksinimi, yüksek işlem maliyetleri ve büyük miktarlarda çamur oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir.

Çözünmüş organik maddelerin koagülasyon ile giderilmesi literatürde oldukça fazla yer almaktadır [19, 20, 21, 22]. Boyarmaddelerin yüksek molekül ağırlıkları, karmaşık yapıları ve özellikle sudaki yüksek çözünürlükleri, koagülasyonda boya moleküllerini bir

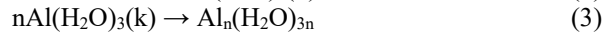
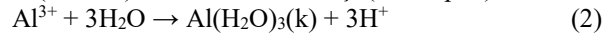
model olarak çalışma konusu haline getirmiştir. Bu açıdan bu moleküller, gelişmiş yükseltgeme prosesleri gibi teknikler için büyük moleküllü kirleticilere model bileşikler olarak da kullanılmaktadır [23].

Kimyasal koagülasyona göre elektrokoagülasyon daha avantajlıdır. İlk avantajı; alum ve demir klorür gibi bilinen kimyasal koagülantlar metal katyonları ile birlikte ortama karşıt iyonlar da ilave ederler. Örneğin alum genellikle $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ ve demir klorür $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde satılır. 1 g Al^{3+} ve Fe^{3+} ilave etmek için sırasıyla 8,57 g ve 1,91 g istenmeyen karşıt iyon ilave edilmektedir. Ek olarak kimyasal koagülantlar kütle bazında oldukça az miktarda koagüle edici reaktif içerir. Örneğin 1 ton alum sadece 57 kg Al^{3+} içerir.

Elektrokoagülasyonun kimyasal koagülasyona göre diğer bir üstünlüğü ise elektrokoagülasyon ile demir veya alüminyum hidroksit oluşumu, kimyasal koagülasyona göre önemli ölçüde daha az asit üretir. Bilinen koagülasyonda 1 mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilavesiyle çözültide 3 mol H^+ oluşur. Bunun aksine elektrokoagülasyon ile oluşan çökeltiler, çözültide herhangi bir miktarda asit oluşturmaz. Ayrıca elektrokimyasal işlem kısa işlem süresi ve daha az çamur üretmesi ile basit, maliyeti düşük ve güvenilir atık su işleme metodudur [24, 25].

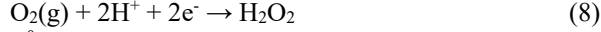
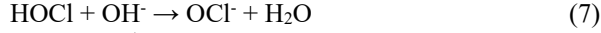
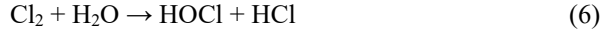
Literatüre göre çözünmüş organik maddelerin koagülasyon ile giderilmesinde ana mekanizma şu şekilde açıklanabilir [20]: (1) organik moleküllerin anodik kısımlarına metal türlerin bağlanmasıyla yüklerin nötrallenmesi ve çözünürlüğün düşmesi, (2) amorf metal hidroksit çökelekler üzerine organik maddelerin adsorplanması.

Elektrot reaksiyonu boyunca, reaksiyon 1 ve 3'te sırasıyla monomerik ve polimerik türlerin oluşumu meydana gelir [26]. Temel anodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



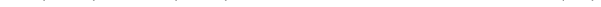
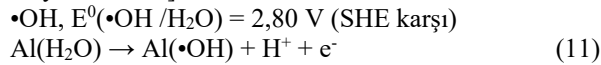
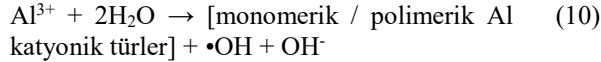
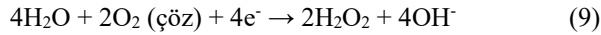
Elektrokimyasal işlem boyunca, çözelti içinde zaten var olan aktif türler vasıtasıyla boyarmadde moleküllerinin yükseltgenmesi meydana gelir [27]. Metal anot yüzeyinde suyun ayrışması ile oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri vasıtasıyla boyaların parçalanması için elektrokimyasal ileri yükseltgenme prosesleri kullanılmaktadır [28, 29]. Elektrolit, elektrot potansiyeli ve yapısal anormallikler veya ortamda bulunan iyonlardan kaynaklı kararsız yan reaksiyonlar gibi faktörlerin hepsi mineralizasyon

sürecini etkilemektedir. Elektrokimyasal işlem boyunca görülen ana reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir:

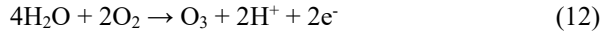


$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,23 \text{ V}$$

Katodik reaksiyon ile moleküler oksijen aktif oksijene dönüşür.



Oluşan oksijenin yükseltgenmesi veya anodik potansiyelin 1,51 Volta gitmesiyle O_3 oluşumu gözlemlenebilir [30].

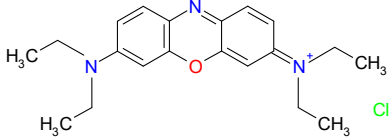


Elektroliz esnasında oluşum halindeki O_2 , O_3 , H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OCl}$ ve serbest klor radikalleri gibi birçok yükseltgeyici oluşabilir. Yukarıdaki reaksiyonlar temel alınarak çözelti çeşitli yükseltgenleri barındırabilir. Her bir yükseltgenin miktarını tespit etmek çok zordur. O_2 ve O_3 zayıf yükseltgeyicilerdir bu yüzden boyarmadde ve organik bileşiklerin parçalanmasında temel yükseltgeyicilerin H_2O_2 ve $\bullet\text{OH}$ olduğu tahmin edilmektedir [31, 32, 33].

