

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

**Belgin KARABACAĞOĞLU<sup>1</sup>, İbrahim ZURNACI, Fatma MEMİŞ<sup>2</sup> Kıvanç KAYA,  
Yeşim ÖZTAYLAN**

### **MİKROELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE MODEL ÇÖZELTİDEN REAKTİF BLACK 5 GİDERİMİ**

#### **ÖZ**

Bu çalışmada bir azo boya olan Reaktif Black 5 (RB5) içeren model atık suyun arıtımı için mikroeletroliz (ME) yöntemi kullanıldı. Demir talaşı-granül aktif karbon (Fe/C) ve karbon çeliği-granül aktif karbon (KÇ/C) karışımları ME reaktörü dolgusu olarak kullanıldı. Mikroeletroliz deneylerinde boya derişiminin (50-150 mg/L), çözelti pompalama hızının (30-60 rpm), çözelti pH değerinin (2-4), çözelti iletkenliğinin (3-9 mS/cm) ve sıcaklığın (25-45 °C) boya giderim yüzdesine olan etkileri incelendi. Her iki dolgu için de çalışılan parametrelerin en uygun değerleri pH=3, 50 mg/L boya derişimi, 30 dev/dk pompalama hızı ve 3 mS/cm iletkenlik olarak belirlendi. Bu koşullarda (Fe/C) dolgu ile %97,5; (KÇ/C) dolgu ile %96,6'lık RB5 giderimine ulaşıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Mikroeletroliz, Reaktif Black 5, Boyar madde, Demir talaşı, Karbon çeliği, Boyar madde giderimi

### **THE REMOVAL OF REACTIVE BLACK 5 FROM MODEL SOLUTION USING MICROELECTROLYSIS METHOD**

#### **ABSTRACT**

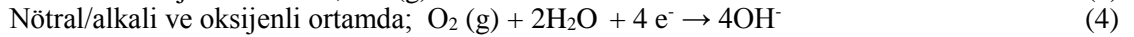
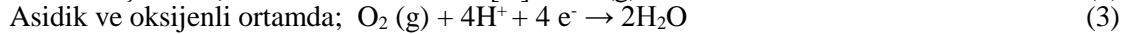
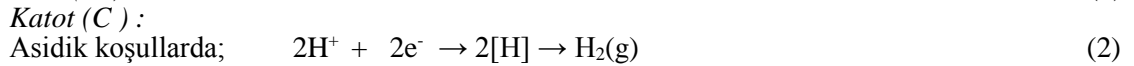
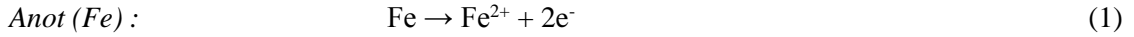
In this study, microelectrolysis (ME) method was used for the treatment of the Reactive Black 5, which is a type of azo dye from the model wastewater. ME reactor was filled by iron chip-granular activated carbon (Fe/C) or carbon steel-granular activated carbon (CS/C) mixtures. In microelectrolysis experiments the effects of operational parameters such as initial RB5 concentration (50-150 mg/L), the pumping speed of the solution (30-60 rpm), initial pH value of the solution (2-4), solution conductivity (3-9 mS/cm) and temperature (25-45 °C) were examined. Under the conditions of an initial pH of 3, RB5 concentration of 50 mg/L, pumping speed of 30 rpm, and conductivity of 3 mS/cm, the dye removal efficiencies of 97.5% for Fe/C filling and 96.6% for CS/C filling were achieved.

**Keywords:** Microelectrolysis, Reactive Black 5, Dye, Iron chips, Carbon steel, Dye stuff removal

## 1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi su tüketiminin ve dolayısıyla atıksu üretiminin fazla olduğu endüstrilerden biridir. Bu atıksuların kirlilik kaynaklarından birisi kullanılan boyarmaddelerdir. Tekstil sektöründe asidik, bazik, reaktif ve pigment gibi değişik türden pek çok boyar madde kullanılmaktadır. Pamuklu kumaşlar için iyi yapışma özellikleri nedeniyle tercih edilen reaktif boyaların başlangıçtaki miktarının yaklaşık %60'ının boyama sırasında hidroliz yan tepkimeleri nedeniyle atıksuya geçtiği bilinmektedir (Pazos et al., 2011). Özellikle azo yapıdaki reaktif boyalar çevresel açıdan ciddi problem oluşturmaktadır. Reaktif black 5 (RB5) Türkiye' de tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan boyalardan biridir. Bu reaktif azo boyanın arıtımında elektrokimyasal yükseltme (Yavuz ve Shahbazi, 2012), elektrokoagülasyon (Şengil ve Özacar, 2009) ve elektrofenton (Kuşvuran et al., 2005) gibi yöntemler önemli bir yere sahiptir. Ancak elektrik enerjisi ihtiyacı bu yöntemlerin büyük ölçekte uygulanmasını kısıtlamaktadır.

