T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ATIKSULARIN BİPOLAR MEMBRAN ELEKTRODİYALİZ PROSESİ İLE ARITILMASI VE GERİ KULLANIM ALTERNATİFLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Burak YÜZER

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma 26.10.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Nilgün BALKAYA
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Yaşar AVŞAR
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa
İnşaat Fakültesi

Prof. Dr. İbrahim DİNÇER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Kamel-eddine Bouhidel
Hadj Lakhdar Batna1 Üniversitesi
Madde Bilimi Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 45604 numaralı projesi ile desteklenmiştir.
Bu tez, TÜBİTAK 2211-C numaralı YURTİÇİ ÖNCELİKLİ ALANLAR DOKTORA BURS PROGRAMI projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi'nde akademik çalışmalarıma başladığım zamandan itibaren beraber çalıştığım ve bu seviyelere gelmemde katkısı çok büyük olan, doktora tezim süresince yaptığı rehberlik ve gösterdiği yol için Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Kanada'da bulunduğum süre içerisinde maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgilerini benimle paylaşan, her türlü imkanı kullanmamda yardımcı olan ve doktora tezimin tamamlanmasında katkıları ile itici güç olan, yaptığı çalışmalar ve yetiştirdiği öğrenciler ile akademiye yön veren ve alanının en iyisi Prof. Dr. İbrahim DİNÇER'e ayrıca şükranlarımı iletirim.

Tez izleme komitesinde yer alan, desteklerini her zaman gösteren değerli Hocalarım Prof. Dr. Nilgün BALKAYA ve Prof. Dr. Yaşar AVŞAR'a teşekkür ederim.

Akademik hayata başladığımdan beri yanımda olan her türlü sıkıntı ve sevinci beraber yaşadığımız, akademik ikizim Dr. İberia AYDIN'a doktora tezim süresinde vermiş olduğu destek ve yardımşlarından ötürü teşekkür ederim.

Her türlü sıkıntımızda yanına gittiğimiz, yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, doktora tezim süresince bana büyük katkıları olan Doç. Dr. Serdar AYDIN'a ayrıca teşekkür ederim.

Kanada'da olduğum sürede kardeş gibi olduğumuz, aynı yemeği paylaştığımız, ekip arkadaşlarım, yapmış olduğu çalışmalar ile kendilerini kanıtlamış Dr. Ghassan CHEHADE ve Dr. Murat DEMİR'e ayrıca teşekkür ederim.

Kanada'ya geldiğimiz günden beri yanımızda olan, her türlü desteği bize veren, bir sene boyunca her zaman yanımızda olan Doç. Dr. M. Bilgehan ERDEM ve eşi Dr. Zekiye SÖNMEZ ERDEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul Üniversitesinde her zaman desteklerini gösteren Prof. Dr. H. Kurutuluş ÖZCAN, Doç. Dr. Atakan ÖNGEN ve Doç. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir. Bilimin ve bilim insanlarına yönelik desteğin çok önemli olduğu bir dönemde desteklerini esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Son olarak beni bu günlere getiren aileme Nurdagül ve Turan YÜZER'e, her zaman yanımda olan kardeşim Başak YÜZER'e, çalışmalarım sırasında tüm sıkıntılarımı paylaşan dert ortağım, sevgili eşim Meltem YÜZER'e, oğlum Aras'a ve ailemize uğuru ile yeni katılan, küçük oğlum Meriç'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ekim 2018 Burak YÜZER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xx**
SUMMARY ..... **xxii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAM 3
1.1.1. Amaç 3
1.1.2. Kapsam 4
2. GENEL KISIMLAR **6**
2.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ TANITIM 6
2.1.1. Tekstil Proseslerinde Su Kalitesinin Önemi 6
2.1.2. Tekstil Terbiye Prosesleri 8
2.2. TEKSTİL ATIKSULARI ÖZELLİĞİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ 10
2.2.1. Tekstil Atıksuyu Arıtma Yöntemleri 13
2.2.2. Tekstil Atıksuyu Renk Giderimi Yöntemleri 14
2.2.3. Tekstil Atıksularının Membran Arıtma Sistemleri ile Arıtılması 17
2.2.3.1. Membran Konsantre Atıksularının Arıtılması 20
2.2.4. Tekstil Endüstrisinde İleri Arıtma Maliyetlerinin Değerlendirilmesi 22
2.3. ELEKTROMEMBRAN ARITMA YÖNTEMLERİ 22
2.3.1. İyon Değiştirici Membranlar 23
2.3.1.1. İyonların Membran ve Sıvı İçerisinde İletimi 23
2.3.1.3. İyon Değiştirici Membran ve Elektrolit Solüsyonu İçerisinde Kütle Taşınımı 25
2.3.1.4. İyon Taşınımında Akıc ve İtici Güç 25
2.3.1.5. Elektrik Akım ve İyon Akısı 26
2.3.1.6. Taşıma Sayısı ve Membran Permselektivitesi 27
2.3.1.7. Membran Ko-iyon Permselektivitesi 28

2.3.2. Elektrodiyaliz Prosesi 28
2.3.2.1. Elektrodiyaliz Prosesi Mekanizması 30
2.3.2.2. Elektrodiyaliz Prosesi İşletme Parametreleri 31
2.3.2.3. Elektrodiyaliz Prosesinin Bileşenleri 33
2.3.2.4. Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji Gereksinimi 34
2.3.2.5. Elektrodiyaliz Prosesinde Su Geçişi 36
2.3.2.6. Elektrodiyaliz Prosesi Tasarımı 36
2.3.2.8. İyon Değiştirici Membranların Kirlenmesi ve Tıkanması 38
2.3.3. Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi 38
2.3.3.1. Bipolar Membranın Suyu İyonlarına Ayrıştırma Prensibi 40
2.3.3.2. Bipolar Membranlarda Kütle Taşınımı 41
2.3.3.3. Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji Tüketimi 42
2.3.3.4. Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Akım Kullanımı 44
2.3.3.5. Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Tasarımı 45
2.3.3.7. Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesinin Kullanım Alanları 47
2.3.4. Elektrodiyaliz ve Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Çalışmaları 47
2.4. İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLAR İLE HİDROJEN ÜRETİMİ 51
2.4.1. Hidrojen Gazı Önemi ve Üretim Yöntemleri 53
2.4.2. Elektroliz Prosesi ile Hidrojen Üretimi 53
2.4.2.1. Elektriksel Dirençler 56
2.4.2.2. Taşıma Kaynaklı Dirençler 56
2.4.2.3. Elektrokimyasal Reaksiyon Dirençleri 56
2.4.3. Alkali Elektroliz Prosesi 57
2.4.4. Proton Değiştirici Membran Elektroliz Prosesi 57
2.4.5. Su Elektroliz Prosesinin Termodinamik Değerlendirilmesi 58
2.4.5.1. Su Elektroliz Prosesinin Standart Potansiyeli 58
2.4.5.2. Su Elektroliz Prosesinin Standart Gibbs Sertbest Enerji, Entalpi ve Entropisi 59
2.4.5.3. Su Elektroliz Hücresi Verimi 61
3. MALZEME VE YÖNTEM 64
3.1. TEKSTİL ATIKSUYU ÖN ARITMA PROSESLERİ 66
3.1.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Proses ile Arıtılması 68
3.1.2. Tekstil Atıksularının Ozon ile Oksidasyonu 69
3.1.3. Tekstil Atıksularında Renk Giderici Kimyasal ile Çöktürme 69
3.1.4. Tekstil Atıksularında Anyon Değiştirici Reçine ile Renk Giderimi 70