Yüksel ve arkadaşları [34], orange 84 boyarmaddesinin elektrokimyasal işlem ile giderilmesi için paslanmaz çelik ve demir elektrotlar kullanarak bir karşılaştırma çalışması yapmışlardır. Aynı deney koşullarında paslanmaz çelik elektrodun demir elektroda nazaran daha az aşındığı ve daha az çamur ürettiği gözlenmiştir. Akbal ve Kuleyin [35] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise Al elektrotun Fe elektrottan daha etkin olduğu rapor edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, laboratuvar ölçeğinde kesikli proses için elektrokimyasal destekli koagülasyon ile Bazik Mavi-3 boyarmaddesinin giderilmesini ve elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç pH değeri, başlangıç konsantrasyonu, akım yoğunluğu gibi farklı işlem parametrelerinin etkisini incelemektir. Bunun için Bazik Mavi-3 boyarmadde çözeltisi model kirletici olarak kullanılmıştır. Bu bileşik katyonik bir boyarmadde olup, boyama endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir bileşiktir. Bazik Mavi 3'e ait molekül şekli ve ağırlığı gibi bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir

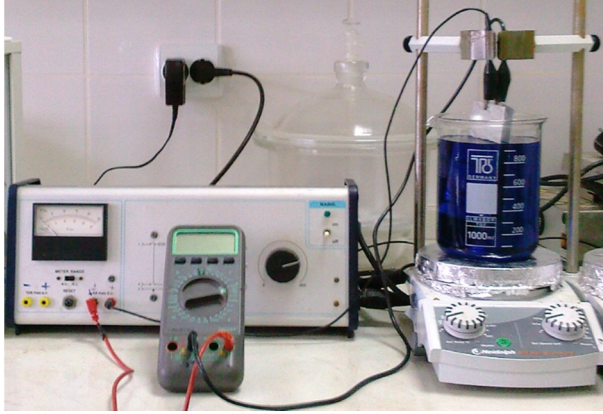
Tablo 1. Bazik Mavi 3 boyarmadde özellikleri (Specifications of Basic Blue 3)

Adı	C.I. Bazik Mavi 3 (Astrazon Blue FGRL)
IUPAC Adı	3,7-Bis(diethylamino)phenoxazin-5-ium chloride
Molekül Yapısı	
Kapalı Formülü	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}$
Molekül Ağırlığı	359.89 g/mol
Renk İndeks Numarası	51004
CAS Numarası	33203-82-6
Üretici	Sigma-Aldrich, Almanya

Literatüre göre, ucuz ve etkili oldukları için demir ve alüminyum elektrotlar, elektrokoagülasyonda oldukça geniş biçimde kullanılan elektrot materyalleridir. Yapılan çalışmada, demir elektrotun hücreye bağlı olmadığı süreçte kolayca oksitlenmesi ve korozyon problemlerinden dolayı alüminyum elektrot tercih edilmiştir. Demir elektrotun seçilmemesinin diğer bir sebebi de oluşan Fe(III) tuzlarının rengidir. Renk giderimi çalışması yapılırken renk oluşturacak başka bir madde istenmemektedir.

2. MATERYAL ve METOT (MATERIALS and METHOD)

Gerçekleştirilecek olan boya giderimi çalışması için kullanılacak olan elektrokimyasal işlem, laboratuvar ölçekli olarak tasarlanmıştır. Deneyler Şekil 1.'de gösterilen düzenek ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Deney parametresi olarak boya konsantrasyonu, akım şiddeti ve pH değeri kullanılmıştır. Elektrokimyasal reaktör olarak 1 L hacme sahip beher kullanılmıştır. Beher, manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek boya çözeltisinin karıştırılması sağlanmıştır. Çalışma alanı $70 \times 100 \times 20$ mm olan 2 adet alüminyum levha bu beherin içine birbirine paralel olarak daldırılarak elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 10 mm'dir. Aktif elektrot alanı 72 cm^2 'dir. Elektrotlar DC akım kaynağına bağlanmıştır (0-25V; 0-8A). Akım kontrolü ohm metre ile yapılarak voltaj ayarlaması güç kaynağı ile sağlanmıştır. Her bir deney için 1000 mL boya çözeltisi kullanılmıştır. Boya çözeltileri saf su ile hazırlanmış ve pH değeri seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. İletkenliği arttırmak ve akım şiddetini ayarlamak için destek elektroliti olarak NaCl kullanılmıştır.



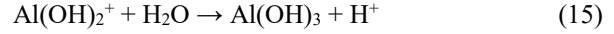
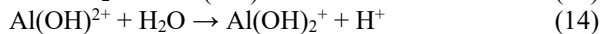
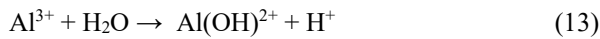
Şekil 1. BM-3 boyarmaddesinin giderimi için kurulan laboratuvar ölçekli elektrokoagülasyon düzeneği. (Laboratory scale experimental setup for the removal of BB-3 dyestuff)

Elektrokimyasal işlem boyunca 1 dakika aralıklarla alınan numuneler 2000 rpm hızda santrifüjlenerek çözeltinin koagülantlardan ayrılması sağlanmıştır. Buradan elde edilen çözeltiler kullanılarak UV-Visible spektrofotometre ile absorbans ölçümleri yapılmış ve ardından boyarmadde giderimi hesaplanmıştır. Deney sonrasında elektrot yüzeyi aseton ile yıkanarak HCl çözeltisi içine daldırılmış ve burada 5 dakika bekletilerek yüzeyin kirlenici ve kalıntılardan temizlenmesi sağlanmıştır. Temizlenen elektrot kurutulduktan sonra tartılmıştır. Harcanan elektrot miktarı, boya miktarı ve uygulanan potansiyel, akım değerleri kullanılarak spesifik enerji hesaplamaları yapılmıştır.

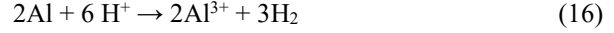
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (CONCLUSIONS AND DISCUSSION)

3.1. Elektrokoagülasyon ile BM-3 Boyarmaddesinin Giderim Mekanizması (Removal Mechanism of BB-3 Dyestuff by Electrocoagulation)

Elektrokimyasal işlem süresince anot ve katotta çeşitli kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar boya moleküllerinin kimyasal yapısına ve anot malzemesinin karakterine bağlıdır. Bazık Mavinin (BM-3) elektrokimyasal bozunma mekanizması, temel olarak elektrokoagülasyon, elektro-oksidasyon, elektroflotasyon gibi süreçlerden birini veya birkaçını eş zamanlı olarak kapsayabilmektedir. Elektrokoagülasyonda, elektrot materyalinin anodik çözünmesi ile koagülantların oluşumu meydana gelmektedir. Bununla eş zamanlı olarak katotta hidrojen oluşumu yer alır ve flotasyon ile kirliliği giderir. Temel anodik reaksiyonlar, 1-3 eşitliklerinde olduğu gibidir. Anodun kimyasal çözünmesi hidroliz reaksiyonları ile desteklenir ve asidik ortam oluşur:



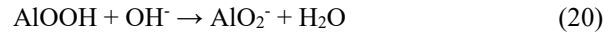
Hidroliz reaksiyonu ile proton üretilir ve ardından aşağıdaki reaksiyon vasıtasıyla alüminyumun yükseltgenmesi meydana gelir:



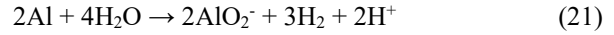
Anodun kimyasal çözünmesine ek olarak katodun kimyasal çözünmesi de çözeltideki alüminyum konsantrasyonuna katkı sağlar. 17-19 katodik reaksiyonları alüminyum katoda yakın bölgede yüksek pH değerine sebep olur.