Mikroelektroliz yöntemi dışarıdan bir güç kaynağına ihtiyaç duymayan bir elektrokimyasal yöntemdir. ME ile kirleticilerin giderim mekanizmasında elektrokoagülasyon, elektroforez ve redoks tepkimeleri gibi birden fazla olay etkilidir (Cheng et al., 2007). Ancak dış elektrik kaynağı olmaması nedeniyle bu yöntemdeki tepkimeler elektrolize göre oldukça yavaştır. ME genellikle demir talaşı ve granül aktif karbon ile doldurulmuş bir kolonda uygulanır. Bu malzemeler belirli oranda karıştırıldığında ve uygun pH'da bir çözelti veya atıksu kolondan geçirildiğinde çok sayıda makroskopik galvanik hücre oluşur (Fan et al., 2009). Elektron akışı dış güç kaynağı yerine bu galvanik hücreler tarafından oluşturulur. Demir talaşı hücrenin anodu, aktif karbon ise katodu olarak davranır. Anot ve katotta aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir (Guo et al., 2013; Cheng et al., 2007):



Anotta demirin korozyonu sonucunda açığa çıkan  $\text{Fe}^{2+}$  (Eş.1) oksijen varlığında düşük çözünürlüğü nedeniyle daha iyi bir pıhtılaştırıcı olan  $\text{Fe}^{3+}$  e yükseltgenebilir:



Ortamda bulunan  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  ise aşağıdaki tepkimeler aracılığıyla hidroksitleri haline dönüşebilmektedir:



ME işlemi sırasında katot tepkimeleri ile  $\text{H}^+$  iyonlarının tüketilmesi nedeniyle çözeltinin pH değeri 2-3 birim artmaktadır. Bu da hidroksit oluşumunu hızlandırarak hidroksitlerle birlikte çökme ya da adsorpsiyon aracılığıyla giderime katkıda bulunmaktadır (Yang et al., 2009).

Ayrıca asidik koşullarda ve oksijen varlığında hidrojen peroksit oluşabilmektedir (Ren et al., 2011; Lan et al., 2012):



Eş. 8' e göre açığa çıkan hidrojen peroksit ve çözeltideki  $\text{Fe}^{2+}$  tepkimeye girerek Fenton reaktifi olarak bilinen ve kuvvetli bir yükseltgen olan hidroksil radikalini oluşturabilmektedir (Ying et al., 2012). Hidroksil radikalleri organik moleküllerin yükseltgenerek parçalanmasında oldukça etkili olmaktadır.



Bunun dışında galvanik hücre tepkimeleri sonucunda açığa çıkan elektron akışının neden olduğu elektriksel alan elektroforez olayı sonucunda kirleticilerin elektrot yüzeyine çekilmesini sağlar. Elektrot yüzeyine ulaşan kirleticiler  $\text{Fe}^0$  ve atomik hidrojen ile indirgenebilmektedir (Lan et al., 2012).

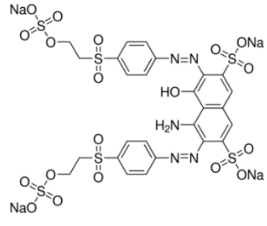
Mikroelektroliz yüksek kimyasal kararlılığı ve düşük biyobozunurluğu nedeniyle geleneksel yöntemlerle arıtılmayan organik kirleticiler için düşük maliyetli ve çevre dostu bir işlemdir (Guo et al., 2013). Ayrıca basit ve kolay bir işlem olması da önemli avantajları arasındadır. Bu yöntem tekstil fabrikası atık suyu (Yang et al., 2009), metal kompleksi (Lan et al., 2012) ve organik madde içeren atıksular (Lai et al., 2013), petrol rafinerisi atık suyu (Qin ve Gong, 2014), kok fabrikası atıksuyu (Wenwu et al., 2012) ve polyester fabrikası atıksuyu (Yang, 2009) gibi farklı karakteristikteki atıksuların arıtımı için tek başına yada farklı yöntemlerle birlikte kullanılabilir.

Bu çalışmanın amacı reaktif black 5 giderimi için mikroelektroliz yönteminin kullanılabilirliğini incelemektir. Yapılan deneylerde boya derişimi, sıcaklık, pH, iletkenlik, çözelti besleme hızı ve kolon dolgu maddesi değiştirilerek boya giderimine olan etkileri araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL - YÖNTEM

Deneylerde RB5 boyar maddesinin distile suda hazırlanan çözeltisi kullanılmıştır. RB5 bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Boyar maddenin bazı özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge1. RB5’ in bazı özellikleri (http1)

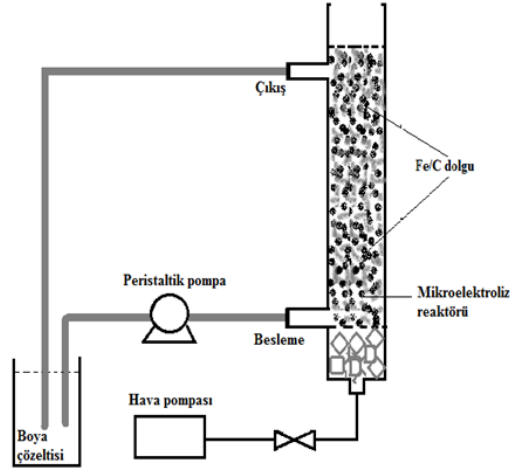
Molekül formülü	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Molekül ağırlığı	991,82
Molekül yapısı	

Öncelikle RB5’ in distile suda 1 g/L stok çözeltisi hazırlanmıştır. İstenen derişime seyreltilen çözelti pH ve iletkenlik değerleri ayarlandıktan sonra kullanılmıştır. Çözelti iletkenliği  $Na_2SO_4$ , pH ise 0,1 M HCl çözeltisi ile ayarlanmıştır.

