

KOLEMANİT KATKILI NAFİON MEMBRAN İLE BÖLÜN MÜŞ ELEKTROKİMYASAL HÜCREDE BDD ANOT KULLANILARAK FENOLÜN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Sabri Kalkan^{1,*} & Bahadır K. Körbahti²

¹ İş Sağlığı ve Güvenliği Toros Üniversitesi

² Kimya Mühendisliği Mersin Üniversitesi

sabri.kalkan@toros.edu.tr

Özet

Günümüzde çevre ve su kirliliği canlı hayatının devamlılığını tehdit eden en büyük unsurlardandır. Özellikle endüstriyel atıksularda bulunan fenol ve fenolik bileşiklerin az miktarda varlığı bile su içerisindeki canlı yaşamını olumsuz etkiler [1]. Atıksu içerisindeki fenol bileşiklerinin gideriminde aktif karbon adsorpsiyonu, biyolojik parçalanma, UV uygulamaları gibi gelenekselleşmiş yöntemlerin yanında kolay uygulanabilirliği, az yer kaplaması, ilave kimyasal kullanılmasına gerek olmaması ve düşük maliyet gibi avantajları ile elektrokimyasal yöntemler ön plana çıkmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerden elektrokimyasal oksidasyon yöntemi atıksulardan kirletici gideriminde çokça kullanılan bir yöntemdir [2]. Elektrokimyasal oksidasyonda giderim verimini etkileyen durumların başında elektrot ve elektrolit seçimi gelmektedir [3]. Elektrot seçimine göre kirletici giderimi anot yüzeyinde veya reaksiyon ortamında oluşturulan kimyasallar aracılığı ile gerçekleşebilir. Elektrokimyasal hücrelerde çokça kullanılan elektrotlardan bor doplanmış elmas (BDD) elektrotlar ile kirletici gideriminde yüksek verim elde edilmiştir [4]. BDD anot ile suyun elektrolizi sonucu oluşan hidroksil radikali sayesinde kirleticilerin oksidasyonu kolaylıkla sağlanır [5].

Bu çalışmada %2 kolemanit katkılı Nafion membranların kullanıldığı H-tipi hücrede bor doplanmış elmas elektrot (BDD) anot ve demir katot kullanılarak anolit bölgesinde fenolün elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde nüfus artışı, hızlı kentleşme ve kentleşmeye bağlı sanayileşme nedeni ile kıtlık, bilinçsiz atık yönetimi ve su kaynaklarının kirliliği insan yaşamını etkileyen en büyük sorunlardır. Canlı yaşamının devamı ve sağlıklı yaşam için temiz ve içilebilir suya ulaşım oldukça önemlidir. Yeryüzünde de bulunan suların büyük çoğunluğu yeraltı suları, deniz suyu gibi insan kullanımına hazır değildir ve yalnızca %1'i insan sağlığı açısından kullanılabilir (nehir ve göl suları gibi) durumdadır.

Çevre ve su kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması, endüstriyel ve evsel atıksu kaynaklı yapıların çevre ve su kaynaklarını kirletmesi engellenmelidir. Su kullanımında suyun içerisinde bulunan organik veya inorganik kirleticilere karşı dikkatli olunmalıdır. Özellikle endüstri kaynaklı sular organik

15. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 4-7 Eylül 2023 Çanakkale

ve inorganik kirleticiler açısından zengin olup bu kirleticilerin atıksu içerisinde giderimi tarım ve kırsal yaşam için oldukça önemlidir.

Endüstriyel atıksulardan kirleticilerin giderimi için flotasyon, ozonlama, membran filtrasyonu ve ileri oksidasyon prosesleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Kullanılan bu yöntemlerden elektrokimyasal yöntemler reaksiyon ortamına ek kimyasal eklenmesine gerek kalmaması, ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin büyük bir çoğunluğuna karşı etkili olması nedeniyle diğer yöntemlerden daha avantajlı hale gelmiştir.

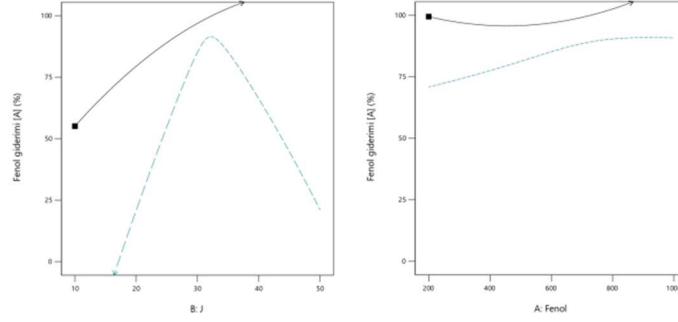
Otomotiv, boya, sabun, yapıştırıcı, kauçuk ve plastik sanayinde yaygın olarak kullanılan fenol ve türevleri endüstriyel atıklar içerisinde bulunması fenollerin yeraltı ve yer üstü sularına karışmasına neden olabilir. Su içerisinde fenolik bileşiklerin varlığı insan sağlığını tehdit eden durumların başında gelmektedir. Endüstriyel atıklarda çokça bulunan fenol ve türevlerinin çok az miktarda bile su içerisinde bulunması canlı yaşamını tehdit edici niteliktedir. Fenol ve fenolik bileşikler canlı vücuduna sindirim, solunum ve adsorpsiyon yolları ile giriş yaptıklarında kinon grupları gibi insan sağlığını olumsuz etkileyen gruplara dönüşürler. Kinon grupları ve fenoller insan için zehirleyici etki gösterebilir. EPA raporlarında fenol 126 zehirli kimyasal arasında en tehlikeli 11. kimyasal olarak kabul edilmektedir.