3.2. BPMED PROSESİ SİSTEM ÖZELLİKLERİ VE ÇALIŞMA KOŞULLARI.....71
3.2.1. Elektrodiyaliz Sistemi Termodinamik Analizi.....77
3.3. ELEKTROLİZ REAKTÖRÜ VE KULLANILAN EKİPLMANLAR.....82
3.4. İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLI ELEKTROLİZ PROSESLERİ.....85
3.4.1. Elektroliz Sistemi Enerji ve Ekserji Analizi.....88
3.5. ENTEGRE ATIKSU ARITMA VE HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİ.....89
3.5.1. Entegre Hidrojen Üretim ve Atıksu Arıtma Sistemi 1.....89
3.5.2. Entegre Hidrojen Üretim ve Atıksu Arıtma Sistemi 2.....90
4. BULGULAR.....93
4.1. TEKSTİL ATIKSUYU ÖN ARITMA YÖNTEMLERİNİN PERFORMANSI.....93
4.1.1. Biyolojik Arıtma Yöntemi ile Tekstil Atıksularının Arıtılması.....93
4.1.2. Ozon ile Oksidasyon Yöntemi ile Renk Giderimi.....98
4.1.3. Kimyasal Renk Giderici ile Çöktürme Yöntemi.....100
4.1.3.1. Polykuat 3200 ile Renk Giderimi.....100
4.1.3.2. Hidrodec 5D ile Renk Giderimi.....101
4.1.4. Anyonik İyon Değiştirici Reçine ile Renk Giderimi.....103
4.2. ÖN ARITMA SONRASI BPMED PROSESİ İŞLETİM PERFORMANSI.....105
4.2.1. Biyolojik Arıtma Sonrası BPMED Prosesi İşletimi.....105
Asit ve Baz Üretimi.....108
Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu.....110
4.2.2. Ozon ile Oksidasyon Sonrası BPMED Prosesi İşletimi.....110
Asit ve Baz Üretimi.....112
Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu.....114
4.2.3. Kimyasal Renk Giderici ile Çöktürme Sonrası BPMED Prosesi İşletimi.....115
Asit ve Baz Üretimi.....117
Enerji Türekimi ve Akım Yoğunluğu.....119
4.2.4. Anyonik İyon Değiştirici Reçine Sonrası BPMED Prosesi İşletimi.....120
Asit ve Baz Üretimi.....122
Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu.....123
4.2.5. Uygulanan Potansiyel Farkın BPMED Prosesi Üzerine Etkisi.....124
Asit ve Baz Üretimi.....127
Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu.....128
4.3. ÖN ARITMA PROSESLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....129
Asit ve Baz Üretimi.....131

Enerj Tüketimi ve Akım Yoğunluğu *131*
4.4. BPMED PROSESİ ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ 132
4.5. BPMED PROSESİ TOKSİSİTE ANALİZİ 135
4.5.1. Biyolojik Arıtma Sonrası 135
4.5.2. Ozon ile Oksidasyon Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları 136
4.5.3. Polykuat 3200 ile Çöktürme Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları 137
4.5.4. Anyonik İD Reçine Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları 137
4.5.5. Hidrodec 5D ile Çöktürme Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları 138
4.6. ATIKSU SERTLİK DEĞERİNİN BPMED PROSESİ ÜZERİNE ETKİSİ 139
Asit ve Baz Üretimi *141*
Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu *142*
4.7. İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLI ELEKTROLİZ PROSESİ SONUÇLARI 143
4.7.1. Nyquist ve Bode Grafikleri 144
4.7.2. Elektroliz Reaktörü ile Hidrojen Üretim Performansı 146
4.7.2.1. Anot ve Katot Arası Mesafe Uzun Olduğu Çalışmada Elde Edilen Sonuçlar *147*
Hidrojen Gazı Üretim Hızı ve Hacmi *148*
Enerji ve Ekserji Analizi *151*
4.7.2.2. Anot ve Katot Arası Mesafe Kısa Olduğunda Elde Edilen Sonuçlar *152*
Hidrojen Gazı Üretim Hızı ve Hacmi *154*
Enerji ve Ekserji Analizi *155*
4.7.3. Hidrojen Gazı Üretiminin Ekonomik Değerlendirilmesi 157
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 158
5.1. SONUÇLAR 158
5.2. ÖNERİLER 162
KAYNAKLAR 164
ÖZGEÇMİŞ 174

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Dünyada 2025 yılı itibari ile yaşanması öngörülen küresel su kıtlığı haritası 1

Şekil 2.1 Örnek bir tekstil fabrikası üretim işlemlerine göre su tüketim oranları. 11

Şekil 2.2 Aktif karbon adsorpsiyon kolonları.....15

Şekil 2.3 Ozon ile oksidasyon prosesi (a) ozon jeneratörü, (b) ozon temas tankı.....16

Şekil 2.4 Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının şematik gösterimi. 17

Şekil 2.5 Membran prosesleri gözenek çapları ve tutabildiği maddeler.....18

Şekil 2.6 Tekstil atıksuyu pilot arıtma sistemi (a) ultrafiltrasyon ünitesi, (b) nanofiltrasyon ünitesi. 19

Şekil 2.7 Elektrodiyaliz sistemi iyon transferleri 29

Şekil 2.8 Elektrodiyaliz sisteminin işleyiş prensibi ve iyonların membranlar üzerinden taşınması. 31

Şekil 2.9 Elektrodiyaliz prosesi hücre çiftine uygulanan dirençlerin şemtaik gösterimi. 32

Şekil 2.10 İyon değiştirici membranın akım–gerilim karakteristiği.....33

Şekil 2.11 Bipolar membran elektrodiyaliz prosesi iyon hareketleri ve elde edilen ürünlerin gösterimi. 39

Şekil 2.12 Bipolar membran elektrodiyaliz prosesi iyon geçişleri ile tuzlu solüsyonların arıtılması, asit ve baz oluşmu şematik gösterimi.....40

Şekil 2.13 Su elektroliz prosesinin şematik gösterimi.....55

Şekil 2.14 Elektroliz prosesi hidrojen üretimi için sıcaklık-hücre potansiyeli.....61

Şekil 3.1 Tez deneysel çalışma akım diyagramı.....65

Şekil 3.2 Tekstil atıksuyu ön arıtma ve BPMED arıtma sistemi alternatifleri. 67

Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli aerobik biyolojik arıtma sistemi.....68

Şekil 3.4 Ozon jeneratörü. 69

Şekil 3.5 Atıksu renk giderimi çalışmalarında kullanılan iyon değiştirici reçine kolonu 71

Şekil 3.6 Bipolar membran elektrodiyaliz sistemi hücresi şematik gösterimi. 72

Şekil 3.7 ED hücresi genel görünüm 73

Şekil 3.8 ED sistemi güç kaynağı ve pompa sistemi 73

Şekil 3.9 BPMED sistemi genel görüntüleri; (a) pompa işletim sistemi ve solüsyon saklama kapları, (b) elektrodiyaliz reaktörü ve DC akım kaynağı. 74

Şekil 3.10 Elektrodiyaliz reaktörü bölümlerinin tanıtımı. 74

Şekil 3.11 BPMED kesikli sistem akım şeması genel görünümü 76

Şekil 3.12 Laboratuvar ölçekli BPMED prosesi akış diagramı 79

Şekil 3.13 Elektroliz hücresi (a) katot, (b) anot ve (c) iyon değiştirici membranlar. 82