ME reaktöründe kullanılan demir talaşı bir metal doğrama atölyesinden ve karbon çeliği talaşı ise bir demir-çelik fabrikasından temin edilmiştir. Karbon çeliği %0,26-0,32 oranında C, %1,3-1,6 oranında Mn, %0,25-0,4 oranında Si, toplamda yaklaşık %0,1 oranında Cr, Mo, Ni, Al, P ve S ve geriye kalan yüzde miktar kadar Fe içermektedir. Granül aktif karbonun (Picacarb 830, Pica) elek analizi yapılmış ve deneylerde 200 meshlik kısmı kullanılmıştır.

Demir talaşı, karbon çeliği talaşı ve aktif karbon reaktöre doldurulmadan önce bazı ön işlemlere tabi tutulmuştur. Demir ve karbon çeliği talaşı sırasıyla % 5’ lik NaOH çözeltisi ve % 5’ lik HCl çözeltisi ile yıkanmış, sonra distile su ile yıkanarak süzölmüş ve etüvde 105 °C’ de kurutulmuştur. Aktif karbon da distile su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

Mikroelektroliz deney düzeneği cam reaktör, boya çözeltisinin pompalanması için kullanılan peristaltik pompa ve hava pompasından oluşmaktadır (Şekil 1). Cam kolonun alt kısmı besleme çözeltisi seviyesine kadar cam Raschig halkaları ile doldurulduktan sonra üzerine granül aktif karbonla (C) hacim oranı 1:1 olacak şekilde demir (Fe) veya karbon çeliği (KÇ) talaşı karışımı yerleştirilmiştir. Bu deneylerde mikroelektroliz ile boyar maddenin giderimi incelendiğinden deneyler sırasında boyanın adsorpsiyon ile giderimini en aza indirmek için reaktöre doldurulacak aktif karbon 200 mg/L’ lik RB5 çözeltisi ile 24 saat süresince 25 °C’ ye ayarlanan çalkalayıcı su banyosunda doyurulmuştur. Literatürdeki pekçok mikroelektroliz çalışması da bu şekilde yapılmıştır (Zhou et al., 2013; Yang et al., 2012; Wu et al., 2011). Boya ile doyurma işlemi yalnızca bir kez yapılmış olup diğer deneylerde herhangi bir rejenerasyon yapılmaksızın aynı aktif karbon kullanılmıştır.



Şekil 1. Mikroelektroliz deney düzeneği

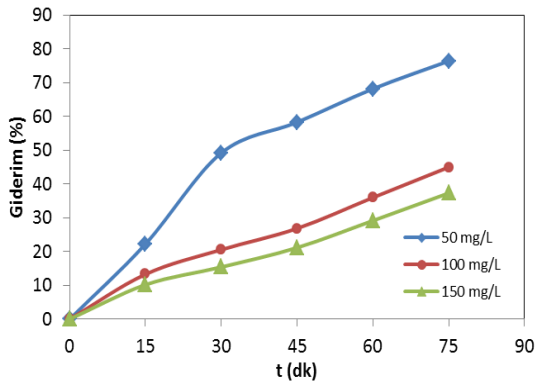
Dolgu malzemeleri yerleştirildikten sonra cam reaktörün alabileceği sıvı hacmi 63 mL olarak ölçülmüştür. Deneylerde reaktörden 250 mL RB5 çözeltisi dolaştırılmıştır. Öncelikle istenen derişimde, pH ve iletkenlik değerinde hazırlanan çözelti besleme kabına konulmuştur. Bir akvaryum pompası aracılığıyla reaktörün alt kısmından hava gönderildikten sonra peristaltik pompa ile reaktöre çözelti beslenmiştir. ME reaktörüne alttan verilen çözelti üstteki çıkış borusundan besleme kabına geri döndürülmüştür. Her 15 dakikada bir besleme kabından 4 mL örnek alınmıştır. Demir hidroksitlerin çökmesi için yaklaşık 1 saat beletildikten sonra 597 nm dalga boyunda UV spektrofotometrede çözeltide kalan RB5 analiz edilmiştir.

(Fe/C) ve (KÇ/C) dolgu malzemeleri ile yapılan ME deneylerinde; boya derişiminin (50-150 mg/L), çözelti pompalama hızının (30-90 rpm), çözelti pH değerinin (2-4), çözelti iletkenlik değerinin (3-9 mS/cm) ve (Fe/C) dolgu ile sıcaklığın (25-35 °C) boya giderim yüzdesine olan etkileri incelenmiştir.

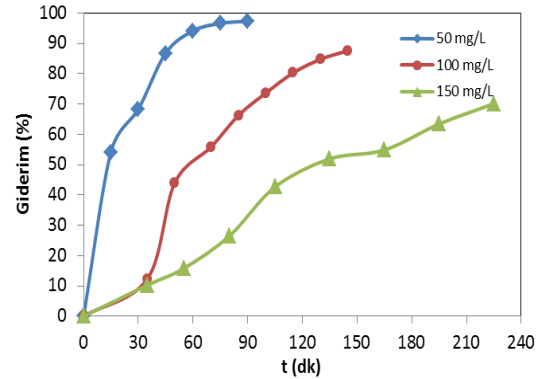
### 3. BULGULAR

ME deneylerinde dolgu maddesi olarak demir talaşı/karbon (Fe/C) ve karbon çeliği talaşı/karbon (KÇ/C) kullanılmış ve boya giderim yüzdesi üzerinde bazı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Şekil 2 ve 3' te RB5 derişiminin boya giderimine olan etkisi verilmiştir. Her iki dolgu malzemesi için boya derişimi arttıkça giderim yüzdesinin azaldığı görülmektedir.