Literatürde fenolün elektrokimyasal yöntemlerle giderimi üzerinde birçok çalışma olduğu gibi, H tipi hücrede anolit ve katolit bölgelerinin incelendiği çalışma bulunmamaktadır.

Yöntem

Deney sisteminde her bir hücresi 100 mL olan H-tipi hücre kullanılmış ve iki hücre arasına hazırlanan %2 kolemanit katkılı Nafion membran yerleştirilmiştir. BDD elektrot (25 cm^2) kullanılarak, 5 g/L NaCl, 0,5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltileri 5 g/L Al₂(SO₄)₃ ve 5 g/L FeSO₄ koagülantlar varlığında 10-50 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakikada 200-1000 mg/L başlangıç konsantrasyonlarındaki fenolün elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir. Kütlece %2 olacak miktarda kolemanit petri kabına alındıktan sonra 4 mL %5 Nafion 117 çözeltisi (Sigma-Aldrich) eklenmiş, ve 60 dakika RK 100 H Bandelin Sonorex ultrasonik banyoda bekletilen karışım 65°C sıcaklıktaki etüvde bırakılmıştır [4]. 20 cm² yüzey alanına sahip Nafion/kolemanit membran 24 saat sonunda petri kabının alt yüzeyinden ultra saf su ile spatül yardımı ile sıyrılarak alınmıştır. Hazırlanan membran kaynama noktasındaki %3 H₂O₂ (Merck) ve sonrasında 0.5 M H₂SO₄ (Merck) çözeltileri içerisinde 1 saat bekletildikten sonra 80°C sıcaklıkta ultra saf su ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan membranın FTIR, SEM, EDS analizleri gerçekleştirilmiş, anolit bölgesinde 120 dakika sonunda alınan örneğin HPLC analizi gerçekleştirilerek fenol giderimi belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar



H-tipi elektrokimyasal hücrede BDD anot, Fe katot ve %2 kolemanit katkılı Nafion membran ile anolit bölgesinde akım yoğunluğunun artması ile fenol giderim yüzdesinin arttığı, 200-600 mg/L başlangıç fenol derişimi aralığında başlangıç fenol derişiminin artması ile hızlı bir artış olduğu, anolit bölgesinde NaCl varlığında fenol gideriminin %10 daha fazla olduğu ve katolit bölgesinde bulunan FeSO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün anolit bölgesindeki fenol giderimine olumlu etkisinin bulunduğu belirlenmiştir. Anolitte ve katolitte 600 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda 30 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında anolit bölgesinde 120 dakika sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 elektroliti bulunduğu durumda %85 fenol giderimi elde edilmiştir.
- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L NaCl elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 elektroliti bulunduğu durumda %95 fenol giderimi elde edilmiştir.
- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L NaCl elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 , 5 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elektroliti bulunduğu durumda %98 anolit bölgesinde fenol giderimi elde edilmiştir.
- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L NaCl elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L FeSO_4 elektroliti bulunduğu durumda %100 fenol giderimi elde edilmiştir.
- Çalışılan akım yoğunluğu değerlerinde ($10\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$) en fazla fenol giderimi 50 mA/cm^2 değerinde elde edilmiştir.
- Çalışılan başlangıç fenol derişimi değerlerinde (200-1000 mg/L) en fazla fenol giderimi 500 - 600 mg/L fenol derişimi değerlerinde elde edilmiştir.
- Katolitte bulunan FeSO_4 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülantlardan FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülanta göre anolit bölgesindeki fenol giderimi üzerinde daha fazla etki etmiştir.
- Anolit bölgesinde fenolün elektrokimyasal oksidasyonuna bağlı oluşan ara ürünler nedeni ile renk derişimi gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (MEÜ BAP) tarafından 2019-2-TP3-3593 proje numarası ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol, Elektrooksidasyon, Membran, Nafion

Kaynakça

[1] B.K. Körbahti, A. Tanyolaç, Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor, Water Res. 37 (2003) 1505–1514. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00523-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00523-7).

15. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 4-7 Eylül 2023 Çanakkale

- [2] C. Flox, C. Arias, E. Brillas, A. Savall, K. Groenen-Serrano, Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*. 74 (2009) 1340–1347. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.050>.
- [3] R.M. Farinos, L.A.M. Ruotolo, Comparison of the electrooxidation performance of three-dimensional RVC/PbO₂ and boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta*. 224 (2017) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.025>.
- [4] A. Li, J. Weng, X. Yan, H. Li, H. Shi, X. Wu, Electrochemical oxidation of acid orange 74 using Ru, IrO₂, PbO₂, and boron doped diamond anodes: Direct and indirect oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 898 (2021) 115622. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115622>.
- [5] O.M. Cornejo, M.F. Murrieta, L.F. Castañeda, J.L. Nava, Electrochemical reactors equipped with BDD electrodes: Geometrical aspects and applications in water treatment, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100935>.
- [6] N. Wang, S. Peng, D. Lu, S. Liu, Y. Liu, K. Huang, Nafion/TiO₂ hybrid membrane fabricated via hydrothermal method for vanadium redox battery, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1577–1584. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1560-z>.