Yüksek pH değeri, böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) içeren yüzeydeki koruyucu oksit tabakasının çözünmesine yardımcı olur:



Alt kısımdaki alüminyum ise şu şekilde çözünür:

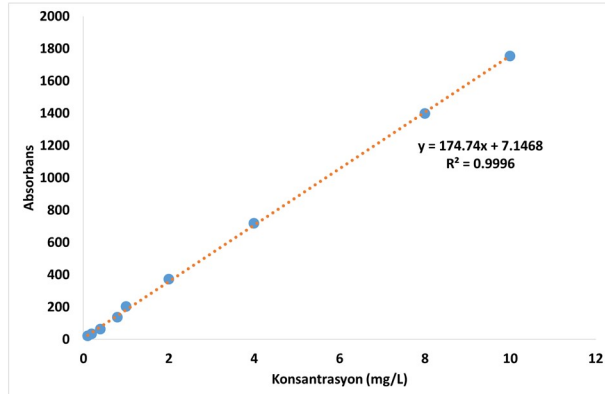


Elektrokoagülasyon ile boyarmadde gideriminde en önemli parametrelerden biri boyarmadde çözeltisinin pH değeridir. Elektrotun çözünmesi ve suyun indirgenmesinin sonucu olarak alüminyum konsantrasyonu ve pH değeri artar. İyonik kuvvetin artması elektrolit direncini azaltır ve hücre potansiyelini düşürür. Alüminyumun varlığı, boya moleküllerinin çözünmeyen bileşikler oluşturmak üzere farklı yapılarla dönüşmesini desteklemekte ve ardından çözeltinin rengi azalmaktadır. BM-3 boyarmaddesinin orijinal çözeltisinin pH değeri 4,3 iken elektrokoagülasyon sonrasında pH 6-8 aralığında sabitlenmesi, çözelti içinde var olan alüminyum türlerinin (çökelek oluşumu hücre potansiyeli ve pH değerinde artışa sebep olur) değiştiğini göstermektedir.

3.2. Başlangıç pH Değerinin Etkisi (Effect of Initial pH Value)

BM-3 boyarmaddesinin pH değeri 4,3 olarak ölçülmüştür. 5 farklı başlangıç pH değeri (pH 4, 5, 6, 7, 8) için elde edilen sonuçlar Tablo 2.'de verilmiştir. Bu sonuçları elde edebilmek için Şekil 2.'deki konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu grafiği elde etmek için BM-3 boyarmaddesinin UV-Vis. bölgesinde maksimum absorbans verdiği dalga boyu 400-800 nm aralığında taranarak, λ_{maks} 654 nm olarak tespit edilmiştir. BM-3 çözeltisinden farklı

konsantrasyonlarda hazırlanarak, 654 nm dalga boyundaki absorbands değerleri kaydedilip Şekil 2.'deki kalibrasyon grafiği ve doğru denklemi elde edilmiştir.



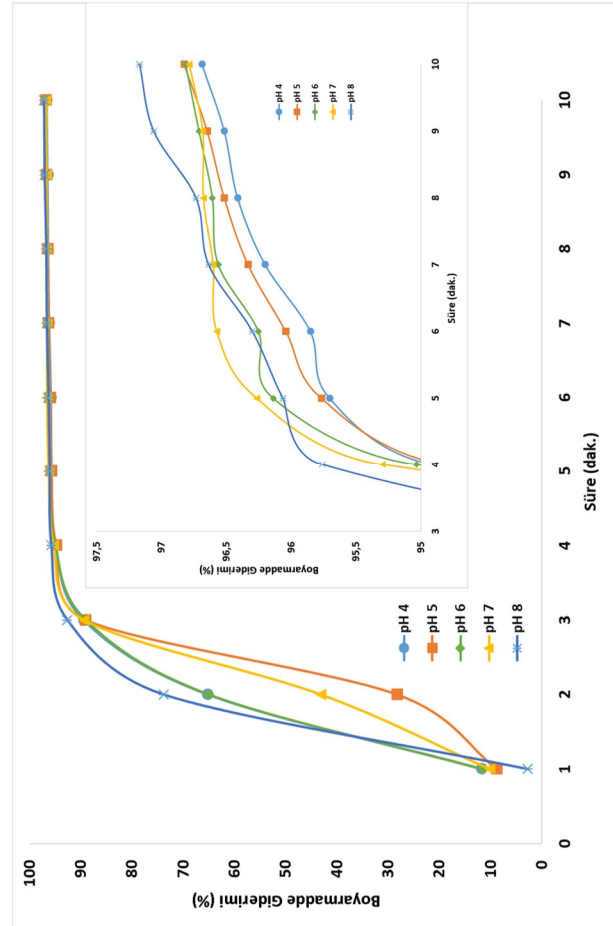
Şekil 2. BM-3 boyarmaddesi için kalibrasyon eğrisi ve doğru denklemi (Calibration plot and the equation for BB-3 dyestuff)

Tablo 2. BM-3 için elektrokoagülasyon ile renk giderilmesi üzerine pH'nin etkisi. BM: Boyarmadde (V = 1 L; C₀ = 100 mg/L; E = 15V; mNaCl = 2 g; t = 10 dk) (Effect of pH on removal of BB-3 by electrocoagulation. BM: Dyestuff)

Başlangıç pH değeri	4	5	6	7	8
BM giderme verimi (%)	96,7	96,8	96,8	96,8	97,2
Harcanan Al miktarı (Al (Kg)/BM (Kg))	1,83	1,86	1,92	1,95	1,99
Spesifik enerji (KWh/Kg BM)	17,8	26,3	35,1	40,8	47,6

Elektrokoagülasyon deneyleri pH 4-8 aralığında, boyarmadde başlangıç konsantrasyonu C₀=100 mg/L, uygulanan potansiyel 15 V ve süre 10 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. BM-3 için boya giderim etkinliğinin pH ve süreye bağlı olduğu tespit edilmiş ve Şekil 3'de gösterilmiştir.