Şekil 3.14 Elektroliz reaktörü parçalarının şematik gösterimi. 83

Şekil 3.15 Elektroliz ara bağlantı parçaları (a) reaktörün parçalarını birleştirmek için kullanılan vidalı miller, (b) membrana destek sağlayan ve reaktör hacmini belirleyen kaçuk çerçeveler. 84

Şekil 3.16 Elektroliz sistemi ile hidrojen üretimi deney düzeneği. 85

Şekil 3.17 KDM ilaveli elektroliz sistemi ile hidrojen gazı üretim prosesi. 86

Şekil 3.18 ADM ilaveli elektroliz sistemi ile hidrojen gazı üretim prosesi. 87

Şekil 3.19 Bipolar membran elektroliz sistemi ile hidrojen gazı üretim prosesi. 87

Şekil 3.20 Entegre hidrojen üretim ve atıksu arıtma sistemi 1 akım şeması. 90

Şekil 3.21 Entegre hidrojen üretim ve atıksu arıtma sistemi 2 akım şeması. 91

Şekil 3.22 Bipolar membran ile entegre tekstil atıksuyu arıtma ve hidrojen üretim sistemi. 92

Şekil 4.1 Aerobik biyolojik reaktör atıksu giriş ve çıkış KOI değişimleri. 95

Şekil 4.2 Aerobik biyolojik reaktör atıksu giriş ve çıkış TOK değişimleri 96

Şekil 4.3 Aerobik biyolojik reaktör KOI ve TOK giderim verimleri. 96

Şekil 4.4 Aerobik biyolojik reaktör atıksu renk değeri değişimi. 97

Şekil 4.5 Aerobik biyolojik reaktör atıksudan renk giderim verimleri değişimi. 97

Şekil 4.6 Aerobik biyolojik reaktör atıksu çıkış absorbans değerleri 98

Şekil 4.7 Tekstil atıksuyu ozon ile oksidasyon sonrası absorbans ve renk değişim grafiği. 98

Şekil 4.8 Zamana bağlı üretilen ve reaksiyona giren ozon konsantrasyon grafiği. 99

Şekil 4.9 Biyolojik arıtma ve ozonlama çıkışı atıksu KOI ve TOK konsantrasyon grafiği 100

Şekil 4.10 Polykuat 3200 renk giderici kimyasal ile çöktürme sonrası atıksu absorbans değerleri. 101

Şekil 4.11 Polykuat 3200 renk giderici kimyasal ile çöktürme sonrası atıksu renk ve giderim verimleri. 101

Şekil 4.12 Hidrodec 5D marka renk giderici ile çöktürme sonrası atıksu absorbans değişimleri. 102

Şekil 4.13 Hidrodec 5D marka renk giderici ile çöktürme sonrası atıksu renk ve giderim verimleri. 102

Şekil 4.14 Hidrodec 5D marka renk giderici ile çöktürme sonrası atıksu KOI konsantrasyonu. 103

Şekil 4.15 İyon değiştirici reçine ile rengi giderilen tekstil atıksuyunun absorbans değişim grafiği. 104

Şekil 4.16 İyon değiştirici reçine sonrası atıksu KOI konsantrasyonu değişim ve giderim verimi. 105

Şekil 4.17 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi ile arıtılmış tekstil atıksuyu (a) zamana bağlı iletkenlik değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen iletkenlik giderim verimi. 106

Şekil 4.18 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi işletimi sırasında atıksu pH değişim grafiği. 107

Şekil 4.19 Biyolojik arıtma sonrası anyon ve katyon değiştirici membranların görüntüsü. 108

Şekil 4.20 Biyolojik arıtma sonrası BPMED ile arıtılmış tekstil atıksuyu asit bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen HCl üretim miktarı 108

Şekil 4.21 Biyolojik arıtma sonrası BPMED ile arıtılmış tekstil atıksuyu baz bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen NaOH üretim miktarı. 109

Şekil 4.22 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) 1 L atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı. 110

Şekil 4.23 Ozon ile arıtılan tekstil atıksuyunun BPMED prosesi ile arıtılması sırasında zamana bağlı (a) iletkenlik değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen iletkenlik giderim verimi. 111

Şekil 4.24 Ozon ile oksidasyon sonrası BPMED prosesi işletimi sırasında atıksu pH değişim grafiği. 112

Şekil 4.25 Ozon ile arıtılan tekstil atıksuyunun BPMED prosesi ile arıtılması sırasında asit bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen HCl üretim miktarı. 113

Şekil 4.26 Ozon ile arıtılan tekstil atıksuyunun BPMED prosesi ile arıtılması sırasında baz bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen NaOH üretim miktarı..... 113

Şekil 4.27 Ozon ile oksidasyon sonrası BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) 1 L atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı. 115

Şekil 4.28 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi atıksu (a) iletkenlik değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen iletkenlik giderim verimi..... 115

Şekil 4.29 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi atıksu pH değişimi. 117

Şekil 4.30 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi asit bölmesi (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen HCl üretim miktarı..... 117

Şekil 4.31 Kimyasal renk giderici ile çöktürme yöntemi sonrası BPMED prosesi baz bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen NaOH üretim miktarı..... 118

Şekil 4.32 Kimyasal renk giderici ile çöktürme yöntemi sonrası BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) 1 L atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı. 119

Şekil 4.33 İyon değiştirici reçine prosesi sonrası BPMED prosesi atıksu farklı başlangıç pH değerlerinde (a) iletkenlik değerleri ve (b) 60 dk çalışma süresinde iletkenlik giderim verimi. 120

Şekil 4.34 İyon değiştirici reçine ile renk giderimi sonrası BPMED prosesi atıksu pH değişimi. 121

Şekil 4.35 BPMED prosesi asit bölmesi (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen asit üretim miktarı. 122

Şekil 4.36 BPMED prosesi baz bölmesi (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen baz üretim miktarı 123

Şekil 4.37 İyon değiştirici reçine ile arıtım sonrasında BPMED prosesi ile farklı atıksu başlangıç pH değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu grafiği. 123

Şekil 4.38 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması iletkenlik değişimi üzerine etkisi 125

Şekil 4.39 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması pH değişimi üzerine etkisi 126

Şekil 4.40 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması (a) asit bölmesi pH değişimi üzerine etkisi (b) asit üretim miktarı. 127

Şekil 4.41 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması (a) baz bölmesi pH değişimi üzerine etkisi (b) baz üretim miktarı. 128

Şekil 4.42 BPMED çalışması farklı voltajlarda (a) akım yoğunluğu değişimi (b) enerji sarfiyatı. 129

Şekil 4.43 Tekstil atıksuyu ön arıtma yöntemlerinin BPMED prosesine etkilerinin karşılaştırılması (a) atıksu iletkenlik değişim grafiği, (b) iletkenlik giderim hızı. 130

Şekil 4.44 Tekstil atıksuyu ön arıtma yöntemleri sonrası BPMED prosesi atıksu iletkenlik değişimi 130

Şekil 4.45 Ön arıtma prosesleri sonrasında çalıştırılan BMED prosesinde üretilen asit ve baz solüsyonları molarite grafiği. 131

Şekil 4.46 Ön arıtma prosesleri sonrasında çalıştırılan BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu ve (b) enerji tükemi grafiği. 132

Şekil 4.47 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi (a) enerji, (b) ekserji verimi. 133

Şekil 4.48 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi (a) enerji, (b) ekserji verimi. 133