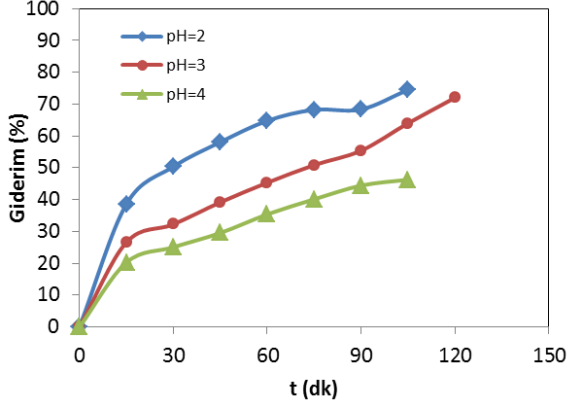


Şekil 2. Farklı RB5 derişimleri için zamanla giderimin değışimi (Besleme Hızı: 60 dev/dk, pH: 3, İletkenlik: 3mS/cm, Reaktör dolgusu: KÇ/C)

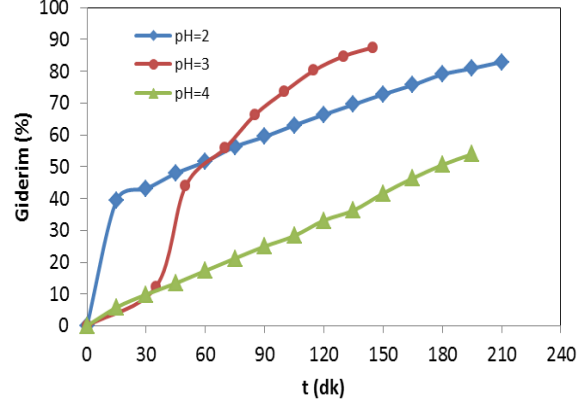


Şekil 3. Farklı RB5 derişimleri için zamanla giderimin değışimi (Besleme Hızı: 60 dev/dk, pH: 3, İletkenlik: 3mS/cm, Reaktör dolgusu: Fe/C)

Şekil 4 ve 5’te farklı çözelti başlangıç pH değerleri için RB5 giderim yüzdesinin zamanla değişimi verilmektedir. Buna göre her iki dolgu içinde en düşük giderim pH 4 değerinde; en yüksek giderim ise Fe/C için pH’ 3 te elde edilirken KÇ/C için pH 2 değerlerinde elde edilmiştir.

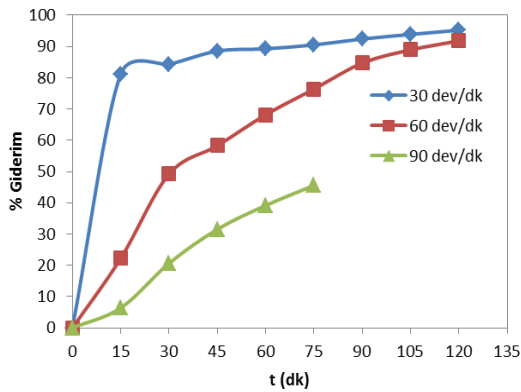


Şekil 4. Farklı pH değerleri için zamanla giderimin değişimi (RB5 derişimi: 50 mg/L, Besleme Hızı: 60 dev/dk, İletkenlik: 3mS/cm, Reaktör dolgusu: KÇ/C).

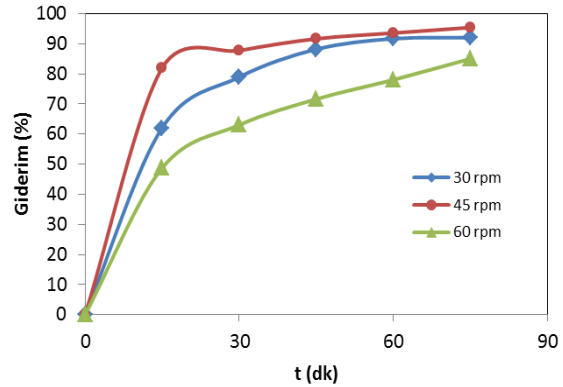


Şekil 5. Farklı pH değerleri için zamanla giderimin değişimi (RB5 derişimi: 100 mg/L, Pompa Hızı: 60 dev/dk, İletkenlik: 3mS/cm, Reaktör dolgusu: Fe/C)

Çözelti pompalama hızının etkisinin incelendiği deney sonuçları Şekil 6 ve 7’ de verilmiştir. KÇ/C dolgu için ilk 60 dakikada pompalama hızındaki artış ile giderim yüzdesinin önemli miktarda azaldığı görülmektedir. Ancak 120. dakikada 30 ve 60 dev/dk için giderim yüzdelerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Benzer durum Fe/C dolgu için 45. dakikadan sonra görülmektedir.