Şekil 3'de iç grafiğe bakıldığında daha ayrıntılı biçimde görülecektir ki, en kısa sürede yani 4. dakikada en yüksek boya giderim verimi % 96 ile pH 8 değerinde görülmektedir. Buradan hareketle yüksek pH değerlerinde daha hızlı boya giderimi meydana geldiği söylenebilir. 10 dakika sonunda da pH 8 değerinin % 97'den fazla giderim etkinliği ile diğer pH değerleri arasında en fazla giderime sahip olduğu gözlenmiştir. Düşük pH (<6) değerlerinde monomerik ve polimerik katyonik türler vasıtasıyla yük nötralizasyonu ve ardından flokülasyon ve çökeltme yada flotasyon meydana gelir. pH 6 üzerinde ise başka bir mekanizma işler; metal hidroksitler (Al(OH)₃) kolloidleri yüzeyine adsorplar ve çökerir.

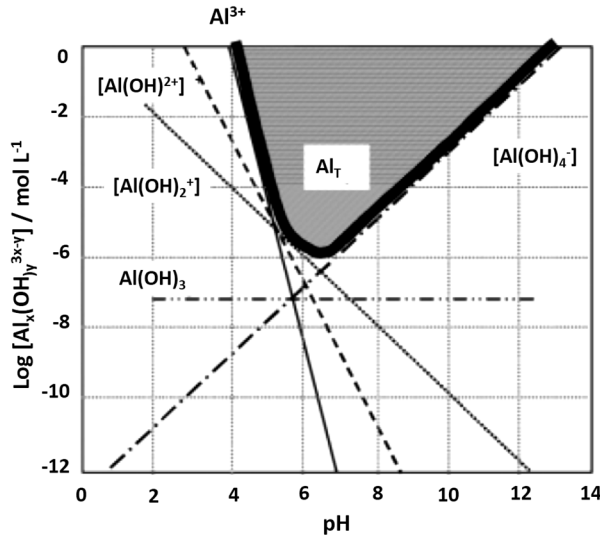


Şekil 3. BM-3 boyarmaddesinin pH değerine ve zamana bağlı olarak boyarmadde giderim etkinliği. (Dye removal efficiency of BB-3 dyestuff related to time and pH value)

Şekil 4.'teki konsantrasyon-pH alüminyum türlenme grafiğine göre, asidik pH bölgesinde monomerik hidroksalüminyum katyonları öncelikli türler iken, daha az asidik ve nötral pH değerlerinde bu türlerle birlikte alüminyum hidroksit çökelekleri de yer alır. Literatürdeki diğer çalışmalara göre [20], bunlar ayrıca polimerik hidroksalüminyum türleri ile beraber bulunmaktadır. Sonuç olarak pozitif yüklü çökelekler (yüzeyinde hidroksalüminyum adsorplanmış alüminyum hidroksit) oluşur. pH arttığında bu çökeleklerin yükü negatif olur (hidroksalüminyum anyonların adsorpsiyonu). Kuvvetli bazik ortamda, monomerik hidroksalüminyum anyonlar çözeltideki baskın türlerdir.

Yüksek pH değerlerinde yüksek etki görülmesinin sebebi, BM-3'ün negatif yüklü alüminyum hidroksit çökeleklerin yüzeyine adsorplanmasıdır. Bu mekanizma çözeltide hali hazırda mevcut bulunan polimerik ve monomerik hidroksalüminyum anyonları ile bağlanma mekanizması ile birleşir. Bu yüzden yüksek pH değerlerinde boya giderimi artmıştır. Asidik pH

değerlerinde çökelekler pozitif yüklü olduklarından katyonik BM-3 molekülleri ile birbirini itmekte ve adsorpsiyon gerçekleşmemektedir.



Şekil 4. Alüminyum konsantrasyonu ve pH değerine bağlı olarak monomerik alüminyum türlerinin çözünürlüğüne ait diyagram. (Dissolution diagram of monomerik aluminum species related to aluminum concentration and pH value)

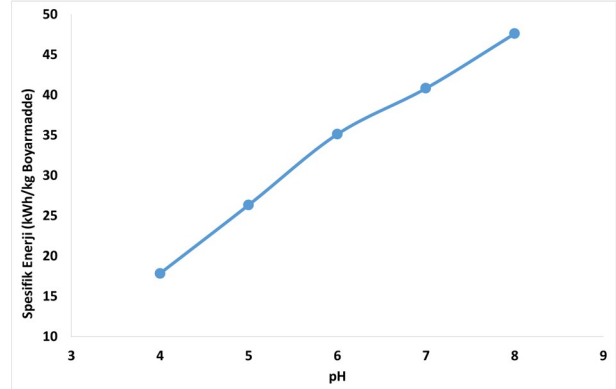
Boyarmaddelerin boya giderim mekanizmaları, anyonik veya katyonik olmaları ile alakalıdır. BM-3, oldukça konjuge poli aromatik halkalara bağlı bazik oksokrom grupları $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ içeren akrilik katyonik bir boyarmaddedir. Çözelti pH değerindeki değişimler H^+ ve OH^- iyon konsantrasyonunu değiştirmektedir. Asidik pH bölgesinde $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ve H^+ etkileşimi artarken bazik pH bölgesinde OH^- ile katyonik halkanın etkileşimi artar ve kararlı löko forma dönüşür. Yüksek pH bölgesinde λ_{maks} değerinin düşmesi konjugasyonun artması sonucudur ve bu da boyarmaddenin renk giderim etkinliğinin artmasına sebep olur.

Şekil 5, pH değerlerine bağlı olarak spesifik enerji değişimini göstermektedir. pH değeri arttıkça spesifik enerji artmaktadır çünkü pH arttıkça anotta çözünme artmaktadır. 10 dakikalık elektrokimyasal işlem sonucu pH 4-8 aralığı için spesifik enerji değerleri sırasıyla 17,84; 26,33; 35,12; 40,81 ve 47,60 kWh/kg boya olarak hesaplanmıştır.

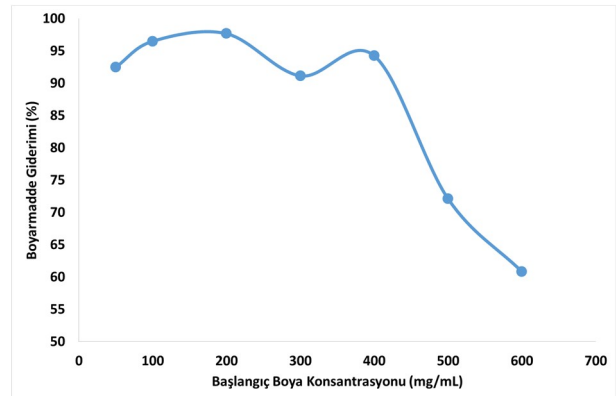
3.3. Boyarmadde Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (Effect of Initial Dye Concentration)

Elektrokoagülasyon esnasında farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0) (50-600 mg/L) boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 6 ve Tablo 3'de görüldüğü gibi elektrokimyasal işlemin 6. dakikası sonunda 50-400 mg/L aralığındaki konsantrasyonlardaki boya giderim oranı % 92-95 arasında değişirken bu oran,

500 ve 600 mg/L için sırasıyla % 72 ve % 60 değerine düşmektedir.