Şekil 4.49 Ozon ile oksidasyon sonrası BPMED prosesi (a) enerji, (b) ekserji verimi. 134

Şekil 4.50 Anyon değiştirici reçine sonrası BPMED prosesi (a) enerji verimi, (b) ekserji verimi. 135

Şekil 4.51 BPMED prosesi atıksu iletkenlik değişimi üzerine sertlik etkisi. 140

Şekil 4.52 BPMED prosesi atıksu iletkenlik değişimi üzerine sertlik etkisi. 141

Şekil 4.53 Atıksu sertlik değerinin BPMED prosesi asit bölmesi üzerine etkisi (a) pH değişimi ve (b) asit üretim miktarı. 141

Şekil 4.54 Atıksu sertlik değerinin BPMED prosesi baz bölmesi üzerine etkisi (a) pH değişimi ve (b) baz üretim miktarı. 142

Şekil 4.55 Atıksu sertlik değerinin BPMED prosesine etkisi (a) akım yoğunluğu, (b) enerji sarfiyatı. 143

Şekil 4.56 İyon değiştirici membranlar için elektrokimyasal impedans Nyquist grafiği (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4) 144

Şekil 4.57 İyon değiştirici membranlar için kronoamperometri grafiği (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4) 145

Şekil 4.58 Bipolar membran için Bode diyagramı (a) BPM, (b) KDM ve (c) ADM (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4) 146

Şekil 4.59 Elektroliz reaktörü açık devre potansiyel grafikleri (a) KDM, (b) ADM, (c) BPM (anot- katot arası mesafe: 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4) 147

Şekil 4.60 Dönüşümlü voltametri grafiği (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolyte: 1 M NaOH, catholyte: 1 M H_2SO_4) 148

Şekil 4.61 Potantiostatik mod ile hidrojen gazı üretimi akım yoğunluğu değişimi (anot-katot arası: 2.2 cm voltaj: BPM için 3.7 V, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).....149

Şekil 4.62 Potantiostatik mod ile BPM hidrojen gazı üretimi akım yoğunluğu değişimi (anot-katot voltaj: 3.7 V BPM için, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).....149

Şekil 4.63 Hidrojen gazı üretim hızları (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4). 150

Şekil 4.64 Faraday verimi karşılaştırılması (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4) 150

Şekil 4.65 Elektroliz prosesi (a) enerji ve (b) ekserji verimleri (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).....151

Şekil 4.66 Elektroliz prosesinde enerji tüketimi (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4). 152

Şekil 4.67 Elektroliz reaktörü açık devre potansiyel grafikleri (a) KDM, (b) ADM, (c) BPM (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4) 153

Şekil 4.68 Dönüşümlü voltametri grafiği (a) ADM ve KDM, (b) BPM (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm, anolyte: 1 M NaOH, catholyte: 1 M H_2SO_4).....153

Şekil 4.69 Hidrojen gazı üretimi sırasında akım yoğunluğu değişimi (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).....154

Şekil 4.70 Hidrojen gazı üretim hızları (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4). 155

Şekil 4.71 Faraday verimi karşılaştırılması (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4). 155

Şekil 4.72 Elektroliz prosesi (a) enerji ve (b) ekserji verimleri (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).....156

Şekil 4.73 Elektroliz prosesinde enerji tüketimi (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4). 156

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Boyama prosesi atıksu parametrelerinin ortalama değerleri. 12

Tablo 2.2 Tekstil atıksularının karakterizasyonu 13

Tablo 2.3 Suyun elektrolizi için termodinamik büyüklüklerin değerleri. 60

Tablo 3.1 Hidrodec 5D marka renk giderici kimyasal özellikleri 70

Tablo 3.2 Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine özellikleri 70

Tablo 3.3 Kullanılan iyon değiştirici membranların genel özellikleri.....72

Tablo 3.4 BPMED sistemi membran, elektrot ve hücre özellikleri.....73

Tablo 3.5 BPMED sistemindeki vanalar için kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri. 79

Tablo 3.6 Elektrodiyaliz sisteminde kullanılan pompalar için kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri. 80

Tablo 3.7 Elektrodiyaliz reaktörü için kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri. 81

Tablo 3.8 Elektrodiyaliz sistemi ekserji verimi analizinde kullanılan denklemler. 81

Tablo 4.1 Tekstil ham atıksu karakterizasyonu 94

Tablo 4.2 Biyolojik arıtma giriş ve çıkış atıksu değerleri. 95

Tablo 4.3 Biyolojik arıtma ve BPMED sistemi sonrası tekstil atıksuyu KOI ve TOK değerleri. 106

Tablo 4.4 Biyolojik arıtma ve BPMED sistemi sonrası asit ve baz bölmesi KOI ve TOK değerleri. 109

Tablo 4.5 Ozon ile oksidasyon ve BPMED arıtma sistemi sonrası atıksu KOI ve TOK değerleri. 111

Tablo 4.6 Ozon ile oksidasyon ve BPMED arıtma sistemi sonrası asit ve baz TOK değerleri. 114

Tablo 4.7 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi atıksu KOI ve TOK değerleri 116

Tablo 4.8 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi asit ve baz TOK değerleri. 119

Tablo 4.9 İyon değiştirici reçine ve BPMED arıtma sistemi sonrası tekstil atıksuyu farklı başlangıç pH değerlerine göre KOI ve TOK konsantrasyonları 121

Tablo 4.10 Hidrodec 5D ile renk giderimi sonrası BPMED çalışması atıksu analiz değerleri. 127

Tablo 4.11 BPMED sistemi çıkışı elde edilen ürünlerin entalpi ve kimyasal ekserji değerleri. 132

Tablo 4.12 Biyolojik arıtma sonrası uygulanan BPMED sistemi Daphnia magna toksisite sonuçları. 136

Tablo 4.13 Biyolojik arıtma ve ozon ile oksidasyon sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları 136

Tablo 4.14 Biyolojik arıtma ve kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları 137

Tablo 4.15 Anyonik iyon değiştirici reçine ile renk giderimi sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları. 138

Tablo 4.16 Biyolojik arıtma ve kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları. 139

Tablo 4.17 Tekstil atıksuyu ön arıtma ve BPMED çıkış suyu özellikleri. 139

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
ADM	Anyon Değiştirici Membran
AID	Anyonik İyon Değiştirici
AKM	Askıda Katı Madde
BOI	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BPM	Bipolar Membran
BPMED	Bipolar Membran Elektrodiyaliz
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde
ÇOM	Çözünmüş Organik Madde
CSTR	Tam Karşımlı Tank Reaktör
CV	Dönüşümlü Voltametri
ED	Elektrodiyaliz
EDI	Elektrodeiyonizasyon
EDR	Ters Elektrodiyaliz Prosesi
EED	Elektro-elektrodiyaliz
HEDP	1-hidroksietan 1,1-difosfonik asit
HER	Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
ID	Iyon Değiştirici
IDMBR	İyon Değiştirici Membran Biyoreaktör
KDM	Katyon Değiştirici Membran
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
MYH	Mikrobiyal Yakıt Hücresi
NF	Nanofiltrasyon
OCP	Açık Devre Potansiyeli
PVDF	Polivinilidinflorür
RDYB	Rüzgar Destekli Yoğun Buharlaşma
TKM	Toplam Katı Madde
TO	Ters Ozmos

TOK	Toplam Organik Karbon
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
UASB	Yukarı Akış Çamur Yatağı
UF	Ultrafiltrasyon