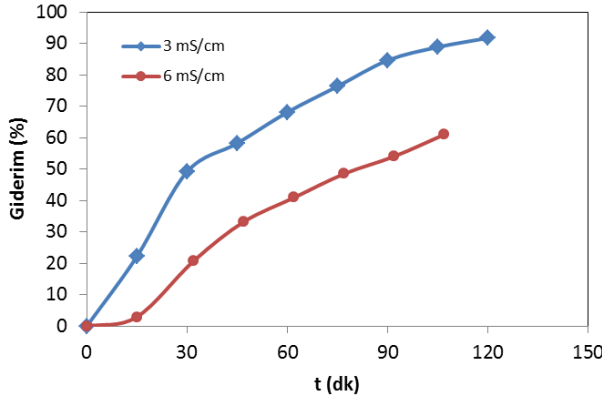


Şekil 6. Farklı besleme hızları için zamanla giderimin değişimi (RB5 derişimi: 50 mg/L, pH: 3, İletkenlik: 3 mS/cm, Reaktör dolgusu: KÇ/C )

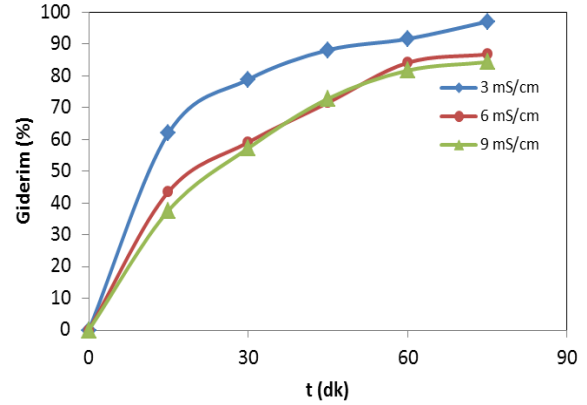


Şekil 7. Farklı besleme hızları için zamanla giderimin değişimi (RB5 derişimi: 50 mg/L, pH: 3, İletkenlik: 3 mS/cm, Reaktör dolgusu: Fe/C )

Çözelti iletkenliğinin incelendiği deneylerde KÇ/C dolgu için 3 ve 6 mS/cm; Fe/C dolgu için 3, 6 ve 9 mS/cm değerlerinde çalışılmıştır. Fe/C dolgu için çözelti iletkenliğinin boya giderimi üzerinde daha az etkili olduğu görülmekle birlikte en yüksek giderim her iki dolgu için de 3 mS/cm iletkenlik değerinde elde edilmiştir (Şekil 8 ve 9).

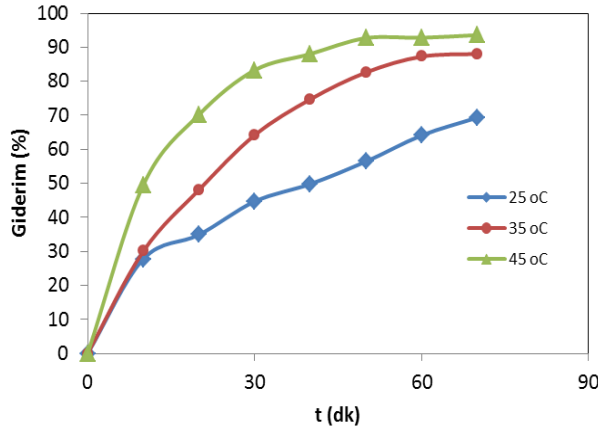


Şekil 8. Farklı elektriksel iletkenlik değerleri için zamanla giderimin değerisi (RB5 derişimi: 50 mg/L, Besleme Hızı: 60 dev/dk, pH: 3, Reaktör dolgusu: KÇ/C)



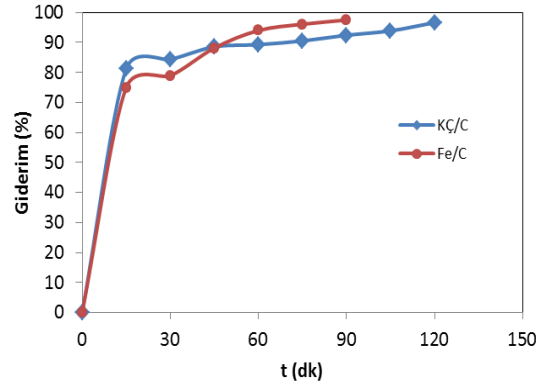
Şekil 9. Farklı elektriksel iletkenlik değerleri için zamanla giderimin değerisi (RB5 derişimi: 50 mg/L, Besleme Hızı: 30 dev/dk, pH: 3, Reaktör dolgusu: Fe/C)

Yapılan deneylerden görüldüğü gibi Fe/C dolgu ile elde edilen boya giderimi değerleri KÇ/C ile elde edilenlerden daha yüksektir. Bu nedenle Fe/C dolgu için ayrıca sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla reaktörün dışındaki ceketten 25, 35 ve 45 °C' de su geçirilmiştir. Sıcaklık artışının giderim yüzdesini artırdığı görülmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. Farklı sıcaklık değerleri için zamanla giderimin değerisi (RB5 derişimi: 50 mg/L, Besleme Hızı: 30 dev/dk, pH: 2, İletkenlik: 3 mS/cm, Reaktör dolgusu: Fe/C)

Her iki dolgu için belirlenen en uygun koşullarda bir seri deney daha yapılmış ve deney verileri Şekil 11' de gösterilmiştir. Buna göre Fe/C dolgu ile daha kısa sürede ve daha yüksek RB5 giderimi elde edildiği görülmektedir.