Şekil 5. BM-3 gideriminde pH değerine bağlı spesifik enerji ihtiyacı (Specific energy demand, related to the pH value, on BB-3 removal)



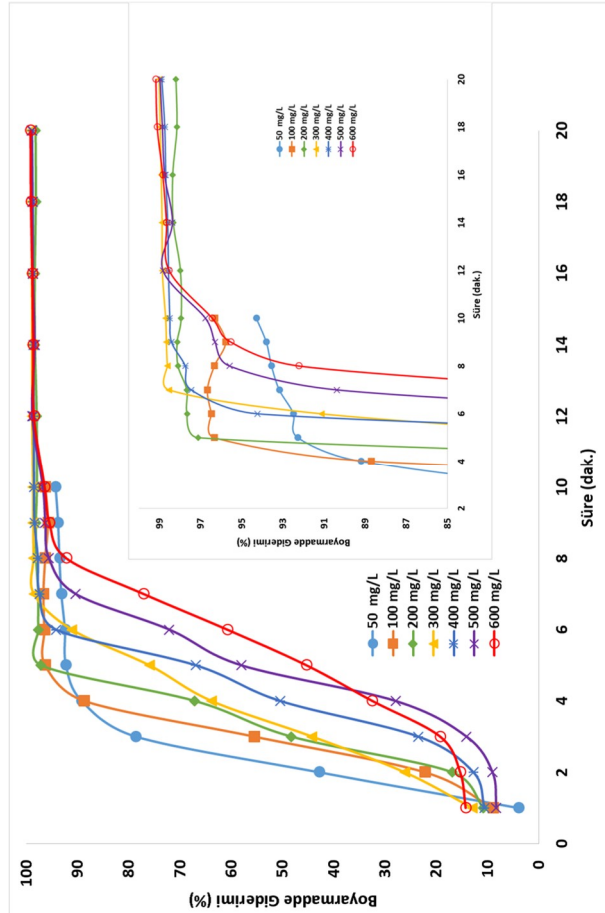
Şekil 6. BM-3 başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak boya giderim etkinliği. (Dye removal efficiency related to the BB-3 initial concentration)

Tablo 3. BM-3 için elektrokoagülasyon ile renk giderilmesi üzerine boyarmadde başlangıç konsantrasyonunun etkisi. A: Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L), B: Boyarmadde giderme verimi (%), C: Harcanan Alüminyum miktarı (Al (Kg)/BM (Kg)), D: (Al (Kg)/BM (Kg)). (V = 1 L; mNaCl = 1 g; I = 1 A; t = 6 dk) (Effect of initial dye concentration on removal of BB-3 by electrocoagulation)

	A	50	100	200	300	400	500	600
B	92,5	96,5	97,7	91,1	94,2	72,1	60,8	
C	3,89	1,87	0,92	0,66	0,48	0,50	0,50	
D	32,4	15,4	7,6	5,4	3,9	4,0	3,95	

Şekil 7.'de, 10. dakika sonunda bütün konsantrasyon değerlerindeki boya giderim oranı % 96 civarında ve 20. dakika sonunda % 99 değerindedir. C_0 değerindeki artış boya giderim etkinliğini düşürmektedir. 50-400 mg/L arası C_0 değerinde boyanın önemli kısmı 6 dakikada giderilirken, daha yüksek konsantrasyonlarda bu süre 10 dakikaya uzamaktadır. Bunun sebebi, elektrotun çözünmesi ile oluşan polimerik alüminyum türleri ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ moleküllerinin fazla miktardaki boyarmadde molekülleri ile etkileşimde yetersiz kalmasıdır. 6. dakikadan sonra yüksek C_0 değerindeki reaktörlerde de

boya konsantrasyonu azalmaya başladığından etkileşim artmakta ve 10. dakikaya gelindiğinde tüm C_0 değerlerinde hemen hemen aynı boya giderim oranına ulaşılmaktadır. Bununla birlikte çözeltide oluşan büyük miktardaki ara ürünler alüminyum elektrotun aktif kısımlarını kapatmakta ve boya giderim etkinliğini düşürmektedir.

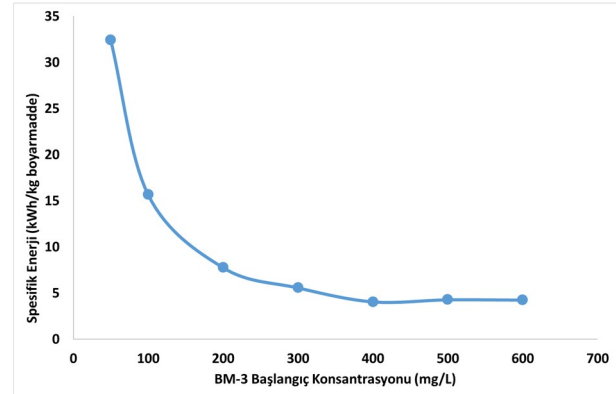


Şekil 7. BM-3 başlangıç konsantrasyonunun zamana bağlı olarak boya giderimine etkisi. (Efficiency of BB-3 initial concentration to the dye removal related to the time)

BM-3 giderimi düşük başlangıç konsantrasyonlarında bir süre sonra sabit kalmaktadır. Bu davranış BM-3'ün koagülasyonunda yük nötralizasyonunun (negatif yüklü kısımların üzerine adsorpsiyon ile yada BM-3 moleküllerinin anyonlarla bağlanması ile) önemini açıklamaktadır. Eğer negatif yüklü kısımlar BM-3'ün stokiometrik ihtiyacının altında ise boya giderim oranı düşer ve BM-3'ün fazlası çözeltide kalır. Ayrıca bu, boya gideriminde flokülasyon prosesinin çok önemli olmadığını gösterir.

Sabit akımda elektrokimyasal hücre voltajı boyarmadde başlangıç konsantrasyonunun artması ile bir miktar artış gösterir. Bu küçük artışın aksine spesifik enerjide

konsantrasyonla ters orantılı bir ilişki gözlenir ve konsantrasyon arttıkça spesifik enerji düşmektedir (Şekil 8).