Terimler	**Açıklamalar**
I	Elektriksel akım (A)
C	Konsantrasyon (mol/L)
D	Difüzyon katsayısı (m^2/sn)
E	Standart potansiyel (V)
F	Faraday sabiti (96500 C/mol)
g	Özgül Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
h	Özgül entalpi (kJ/mol)
i	Akım yoğunluğu (A/cm^2)
J	Akı (mol/m^2.s)
L	Katsayısı (mol^2/N.m^2.sn)
l	uzunluk (m)
P	Basınç (Pa)
Q	Debi (L/sn)
q	İletkenl malzemenin kesit alanı (m^2)
R	Elektriksel direnç (ohm) ve gaz sabiti (0,08206 atm.L/mol.K)
s	Özgül iletkenlik (1/ohm), özgül entropi (kJ/mol)
T	Sıcaklık (^{o}C veya K)
t	zaman (s)
Ti	Taşıma sayısı
U	Potansiyel fark (V)
v	İyonların stokiyometrik katsayı
V	Birim hacimdeki H_2 üretim hızı (m^3/sa)
z	İyon değerlik yükü

Yunan Harfleri

Δ	Hücre kalınlığı (m)
η	Verim (%)

Λeş	Eş değer iletkenlik ($m^2/\Omega.eş$)
ξ	Elektriksel akım kullanımı
ρ	Özgül direnç (Ωm)
φ	Elektriksel potansiyel (V)
Ψ	Membran seçici geçirgenliği

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ATIKSULARIN BİPOLAR MEMBRAN ELEKTRODİYALİZ PROSESİ İLE ARITILMASI VE GERİ KULLANIM ALTERNATİFLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Burak YÜZER

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisanüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

Dünya nüfusunun artması, iklim değişikliği, artan sanayileşme kişi başına düşen temiz su miktarının azalmasına neden olurken yakın gelecekte insanlığın büyük alanlarda su kıtlığı yaşayacağı ön görülmektedir. Sürdürülebilir bir su yönetimi için temiz su kaynaklarının kirliliğe karşı korunması ve alternatif su kaynaklarının bulunması gerekmektedir. Bu noktada atıksuların arıtıldıktan sonra yeniden kullanılması büyük önem taşımaktadır. Dünya üzerinde harcanan toplam su miktarının %21'i sanayiler tarafından kullanılmaktadır ve kullanılan çeşitli üretim proseslerinden yoğun kirletici konsantrasyonuna sahip atıksu üretilmektedir. Tekstil sektörü de bu sanayilerin başında gelmektedir. Boyama proseslerinde kullanılan yüksek boya ve tuz konsantrasyonları meydana gelen atıksuların arıtım maliyetini arttırmaktadır. Tekstil atıksularının düşük maliyetli arıtma yöntemleri ile arıtılarak yeniden kullanılması hem atıksuların çevresel etkilerini azaltacak hem de tekstil sanayicileri için alternatif su kaynağı oluşturacaktır.

Belirtilen bu hususlar göz önüne alınarak, bu tez çalışmasında tekstil atıksularının bipolar membran elektrodiyaliz (BPMED) prosesi ile arıtılarak yeniden kullanılması amaçlanmıştır. BPMED prosesi kullanılan bipolar membran (BPM) sayesinde, sisteme verilen elektrik akımı yardımı ile işletme sırasında asit, baz ve arıtılmış su üretmektedir. BPMED prosesinde kullanılan membranların ömrünün uzun olması ve işletme maliyetinin düşürülmesi amacıyla, proses öncesinde tekstil atıksularının ön arıtıma tabi tutulması gerekmektedir. Bu kapsamda BPMED prosesi öncesinde aerobik biyolojik arıtma, ozon gazı ile oksidasyon, polimer bazlı

kimyasal renk giderici ile çöktürme ve kuvvetli baz anyon değiştirici reçine ile renk giderimi prosesleri ile tekstil atıksuları arıtılarak BPMED prosesinde tuzsuzlaştırma işlemi yapılmıştır. BPMED prosesi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisini belirlemek amacıyla dört farklı pH değerinde (pH 3, pH 5, pH 7 ve pH 8) çalışmalar yürütülmüştür. BPMED prosesi ile en verimli şekilde çalışacak ön arıtma yöntemi belirlenerek BPMED sisteminin enerji ve ekserji verimleri karşılaştırılmıştır.

BPMED prosesinde harcanan yüksek enerjinin geri kazanılmasına yönelik atıksu arıtımı sırasında hidrojen gazı üretim alternatifleri üzerine çalışma yapılmıştır. BPM, anyon değiştirici membran (ADM) ve katyon değiştirici membran (KDM) elektroliz reaktöründe ayrı ayrı eklenerek her bir membranın elektroliz prosesi hidrojen gazı üretim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elektroliz reaktörü elektrotlar arası mesafe değiştirilerek hidrojen gazı üretimine etkisi değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak biyolojik arıtma ile %89 oranında toplam organik madde (TOK) giderilirken, renk giderimi %20 seviylerinde kalmıştır. Ozon ile oksidasyon sonrasında %90 üzerinde renk giderimi elde edilirken bu oran kimyasal çöktürme ve anyon değiştirici reçine proseslerinde %95 seviyesine kadar yükselmiştir. Ön arıtma prosesleri sonrasında çalıştırılan BPMED prosesi atıksu iletkenlik değeri 8 mS/cm'den 0,3 mS/cm seviyesine gelene kadar çalıştırılmıştır. Başlangıç atıksu pH değeri 8 olarak ayarlandığı zaman tüm ön arıtma prossleri sonrasında en kısa sürede iletkenlik giderimi sağlanırken, enerji ve ekserji verimleri en yüksek bu pH değerinde hesaplanmıştır. Polimer bazlı renk giderici kimyasalın iyon değiştirici membranların gözeneklerini tıkayarak sistemin verimini düşürdüğü görülmüştür. Anyon değiştirici reçine ön arıtma olarak kullanıldığında ise üretilen asit'in saflığı en fazla olmuştur. Elde edilen sonuçlara biyolojik arıtma sonrası ozonlama veya anyon değiştirici reçine prosesinin BPMED prosesi için uygun bir ön arıtma olacağı görülmüştür.

Elektroliz prosesinde BPM kullanımı ile 0,66 mol/sa hidrojen üretim hızı elde edilirken enerji verimi %55 seviyesinde kalmıştır. Diğer taraftan ADM ve KDM kullanıldığında sırasıyla 0,47 mol/sa ve 0,46 mol/sa hidrojen üretim hızlarına ulaşılırken %82 ve %81 oranında enerji verimi elde edilmiştir. Ekserji verimleri karşılaştırıldığında ise sırasıyla BPM, ADM ve KDM için %45, %67 ve %68 oranlarında ekserji verimlerine ulaşılmıştır. Çalışmalar elektrotlar arası mesafe azaldıkça enerji ve ekserji verimlerinin %35 oranında arttığını göstermiştir. Sonuç olarak harcanan enerji ve üretilen hidrojen gazı göz önüne alındığında, ADM kullanılarak elektroliz prosesinde yüksek miktarlarda hidrojen gazı üretilirken entegre sistem ile aynı zamanda da atıksu arıtımı yapılması mümkün olmaktadır.

Ekim 2018, 199 sayfa.