Şekil 11. Farklı reaktör dolgu maddesi için zamana karşı % giderim ( $C_0=50$  mg/L, pH:3, Besleme Hızı: 30 dev/dk, İletkenlik: 3 mS/cm)

#### 4. TARTIŞMA

Mikroelektroliz ile yapılan çoğu çalışmada adsorpsiyonun giderime olan katkısını azaltmak etmek için kullanılan aktif karbon öncelikle giderimi yapılacak madde ile doyurulmuştur. Bu işlemin yapılması özellikle ME verimine etki eden değişkenleri incelerken son derece önemlidir. Bu amaçla ME reaktöründe kullanılacak olan granül aktif karbon 200 mg/L boya çözeltisi ile doyurulmuştur. Çözeltide kalan boya derişimi ölçülerek belirlenen adsorpsiyonla giderim yüzdesi yaklaşık %30 olmaktadır. Ayrıca belirli bir süre kullanıldıktan sonra aktif karbonun rejenerasyonu gerekmektedir. Reaktif boyar maddeler büyük moleküler yapıya sahip olduklarından adsorpsiyonla giderim verimleri asidik ve bazik boyar maddelere göre daha düşüktür (Tsang et al., 2007). Bu çalışmada RB5' in mikroelektroliz yöntemi ile gideriminde Fe/C ve KÇ/C dolgu için derişim, pH, iletkenlik ve akış hızının giderim yüzdesi üzerinde etkileri incelenmiştir. Ayrıca Fe/C dolgu için sıcaklık ile giderim yüzdesinin ilişkisi çalışılmıştır.

#### RB5 derişiminin giderim yüzdesi üzerinde etkisi

Her iki dolgu içinde derişim arttıkça giderim yüzdesi azalmaktadır. Bu etki karbon çeliğinin kullanıldığı durumda daha belirgindir. Deney koşulları aynı oldukça ortamda üretilen yükseltgen ve pıhtılaştırıcı madde miktarı aynı olacağından artan kirletici derişimlerinde giderim yetersiz kalacaktır. Benzer sonuçlar Ren et al. (2011) tarafından da elde edilmiştir. Bu nedenle yüksek giderim elde etmek için derişim arttıkça yatak dolgu miktarının artırılması gerekmektedir.

#### Başlangıç pH'nın giderim yüzdesi üzerinde etkisi

ME çalışmalarında verimi etkileyen en önemli değişken çözelti pH değeridir. Atıksuyun pH'ı kirleticilerin kimyasal halini ve Fe(II)/Fe(III) molar oranını etkilemektedir (Wen-wu et al., 2012). pH aynı zamanda GAC'nin yüzey yükünü modifiye ederek elektrostatik etkileşimi de etkilemektedir (Lai et al., 2013). Eşitlik 1-4' te verilen galvanik hücre tepkimelerinin elektromotor kuvveti oksijen varlığında ve asidik koşullar altında oldukça yüksektir. Hidroksil radikali son derece yüksek redoks gerilimine ( $E^0=2,8$  V) sahiptir ve bu nedenle ortam sıcaklığı ve basıncında çoğu kirletici ile tepkimeye girebilmektedir.  $\cdot\text{OH}$  radikalının üretilmesi için de asidik koşullar gereklidir. Bu durumda redoks tepkimeleri, elektrogöç, pıhtılaşma ve adsorpsiyon hızlanmaktadır. Böylece asidik koşullarda nötral ve alkali çözeltilere oranla kirleticilerin giderim ve bozunma verimleri daha yüksek olmaktadır (Li et al., 2011; Chen et al., 2013). Ayrıca  $\text{H}^+$  derişimindeki artış demirin korozyonunu hızlandırmaktadır.

Yüksek pH değerinde ise demir hidroksitlerin oluşumu artar, fazla hidroksitler elektrot yüzeyinde çöker ve yatakta tıkanmalara yol açar. Ayrıca yalıtkan olan bu tabaka  $\text{Fe}^0$  ve atıksu arasındaki elektron aktarımını engellemektedir (Cheng et al., 2007). En uygun pH değeri her iki dolgu için de 3 olarak kabul edilmiştir. Literatürdeki bazı ME çalışmalarında da en uygun pH değeri 3 olarak belirlenmiştir (Cheng et al., 2010; Huang et al., 2014). Özellikle Fe/C dolguda pH=2 koşullarında demirin korozyonu hızlanmakta ve oluşan gereğinden fazla demir hidroksit yatakta tıkanmalara yol açmaktadır. Ayrıca artırılmış olan çözeltide de fazlaca demir hidroksit kalması problem olmaktadır.

### **Çözelti iletkenliğinin etkisi**

DeneYlerde çözelti iletkenliğini ayarlamak için sodyum sülfat kullanılmıştır. KÇ/C dolgu için 3 ve 6 mS; Fe/C dolgu için 3, 6 ve 9 mS/cm değerlerinde deneyler yapılmıştır. Her iki dolgu için de 3 mS/cm değerinin yeterli olduğu görölmektedir. Yüksek iletkenlik elektron akışını hızlandırmakta ancak giderim üzerinde çok fazla etkili olmamaktadır. Bunun dışında yüksek iletkenlik sağlamak için daha fazla kimyasal kullanımı gerekeceğinden ekonomik açıdan da tercih edilmeyecektir.