Şekil 8. BM-3 başlangıç konsantrasyonunun spesifik enerjiye etkisi. (Efficiency of BB-3 initial concentration to the specific energy)

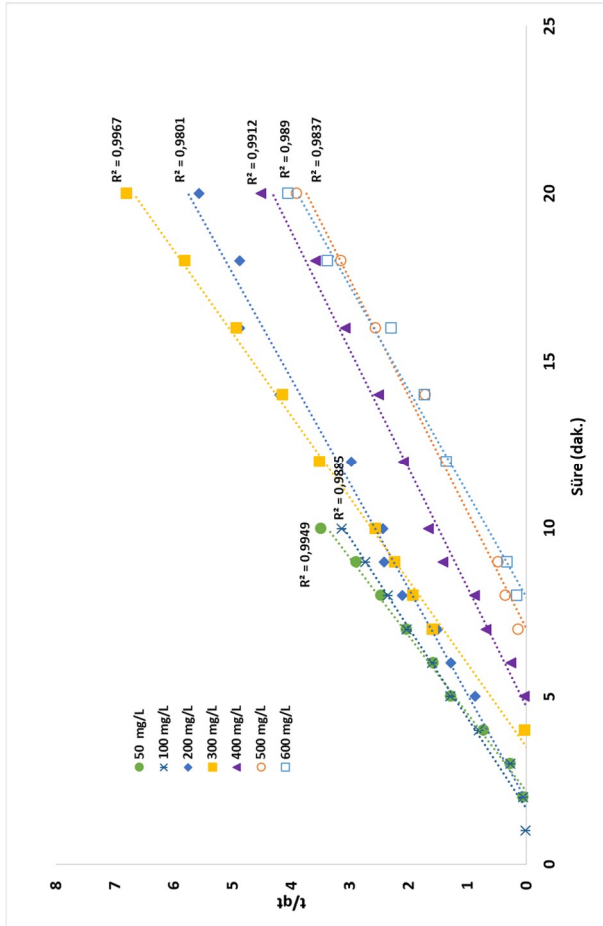
Konsantrasyon parametresinde elde edilen verilerden faydalanarak kinetik değerlendirme yapabilmek için kullanılan kinetik eşitlikler içinde bu prosese en uygun olanın psödo ikinci mertebeye eşitlik olduğuna karar verilerek bu eşitlik üzerinden kinetik değerlendirme yapılmıştır:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_t , t zamanında kalan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L), k_2 hız sabiti, q_e konsantrasyon katsayısıdır. t/q_t ve t arasında çizilen doğru grafiği ve elde edilen regresyon katsayıları Şekil 9'da görülmektedir. Tüm konsantrasyonlar için uygunluk % 98 üzerindedir. Yani BM-3 boyarmaddesinin elektrokoagülasyon ile giderim prosesinin psödo ikinci mertebeye uygun olduğu söylenebilir. Yukarıda elektrokoagülasyon mekanizmasında da bahsedildiği gibi, boyarmadde molekülleri elektrokoagülasyon esnasında oluşan $[Al(OH)_4^-]$ floküllerin üzerine adsorplanmaktadır. Bu adsorpsiyonun, boya molekülleri ile floküller arasında kovalent bağlanma sonucu ortaya çıkan kemisorpsiyon olduğu söylenebilir.

3.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi (Effect of Current Density)

İletkenliği ve buna bağlı olarak akım yoğunluğunu değiştirmek için destek elektrolit miktarı 1; 1,5; 2; 2,5; 3 g olarak değiştirilmiş ve ohm metrede 15 voltta ölçülen akım değerleri 1; 1,5; 1,8; 2; 2,4 A olarak gözlenmiştir (Tablo 4). Buradan hesaplanan akım yoğunlukları ise 139-333 A/m^2 arasında değişmektedir. Boya giderim etkinliği 2. dakikada 333 A/m^2 akım yoğunluğu ile % 92'ye kadar yükselmiştir ve 4. dakikadan sonra (% 96) işlem bitene kadar çok fazla bir artış görülmemiş ve işlem

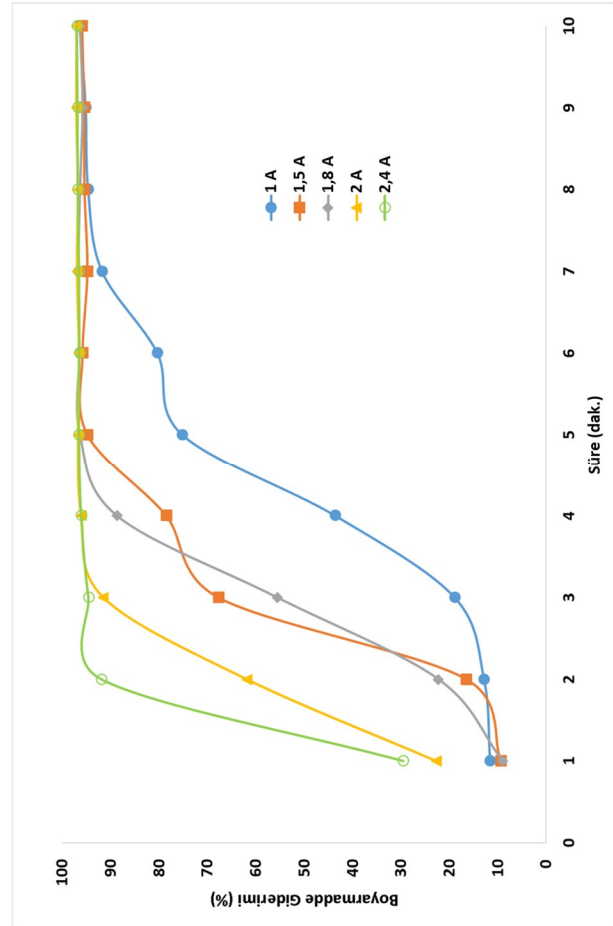


Şekil 9. BM-3 boyarmaddesinin elektrokoagülasyon ile giderimi için pseudo ikinci derece kinetik model (pseudo second degree kinetic model for the removal of BB-3 dyestuff by electrocoagulation)

sonu 10. dakikada % 97 seviyesine ulaşmıştır (Şekil 10). Yüksek akım yoğunluklarında, elektrotlar arasındaki iç direnç azalmakta ve buna bağlı olarak molekül ve iyonların elektrotlara transfer hızı artmaktadır.