Anahtar kelimeler: Bipolar membran elektrodiyaliz, Enerji ve ekserji analizi, Hidrojen üretimi, Ön arıtma yöntemi, Tekstil atıksuyu

SUMMARY

Ph.D. THESIS

WASTEWATER TREATMENT BY BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS PROCESS AND EVALUATION OF REUSE ALTERNATIVES

Burak YÜZER

İstanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

The population growth, climate change and increasing industrialization lead to decrease in the amount of clean water per person, it is foreseen that there will be lack of water in the near future. For sustainable water management, clean water resources must be protected against pollution and alternative water resources must be available. At this point, it has a great importance to reuse the wastewater after purification. 21% of the total amount of water consumed in the world is used by various industrial production processes which produce wastewater with a high concentration of pollutants. Textile industry is the one of the leading industries. High dye and salt concentrations used in dyeing processes increase the cost of treatment of wastewater. Reuse of treated textile wastewater with low cost treatment methods will reduce the environmental impact of wastewater as well as create an alternative source of water for textile manufacturers.

In this thesis, it is aimed to reuse textile wastewater by bipolar electrodialysis (BPMED) process. The BPMED process uses bipolar membrane (BPM) to produce acid, base and purified water with the help of electrical current supplied to the system during the operation. In order to increase the lifetime of the membranes used in BMPED process and reduce the operating cost, pre-treatment of textile wastewater is required. In this context, prior to BPMED process, aerobic biological treatment, oxidation with ozone gas, settling by using polymer based chemical decolorant and strong base anion exchange resin and color removal processes were used to treat textile wastewater and desalted in BPMED process. Four different pH values (pH 3, pH 5, pH

7 and pH 8) were carried out to determine the effect of starting pH value of wastewater on BPMED process. The treatment process which operated in most efficient way with BPMED process was determined and energy and exergy efficiencies were compared.

Hydrogen gas production alternatives while treating wastewater were studied to recover the high energy consumed in BPMED process. BPM, anion exchange membrane (AEM) and cation exchange membrane (CEM) were added to electrolyze reactor one by one and the effect of each membrane on hydrogen production efficiency of the electrolyzer process was examined. Furthermore, effect of the distance between electrodes on hydrogen production was evaluated by changing the space between anode and cathode.

As a result, while 89% removal efficiency for total organic carbon (TOC) was achieved, the color removal efficiency was about 20%. Color removal efficiency of the ozone oxidation process was 90% and this ratio was increased to 95% by using anion exchange resin and chemical settling processes separately. The BPMED process that was running after pretreatment processes until the conductivity level of the wastewater dropped from 8 mS/cm to 0.3 mS/cm. The highest removal efficiency not only for the conductivity of wastewater but also exergy and energy efficiencies were achieved when the initial pH level of the wastewater adjusted to 8 at all pretreatment methods. Polymer based chemical decolorant caused clogging of the membrane pores and decreased the system efficiency. The purity of the produced acid in BPMED was highest when the anion exchange resin was used as a pretreatment method. The obtained results also showed that after biological treatment, the ozonation and anion exchange resin processes are appropiate for the pretreatment method of BPMED process.

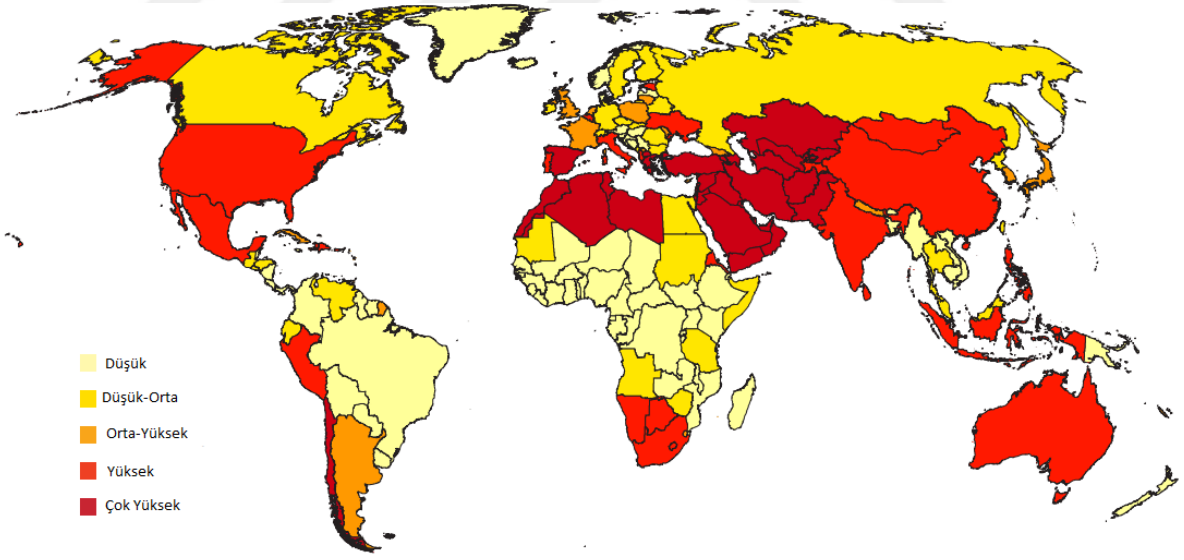
The hydrogen production rate was 0.66 mole/h by using BPM in electrolysis process, however the energy efficiency was around 55%. On the other hand, the hydrogen production rates for AEM and CEM were 0.47 mole/h and 0.47 mole/h while the energy efficiencies were 85% and 81% respectively. The exergy efficiencies were 45%, 67%, and 68% for BPM, AEM, and CEM respectively. The energy and exergy effiencies were increased 35% when the distance between anode and cathode decreased from 2.2 cm to 0.8 cm. It can be concluded that considering energy consumption and hydrogen production, it is possible to producing high amounts of hydrogen via electrolysis process with AEM while treating wastewater with integrated system.

October 2018, 199. pages.

Keywords: Bipolar membrane electrodialysis, Energy and exergy analysis, Hydrogen generation, Pretreatment methods, Textile wastewater

1. GİRİŞ

Tüm canlılar için nefes almanın yanında vazgeçilmez olan bir maddedir su. Su olmadan bir yaşam düşünülemeyeceği gibi temiz su olmadan sağlıklı bir yaşam sürdürülemez. Sağlıklı bir çevre ve yaşam sürdürebilmek için temiz suya ulaşmak en önemli şarttır. Tarih boyunca insanlık suya yakın bölgelerde medeniyetlerini kurmuşlardır. Dünyamızın %75'i sudan oluşmasına rağmen büyük bir alanda su sıkıtlığı yaşanmaktadır. Nüfus artışı ile beraber düzensiz su tüketimi, artan sanayileşme, kontrolsüz atıksu deşarjı nedeniyle temiz su kaynaklarının kirlenmesi, küresel ısınma sebebiyle mevsimlerin değişmesi ve yağışların azalması gibi daha sayılabilecek birçok nedenden dolayı kişi başına düşen su miktarı hızla azalmaktadır. Dünya genelinde 4 milyar kişi yılda en az bir ay boyunca su kıtlığı sıkıntısı yaşamaktadır (Mekonnen ve Hoekstra, 2016). Şekil 1.1'de verilen haritada 2040 yılı itibari ile ülkelerin yaşaması ön görülen su kıtlığı dağılımı görülmektedir. Buna göre ülkemiz yaklaşan su kıtlığından büyük oranda etkilenecektir. Bu sebeple önlemlerin ivedilikle alınması gerekmektedir.