### **Akış hızının etkisi**

Akış hızının RB5 giderim yüzdesi üzerine etkisinin incelendiğı deneylerde KÇ/C dolgu için 30, 60 ve 90 dev/dk; Fe/C dolgu için 30, 45 ve 60 dev/dk pompalama hızlarında çalışılmıştır. Pompalama hızındaki artış çözeltinin dolaşım hızını artırmakta ve reaktörde kalış süresini azaltmaktadır. Bu nedenle en yüksek giderim 30 dev/dk pompalama hızında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar literatürde de görölmektedir (Chen et al., 2013).

### **Sıcaklığın etkisi**

Sıcaklığın etkisi giderim yüzdesinin daha yüksek olduğu Fe/C dolgu için çalışılmıştır. Bu deneylerde reaktörün dışındaki ceketten 25, 35 ve 45 °C' de su geçirilmiştir. Sıcaklığın artışı iyonların hareketini ve böylece tepkimeleri hızlandırmaktadır. Bu etki Zhou ve arkadaşları (2014) tarafından da gözlenmiştir. Bu nedenle ME işleminin büyük ölçekli uygulamalarında çözeltinin ön ısıtılması oldukça yararlı olacaktır.

### **Dolgu türünün etkisi**

Karbon çeliğı yaklaşık %0,26-0,34 aralığında karbon içermektedir. Bu nedenle makroskopik galvanik hücrelere ek olarak mikroskobik hücrelerde oluşmaktadır. Ancak mikroskopik galvanik hücrelerin giderime katkısı oldukça azdır. KÇ/C dolgu ile de eşitlik 1-4' te verilen tepkimeler gerçekleşmektedir. Fe/C dolguda ise korozyon hızı çok daha fazladır. Bu nedenle Fe/C dolgu ile daha yüksek giderime daha kısa sürede ulaşılabilir. Ancak uzun süreli kullanımda Fe/C dolguda artan demir korozyonu nedeniyle görülen tıkanma KÇ/C dolguda oluşmamaktadır. Fe/C dolgu ile elde edilen giderim yüzdesi daha yüksek olmakla birlikte uzun süreli kullanımda Fe partiküller üzerinde demir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu tabaka demirin katalitik etkinliğini düşürdüğü gibi elektriksel olarak yalıtkan olması nedeniyle galvanik hücre sayısını azaltmaktadır. ME reaktörünü uzun süreli yüksek verimle kullanabilmek için yatak zaman zaman seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanabilmektedir (Lai et al., 2013). Ancak bu olayda kimyasal madde kullanımına yol açtığından karbon çeliğı büyük ölçekli mikroeletroliz uygulamaları için en uygun dolgu malzemesi seçeneğı olacaktır.

## **5. SONUÇ**

Bu çalışmada metal endüstrilerinde atık malzeme olarak açığa çıkan demir talaşı ve karbon çeliğı talaşı kullanılarak, belirlenen optimum koşullarda mikroeletroliz yöntemi ile (Fe/C) dolgu ile %97,5 ; (KÇ/C) dolgu ile %96,6 reaktif black 5 giderimi gerçekleştirilmiştir. ME işleminin maliyetini esas olarak demir veya karbon çeliğinin maliyeti belirler. Bu malzemelerde metal işleme artıklarından temin edildiğı için oldukça ucuz gelmektedir. Diğer dolgu malzemesi olan aktif karbon ise rejenere edilmeksizin uzun süre kullanılabilir. Mikroeletrolizde elektrik enerjisi çözelti ve hava pompalanması için harcanır. Bu nedenle elektrik akımının doğrudan işlem aracı olarak kullanıldığı elektrokimyasal süreçlere göre daha ekonomiktir.

Sonuç olarak mikroeletroliz yöntemi ile elektrik akımı uygulanmadan ve atık malzemelerle yüksek verimle reaktif boyaların giderilebileceğı görölmüştür. Ancak ME yönteminin tek başına yeterli olabilmesi için seyreltik atıksular ile çalışılması uygundur. Daha derişik atıksular için ME yönteminin yanında biyolojik arıtım gibi yöntemler kullanılabilir.