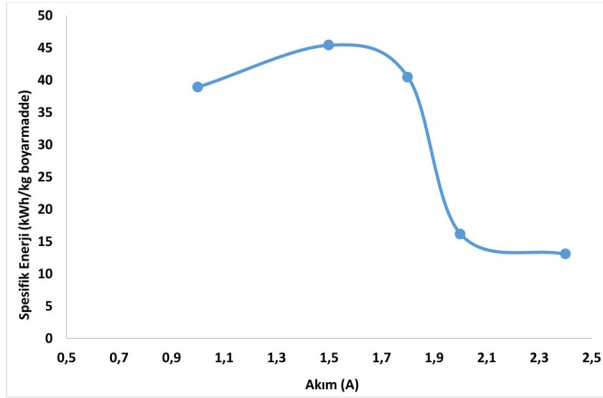
Tablo 4. BM-3 için elektrokoagülasyon ile renk giderilmesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi (C0 = 100 mg/L; V = 1 L; E = 15V; t = 2 dk) (Effect of current density on removal of BB-3 by electrocoagulation)

Akım değeri (A)	1	1,5	1,8	2	2,4
BM giderme verimi (%)	12,85	16,5	22,24	61,85	91,90
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	138,9	208,3	250	277,8	333,3
Spesifik enerji (kWh/kg boya)	38,92	45,42	40,46	16,17	13,06



Şekil 10. Akım yoğunluğunun zamana bağlı olarak BM-3 giderimine etkisi. (efficiency of current density to the removal of BB-3 related to the time)

Destek elektrolit miktarı (NaCl) açısından bakıldığında tuz konsantrasyonu, boyarmaddenin parçalanması prosesinde önemli bir rol oynamamakta ve böylece iyonik kuvvetteki artışın, çözeltilen BM-3'ün gideriminde direkt bir etkisi olmamaktadır. Bu yüzden, elektriksel çift tabakanın baskılanması ile meydana gelen koagülasyon prosesinin tamamında önemli bir rol oynamaz. Diğer yandan tuz konsantrasyonu arttıkça ohmik kayıptan dolayı sabit akımda hücre potansiyel düşer fakat burada hücre potansiyeli her bir tuz konsantrasyonu için sabit tutulduğundan akım yoğunluğu artmaktadır. Şekil 11'de, prosesin 2. dakikasında elde edilen boyarmadde giderme verileri ile hesaplanmış spesifik enerjiye akım yoğunluğunun etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça boyarmadde giderme yüzdesi çok kısa sürelerde arttığı için spesifik enerji de azalmaktadır. Bununla birlikte akım yoğunluğunun belli bir seviyede sabit tutulması fazla oksijen çıkışını engellemek, ısı oluşumu gibi bozucu etkileri önlemek, elektrot ve enerji tüketimini azaltmak için tavsiye edilmektedir.



Şekil 11. Akım değerinin spesifik enerjiye etkisi. (Efficiency of current density to the specific energy)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışma göstermiştir ki; Bazik Mavi 3 boyarmaddesi alüminyum elektrotların kullanıldığı yeni bir yöntem olan elektrokoagülasyon prosesi ile kolaylıkla giderilebilmektedir. Burada pH en önemli parametredir. pH değerinin artması ile boyarmaddenin löko forma dönüşmesinden dolayı boya gideriminin hızı artmaktadır. Bununla birlikte pH değeri yükseldikçe spesifik enerjinin de yükselmesinden ve pH değişkenine rağmen giderim yüzdeleri arasında çok büyük fark olmamasından dolayı, enerji ihtiyacı göz önünde bulundurularak pH 6 değerinin boya gideriminde daha uygun bir değer olacağı düşünülmektedir.

İncelenen diğer bir parametre olarak başlangıç konsantrasyonu (C_0) değerindeki artış, boya giderim etkinliğini düşürmektedir. 50-400 mg/L arası C_0 değerinde boyanın önemli kısmı 6 dakikada giderilirken, 500-600 mg/L konsantrasyonlarda bu süre 10 dakikaya uzamaktadır.

Konsantrasyon parametresi ile yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerden yola çıkarak BM-3 boyarmaddesinin elektrokoagülasyon ile giderim prosesinin kinetiği incelendiğinde psödo ikinci mertebeye uygun olduğu söylenebilmektedir. BM-3 boyarmadde molekülleri elektrokoagülasyon esnasında oluşan $[Al(OH)_4^-]$ flokülleri üzerine kovalent bağlar ile bağlandığından burada meydana gelen adsorpsiyon türünün kemisorpsiyon olduğu anlaşılmıştır.

Destek elektrolit miktarı (NaCl) açısından bakıldığında ise tuz konsantrasyonu, boyarmaddenin parçalanması prosesinde önemli bir rol oynamamakta BM-3'ün gideriminde direkt bir etkisi olmamaktadır. Elektrolit miktarı arttıkça çözelti direnci düştüğünden akım yoğunluğu artmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça boyarmadde giderme yüzdesi çok kısa sürelerde arttığı için spesifik enerji de azalmaktadır. Bununla birlikte akım yoğunluğunun belli bir seviyede sabit tutulması,

fazla oksijen çıkışını engellemek, ısı oluşumu gibi bozucu etkileri önlemek, elektrot ve enerji tüketimini azaltmak için tavsiye edilmektedir.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] T. Kim, C. Park, J. Yang ve S. Kim, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.*, cilt 112, pp. 95-103, 2004.
- [2] I. Mall, V. Srivastava, N. Agarwal ve I. Mishra, "Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, cilt 264, pp. 17-28, 2005.
- [3] S. Singh, V. Srivastava ve I. Mall, "Multi step optimization and residue disposal study for electrochemical treatment of textile wastewater using aluminum electrode," *Int. J. Chem. React. Eng.*, cilt 11, pp. 1-16, 2013.
- [4] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino ve S. Kaul, "A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton Reagent," *Water Res.*, cilt 35, pp. 2129-2136, 2001.
- [5] C. Wu, Y. Wang, B. Gao, Y. Zhao ve Q. Yue, "Coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate using sodium alginate as coagulant aid for synthetic dyeing wastewater treatment," *Sep.Purif. Technol.*, cilt 95, pp. 180-187, 2012.
- [6] K. Marungrueng ve P. Pavasant, "Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*," *J. Environ. Manage*, cilt 78, pp. 268-274, 2006.
- [7] C. Hessel, C. Allegre, M. Maisseau, F. Charbit ve P. Moulin, "Guidelines and legislation for dye house effluents," *J. Environ. Manage*, cilt 83, pp. 171-180, 2007.
- [8] I. Tan, B. Hameed ve A. Ahmad, "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon," *Chem. Eng. J.*, cilt 127, pp. 111-119, 2007.
- [9] H. Chu ve K. Chen, "Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater biomass," *Process Biochem.*, cilt 37, pp. 595-600, 2002.
- [10] X. J. Zhou, W. Q. Guo, S. S. Yang ve N. Q. Ren, "A Rapid and Low Energy Consumption Method to Decolorize the High Concentration Triphenylmethane Dye Wastewater: Operational