Şekil 1.1 Dünyada 2025 yılı itibari ile yaşanması öngörülen küresel su kıtlığı haritası ((Luo vd., 2015))

Doğal su kaynakları çok az olan bazı ülkeler halen yüksek maliyetli prosesler ile deniz suyundan temiz su üretmektedirler (Dawoud ve Al Mulla, 2012). Bu durum ülke yönetimlerini sürdürülebilir bir yaşam ve gelişme için alternatif su kaynakları bulmaya yönlendirmiştir. Atıksuların yeni, düşük maliyetli ve enerji verimli teknolojiler ile arıtılarak deşarj edilmesi doğal tatlı su kaynaklarını korurken, ileri arıtma yöntemleri kullanılarak arıtılan suların, çeşitli

amaçlarla yeniden kullanılması alternatif su kaynağı oluşturacaktır ((Akhoundi ve Nazif, 2018; Yuzer vd., 2015).

Evsel atıksuların yanı sıra üretimlerinde yüksek oranda su tüketen endüstriler meydana getirdikleri atıksuları arıtıldıktan sonra yeniden kullanması hem ekonomiye hem de çevrenin temiz kalmasına katkı sağlayacaktır. Ülkemizde en çok su tüketen sanayilerin başında tekstil sektörü gelmektedir (Vajnhandl ve Valh, 2014). Tekstil endüstrisinde kumaş hazırlama, merserizasyon, boyama ve yıkama gibi yüksek oranda su tüketen proseslerin bulunması ve proseslerden kaynaklanan atıksuların arıtılması zor yüksek konsantrasyonlarda farklı kirleticileri bir arada bulundurması nedeniyle tekstil atıksularının arıtılması farklı arıtım tekniklerinin kullanılmasını gerektirir ve bu tekniklerde yüksek maliyetlere neden olmaktadır (Yuzer vd., 2015).

Tekstil sanayisinde kumaş boyama işleminde boyanın kumaşa tutunması için 60-100 g/L konsantrasyon aralığı gibi yüksek miktarda tuz (Na_2SO_4 veya NaCl) kullanılmaktadır (Talukder ve Majumder, 2017). Ayrıca buradan kaynaklanan atıksular boyama işleminden kaynaklı yoğun renk içeriğine sahiptir. Bu tür atıksuların yeniden kullanımı amacıyla renk giderimi sağlamak için ileri oksidasyon teknikleri (Asghar vd., 2015), aktif karbon adsorpsiyonu (Peláez-Cid vd., 2016), kimyasal renk giderici ile çöktürme (Aydin vd., 2018) vb. gibi çok sayıda yöntem mevcuttur fakat tuz giderimi için membran prosesleri (nanofiltrasyon (NF), ters ozmos (TO)) (Dasgupta vd., 2015) veya evaporasyon prosesleri(Praneeth vd., 2014) uygulanabilir. Membran prosesleri için gereken yüksek basınç ve ilgilenilmesi gereken atık kısmı ve evaporasyon sistemleri için gereken yüksek sıcaklık bu prosesleri oldukça maliyetli hale getirmektedir.

Dünya üzerinde hızla gelişen bir teknoloji olan elektrodiyaliz (ED) sistemi atıksu arıtımı konusunda yerini şimdiden almıştır (Moura Bernardes ve Rodrigues, 2014). ED sistemi ile iyon seçici membranlar kullanılarak, elektriksel kuvvet altında su içerisinde bulunan iyonların farklı bölmeler içerisinde toplanarak, bir bölmede konsantre su ve bir bölmede de temiz su elde edilmektedir. Bu durumda konsantre suyun bertaraf edilmesi için yeni bir arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir. ED sistemine bipolar membran eklenerek yeni bir proses geliştirilmiştir ve oluşturulan bipolar membran elektrodiyaliz (BPMED) sistemi ile bu sorun ortadan kaldırılmıştır. Bipolar membran elektriksel kuvvet uygulandığında suyu OH^- ve H^+ olarak iyonlarına ayrıştırabilme özelliğine sahiptir ve bu sayede BPMED sisteminde konsantre kısım oluşmamaktadır. Bunun yerine katot tarafında baz (NaOH), anot tarafında ise asit (HCl

veya H_2SO_4) oluşmaktadır. Oluşturulan bu yeni sistem ile çok az maliyet ile hem tuzlu atıksuyun tuzsuzlaştırılması, hem de çeşitli proseslerde kullanılması mümkün olan asit ve baz geri kazanımı sağlanmaktadır. Bu sistem sadece tekstil atıksuları için değil içeriğinde yüksek oranda tuz bulunduran tüm atıksu ve acı sular için uygulanabilir düzeydedir.

Literatürde daha önce yapılan çalışmalar BPMED sisteminin tuzlu suların arıtılması konusunda elde edilen yüksek verimi ortaya koyarken, tekstil atıksularının BPMED sistemine uygun ön arıtma yöntemleri ile beraber arıtılması konusunda yeterli veri bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmada, tekstil atıksularının BPMED sistemi ile arıtılması için kullanılması gereken ön arıtma yöntemleri ve BPMED sistemi üzerine etkileri, giriş atıksu parametrelerinin, akım yoğunluğu, sınırlayıcı akım yoğunluğu ve akım verimlerinin BPMED sistemi üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sistemin çalışabileceği uygun şartlar ortaya çıkarılarak, ileride kurulabilecek bir BPMED sistemi kurulum ve işletim maliyeti çıkarılmıştır. Bunun yanı sıra, BPMED sisteminde elde edilen ürünlerin (asit ve baz) değerlendirilmesi amacıyla, iyon değiştirici membranlı elektroliz reaktörü ile hidrojen gazı üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektroliz reaktöründe tekstil atıksuları elektrolit olarak kullanılarak, hidrojen gazı üretilirken aynı zamanda da arıtılabilirliği araştırılmıştır.

1.1. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAM

Bu bölümde, gerçekleştirilen çalışmanın yürütülme sebepleri ve çalışma sonunda ulaşılmak istenen hedefler açıklanmıştır. Yapılan çalışmalar ülkemizin yakın zamanda su kıtlığı yaşayacağı ve artan su ihtiyacının karşılanamayacağını göstermektedir. Bu duruma önlem olarak mevcut su kaynaklarının korunması ve atıksuların arıtıldıktan sonra yeniden kullanılması gerekmektedir. Bu doğrultuda ülkemizde su tüketiminin en yoğun olduğu sektörlerin başında gelen tekstil sektöründe oluşan atıksuların arıtılarak yeniden kullanılması hem doğaya salınan kirleticileri bertaraf ederek hem de su tüketimini azaltarak tatlı su kaynaklarının korunmasını sağlayacaktır.

1.1.1. Amaç

Tekstil sanayi ülkemizde ve tüm dünyada, üretim esnasında en fazla su tüketen sanayilerin başında gelmektedir. Aynı zamanda proses sonrasında ortaya çıkan atıksu ise içeriğinde bulunanan toksik, organik ve inorganik (boya, tuz, kimyasallar vb.) kirleticiler nedeniyle zordur ve doğaya deşarj edildiğinde temiz su kaynaklarımızı kirletmektedir. Tekstil atıksularının

arıtılması için birden fazla farklı arıtma yönteminin beraber kullanılması gerekirken, uygulanan arıtma yöntemlerinin de çevreye dost, işletimi kolay, düşük yatırım ve işletme maliyetine sahip arıtma metotlarından seçilmesi gerekmektedir. Bipolar membran elektrodiyaliz (BPMED) prosesi tuzlu atıksuların arıtımı konusunda kanıtlanmış bir teknolojidir ve arıtma sırasında üretilen asit ve baz ise yeniden proseslerde kullanılabilmesi amacıyla çok değerlidir.