Verimi artırmak için dolgu miktarının etkisi incelenebilir. Büyük ölçekte uygulamalarda tek geçişte yeterli giderim sağlayabilecek miktarda dolgu malzemesi kullanmak gerekecektir. Ayrıca etkili havalandırma için uygun hava dağıtıcılar kullanılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Chen Z., Sun X., Liu Z., Huang X. and Jia R. (2013). A Novel Application of Micro Electrolysis-Fenton Process on High-strength Acidic Dye Wastewater, *Nature Environment and Pollution Technology* 12( 2) 255-260.
- Cheng, H., Xu, W., Liu, J., Wang, H., He, Y. and Chen, G. (2007). Pretreatment of Wastewater from Triazine Manufacturing by Coagulation, Electrolysis, and Internal Microelectrolysis, *Journal Hazardous Materials* 146, 385–392.
- Cheng, L., Bi X. and Liu, C. (2010). Pretreatment of Straw Pulp and Papermaking Middle Stage Wastewater by Iron-carbon Microelectrolysis, *IEEE*.
- Fan, L., Ni, J., Wu, Y. and Zhang, Y., (2009). Treatment of Bromoamine Acid Wastewater using Combined Process of Micro-Electrolysis and Biological Aerobic Filter, *Journal Hazardous Materials*, 162, 1204-1210.
- Guo, X., Cai, Y. Wei, Z. H., Hou Yang, X. and Wang, Z. (2013). Treatment of Di Azo Dye C.I. Reactive Black 5 in Aqueous Solution by Combined Process of Interior Micro Electrolysis and Ozonation, *Water Science & Technology*, 67 1880-1885.
- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en&region=TR>
- Huang, D., Yue, Q., Fu, K., Zhang, B., Gao, B., Li, Q. and Wang, Y. (2014). Application for Acrylonitrile Wastewater Treatment by New Micro-electrolysis Ceramic Fillers, *Desalination and Water Treatment*, 1-9.
- Kuşvuran E., Irmak S., Yavuz H.I., Samil A. and Erbatur O. (2005). Comparison of the Treatment Methods Efficiency for Decolorization and Mineralization of Reactive Black 5 azo dye, *J. Hazard. Mater.*, 119, 109-116.
- Lai, B., Zhou, Y., Yang, P., Yang, J. and Wang, J. (2013). Degradation of 3,3-iminobis-Propanenitrile in Aqueous Solution by Fe<sup>0</sup>/GAC Micro-electrolysis System, *Chemosphere*, 90 1470-1477.
- Lan, S., Ju, F. and Wu, X. (2012). Treatment of Wastewater Containing EDTA-Cu(II) using the Combined Process of Interior Microelectrolysis and Fenton Oxidation-coagulation, *Separation and Purification Technology*, 89, 117–124.
- Li, M., Zou, D., Zou, H. and Fan D. (2011) Degradation of Nitrobenzene in Simulated Wastewater by Iron-Carbon Micro-electrolysis Packing, *Environmental Technology*, 33 (15-16) 1761-6.
- Pazos, M., Sanroman, A.M. and Rivera M. (2011). Development of an Electrochemical Cell for the Removal of Reactive Black 5, *Desalination*, 274, 39-43.
- Qin, G. and Gong, D. (2014). Pretreatment of Petroleum Refinery Wastewater by Microwave-Enhanced Fe<sup>0</sup>/GAC Micro-electrolysis, *Desalination and Water Treatment*, 52, 2512–2518.

- Qin, L., Zhang, G., Meng, Q., Xu, L. and Lv, B. (2012). Enhanced MBR by Internal Micro-electrolysis for Degradation of Anthraquinone Dye Wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 210, 575–584.
- Ren, Y., Wu, Z., Ondruschka, B., Braeutigam, P., Franke, M., Nehring, H. and Hampel, U. (2011) Oxidation of Phenol by Microbubble-Assisted Microelectrolysis, *Chemical Engineering Technology*, 34, 5, 699–706.
- Şengil A. and Özacar M. (2009). The Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in Aqueous Solution by Electrocoagulation using Sacrificial Iron Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1369–1376.
- Tsang, D. C. W., Hu, J., Liu, M. Y., Zhang, W., Lai, K. C. K. and Lo, I. M. C. (2007) Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets: Adsorption of Three Classes of Dyes, *Water, Air, and Soil Pollution*, 184 (1-4) 141-155.
- Wen-wu, L., Xue-yan, T., Xiu-ping, W., Feng-qun, W. and Wen, L. (2012), Pretreatment of Coking Wastewater by Acid Out, Micro-electrolysis Process with in Situ Electrochemical Peroxidation Reaction, *Chemical Engineering Journal*, 200, 720–728.
- Wu, Q., Hua, T. and Zhou, Q. (2011). Treatment and Remediation of a Wastewater Lagoon using Microelectrolysis and Modified DAT/IAT Methods, *Journal of Environmental Sciences*, 23(3) 388–395.
- Yang, H., Xue, J.-jun, Wang, L., Wang, Z.-wei, Ling, S.-sheng, Kong, L.-guo and Chen, Y.-lan. (2012). Research on the Treatment of Phosphoric Wastewater by Ultrasound-assisted Microelectrolysis Method, *Environmental Technology*, 33 (2) 221–227.
- Yang, X. (2009), Interior Micro Electrolysis Oxidation of Polyester Wastewater and its Treatment Technology, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 480–485.
- Yang, X., Xue, Y. and Wang, W. (2009) Mechanism, Kinetics and Application Studies on Enhanced Activated sludge by Interior Microelectrolysis, *Bioresource Technology*, 100, 649–653.
- Yavuz Y. and Shahbazi R. (2012) Anodic Oxidation of Reactive Black 5 Dye using Boron Doped Diamond Anodes in a Bipolar Trickle Tower Reactor, *Separation and Purification Technology* 85 130–136.
- Ying, D., Peng J., Xu X., Li K., Wang Y. and Ji, J. (2012). Treatment of Mature Landfill Leachate by Internal Micro-electrolysis Integrated with Coagulation: A Comparative Study on a Novel Sequencing Batch Reactor Based on Zero Valent Iron, *Journal Hazardous Materials* 229, 426-433.
- Zhou, J., Gao, J., Liu, Y., Xiao, S., Zhang, R. and Zhang, Z. (2013). Contaminant Removal Performances on Domestic Sewage using Modified Anoxic/Anaerobic/Oxic Process and Micro-electrolysis, *Environmental Technology*, 34 (19) 2773–2779.
- Zhou, Z., Qiao, W., Lin, Y., Shen, X., Hu, D., Zhang, J., Jiang, L.M. and Wang, L. (2014). Phosphonate Removal from Discharged Circulating Cooling Water using Iron-Carbon Micro-Electrolysis, *Water Science Technology* 70(3), 524-532.