- Parameters Optimization for the Ultrasonic-Assisted Ozone Oxidation Process,” *Biores. Technol.*, cilt 105, pp. 40-47, 2012.
- [11] M. L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat ve M. A. Miranda, “Organic Photocatalysts for the Oxidation of Pollutants and Model Compounds,” *Chem. Rev.*, cilt 112, pp. 1710-1750, 2012.
- [12] C. Chen ve C. Lu, “Photocatalytic Degradation of Basic Violet 4: Degradation Efficiency, Product Distribution, and Mechanisms,” *J. Phys. Chem. C*, cilt 111, pp. 13922-13932, 2007.
- [13] S. Huo ve X. Yan, “Metal–Organic Frame Work MIL-100 (Fe) for the Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution,” *J. Mater. Chem.*, cilt 2, pp. 7449-7455, 2012.
- [14] I. Ali, “New Generation Adsorbents for Water Treatment,” *Chem. Rev.*, cilt 112, pp. 5073-5091, 2012.
- [15] S. Deng, Q. Zhou, G. Yu, J. Huang ve Q. Fan, “Removal of Perfluorooctanoate from Surface Water by Polyaluminium Chloride Coagulation,” *Water Res.*, cilt 45, pp. 1774-1780, 2011.
- [16] M. Minhalma ve M. N. De Pinho, “Flocculation/Flotation/Ultrafiltration Integrated Process for the Treatment of Cork Processing Wastewaters,” *Environ. Sci. Technol.*, cilt 35, pp. 4916-4921, 2001.
- [17] M. Huan, L. Lian–Tai, Y. Cai–Fang, S. Jin–Jin, H. Q. Yuan–Gao ve L. Shun–Peng, “Biodegradation of Malachite Green by Strain *Pseudomonas* sp. K9 and Cloning of the *tmr2* Gene Associated with an ISPpu12,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, cilt 27, pp. 1323-1329, 2011.
- [18] C. Chen, J. Kuo, C. Chen, Y. Huang, I. Hob ve Y. Chung, “Biological Decolorization of Dye Solution Containing Malachite Green by *Pandora* *Pulmonicola* YC32 Using a Batch and Continuous System,” *J. Hazard. Mater.*, cilt 172, pp. 1439-1445, 2009.
- [19] J. Gregory ve J. Duan, “Hydrolyzing metal salts as coagulants,” *Pure Appl. Chem.*, cilt 73, pp. 2017-2026, 2001.
- [20] J. Duan ve J. Gregory, “Coagulation by hydrolysing metal salts,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, cilt 100, p. 475, 2003.
- [21] P. Canˆızares, F. Martinez, J. Garcia-Gomez, C. Saez ve M. A. Rodrigo, “Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes,” *J. Appl. Electrochem.*, cilt 32, pp. 1241-1246, 2002.
- [22] P. Canˆızares, F. Martinez, M. Diaz, J. Garcia-Gomez ve M. A. Rodrigo, “Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, cilt 149, pp. D118-D124, 2002.
- [23] F. Y. Yu, C. W. Li ve S. F. Kang, “Color, dye and doc removal, and acid generation during fenton oxidation of dyes,” *Environ. Technol.*, cilt 26, pp. 537-544, 2005.
- [24] B. Mondal, V. C. Srivastava ve I. D. Mall, “Electrochemical treatment of textile printing wastewater by stainless steel electrodes: multiple response optimization and residue analysis,” *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, cilt 47, pp. 2040-2051, 2012.
- [25] S. Singh, V. C. Srivastava ve I. D. Mall, “Mechanistic study of electrochemical treatment of basic green 4 dye with aluminum electrodes through zeta potential, TOC, COD and color measurements, and characterization of residues,” *RSC Adv.*, cilt 3, pp. 16426-16439, 2013.
- [26] M. Panizza ve G. Cerisola, “Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants,” *Chem. Rev.*, cilt 109, pp. 6541-6569, 2009.
- [27] S. S. Vaghela, A. D. Jethva, B. B. Mehta, S. P. Dave, S. Adimurthy ve G. Ramachandraiah, “Laboratory Studies of Electrochemical Treatment of Industrial Azo Dye Effluent,” *Environ. Sci. Technol.*, cilt 39, pp. 2848-2855, 2005.
- [28] M. Panizza ve G. Cerisola, “Application of Diamond Electrodes to Electrochemical Processes,” *Electrochim. Acta*, cilt 51, pp. 191-199, 2005.
- [29] C. A. Martinez–Huitle ve S. Ferro, “Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes,” *Chem. Soc. Rev.*, cilt 35, pp. 1324-1340, 2006.
- [30] G. B. Raju, M. T. Karuppiah, S. S. Latha, S. Parvathy ve S. Prabhakar, “Treatment of Wastewater from Synthetic Textile Industry by Electrocoagulation–Electrooxidation,” *Chem. Eng. J.*, cilt 144, pp. 51-58, 2008.
- [31] J. P. Kushwaha, V. C. Srivastava ve I. D. Mall, “Studies on Electrochemical Treatment of Dairy Wastewater Using Aluminum Electrode,” *AIChE J.*, cilt 57, pp. 2589-2598, 2011.
- [32] J. D. Rodgers, W. Jedral ve N. J. Bunce, “Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols,” *Environ. Sci. Technol.*, cilt 33, pp. 1453-1457, 1999.
- [33] B. Mondal, V. C. Srivastava, J. P. Kushwaha, R. Bhatnagar, S. Singh ve I. D. Mall, “Parametric and Multiple Response Optimization for the Electrochemical Treatment of Textile Printing

- Dye-Bath Effluent,” *Sep. Purif. Technol.*, cilt 109, pp. 135-143, 2013.
- [34] E. Yuksel, M. Eyvaz ve E. Gurbulak, “Electrochemical treatment of colour index reactive orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes,” *Environ. Prog. Sustainable Energy*, cilt 32, pp. 60-68, 2013.
- [35] F. Akbal ve A. Kuleyin, “Decolorization of levafix brilliant blue e-b by electrocoagulation method,” *Environ. Prog. Sustainable Energy*, cilt 30, pp. 29-36, 2011.