Bu çalışmanın en önemli amacı tekstil atıksularını sıfır atık yaklaşımı ile BPMED prosesi kullanılarak arıtırken uygulanabilecek en uygun ön arıtma yöntemlerini, proses sırasında elde edilen asit ve bazın saflığı ve konsantrasyonu göz önüne alınarak tespit etmek ve bu proseslerin büyük ölçekte kullanılması durumunda maliyet açısından değerlendirmek ve yeni tasarlanan reaktör ile tekstil atıksularının arıtılması sırasında hidrojen gazı elde etme alternatiflerini ortaya çıkarmaktır. Bu amaçla ozonlama, kimyasal renk giderici ile çöktürme, biyolojik arıtma, kostik ile çöktürme, iyon değiştirici reçine prosesleri ön arıtma yöntemleri olarak seçilerek BPMED prosesi ile çalıştırılmıştır. Ayrıca BPMED prosesinde kullanılan elektrodiyaliz hücresi, yeniden tasarlanarak ve iyon değiştirici membranlar ilave edilerek elektroliz reaktörü oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yeni reaktör ile atıksuların arıtımı gerçekleştirilirken aynı zamanda da hidrojen gazı üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla iki farklı entegre sistem tasarlanarak, ilk olarak BPMED prosesinde elde edilen asit ve baz'ın elektroliz reaktöründe elektrolit olarak kullanılması ve ikinci olarak da tekstil atıksularının elektrolit olarak kullanılırken aynı zamanda da arıtılması amaçlanmıştır. Belirtilen bu proseslerin büyük ölçekli kullanılması ve ticari olarak yaygınlaştırılması amacıyla, ortaya çıkacak yatırım ve işletme maliyetlerinin belirlenmesi, elde edilecek asit, baz, temiz su ve hidrojen gazı gibi ürünlerin üretim kapasitelerinin ve kullanım alternatiflerinin ortaya çıkarılarak, değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

1.1.2. Kapsam

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasının kapsamı aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Tekstil atıksularının BPMED prosesi kullanılarak arıtılması için gerekli, uygun ön arıtma yönteminin belirlenmesi.
- Biyolojik arıtma ve ozon ile oksidasyon prosesleri kullanılarak tekstil atıksularından organik madde giderimi ve organik maddenin BPMED prosesi çalışma performansı üzerine etkilerinin değerlendirilmesi.

- Ozon ile oksidasyon, kimyasal renk giderici ile çöktürme, iyon değiştirici reçine, kostik ile çöktürme prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderim veriminin ve kullanılan proseslerin BPMED prosesi çalışma performansı üzerine etkilerinin değerlendirilmesi.
- Sertlik parametresinin BPMED prosesi üzerine etkilerinin araştırılması ve sertlik giderim ön arıtma proseslerinin BPMED prosesi performansı üzerine etkilerinin değerlendirilmesi.
- Tekstil atıksularının BPMED prosesi ile arıtılırken, uygulanması gereken optimum BPMED prosesi işletme şartlarının belirlenmesi.
- Tekstil atıksularının arıtılması için kurulacak büyük ölçekli BPMED prosesi için tasarım parametrelerinin belirlenmesi.
- Tekstil atıksularının BPMED prosesi ile arıtılması için gerekli ilk yatırım ve işletme maliyet analizinin belirlenmesi.
- Ön arıtma yöntemlerinden sonra uygulanan BPMED prosesi enerji ve ekserji analizlerinin ve verimlerinin karşılaştırılması.
- İyon değiştirici membranların (anyon değiştirici, katyon değiştirici ve bipolar) elektroliz reaktöründe kullanılmasının hidrojen üretim kapasitesine olan etkilerinin belirlenmesi.
- Tekstil atıksularının elektrolit olarak iyon değiştirici membranlı elektroliz reaktöründe kullanılarak arıtılması ve aynı zamanda temiz bir yakıt olan hidrojen gazının üretilebilme alternatiflerinin değerlendirilmesi
- BPMED prosesinde üretilen asit ve baz'ın iyon değiştirici membranlı elektroliz reaktöründe kullanılarak hidrojen üretim kapasitesinin değerlendirilmesi.
- İyon değiştirici membranlı elektroliz reaktörünün enerji sarfiyatının ve işletme verim analizlerinin değerlendirilmesi.
- İyon değiştirici membranlı elektroliz reaktörünün enerji ve ekserji verimlerinin hesaplanarak iyon değiştirici membranların kendi aralarında karşılaştırılması.

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde tekstil endüstrisinin tanıtımı, tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılan prosesler ve sonrasında oluşan atıksuların karakterizasyonu ile tekstil atıksuları arıtma yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. Bunun haricinde elektromembran prosesler ile elektrodiyaliz ve bipolar membran elektrodiyaliz proseslerinin sistem özellikleri, işletme ve tasarım parametreleri hakkında geniş bilgiye ve literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Son olarak atıksular arıtılırken aynı zamanda hidrojen üretebilecek elektroliz prosesleri sistem özelliklerine ve bununla alakalı literatürde yer alan çalışmalara yer verilerek bu bölüm tamamlanmıştır.

2.1.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ TANITIM

Tekstil sektörü en fazla su tüketen sanayilerin başında gelmektedir. Tekstil ön terbiye, baskı, boyama ve yıkama proseslerinde yüksek miktarlarda su tüketilmektedir. Bunun yanı sıra buharlama ve ısıtma işlemlerinde de su kullanılmaktadır. Tekstil proseslerinde kullanılan suların kalitesi doğrudan, üretilen tekstil ürünlerinin kalitesini etkilemektedir. Su içerisinde bulunan çözünmüş katı maddeler, sertliğe neden olan iyonlar, askıda katı madde ve organik maddeler tekstil ürünlerinde boya kalitesini bozarken, su içerisindeki çözünmüş katı maddeler yüksek sıcaklıkta ısıtıcıların ve kazanların yüzeylerini kaplayarak enerji sarfiyatını arttırmaktadır.

2.1.1. Tekstil Proseslerinde Su Kalitesinin Önemi

Islak tekstil işlemlerinde (boyama, yıkama, durulama vb.) su içerisinde bulunan organik ve inorganik kirleticiler kumaşın boya tutumunu olumsuz şekilde etkileyerek, kumaşta renk bozulmalarına neden olur. Ülkemizde tekstil sanayicileri genellikle yeraltı sularını kullanmaktadır ve yeraltı sularının kalitesi yağış, bölgede yapılan tarım faaliyetlerine ve atıksu deşarj durumuna göre zamana bağlı olarak farlılık gösterebilir. Tekstil ürünlerinin kalitesinin bozulmaması için sürekli olarak aynı kalitede kullanım suyunun elde edilmesi gerekmektedir. Su kalitesi değiştiği zaman elde edilen ürünlerin renklerinde de sapmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple tekstil sektöründe kullanılan boyaların, kimyasalların ve cihazların kalitesi kadar kullanılan suların da yüksek kalitede olması çok önemlidir. Tekstil sektöründe kullanma sularının kalitesi gerçekleştirilen prosese ve kullanım alanına göre farklılık gösterebilir. Genel olarak, proseslerde ve kazanlarda kullanılmak üzere sular iki başlık altında değerlendirilebilir.

Kazanlarda kullanılan sulardan su buharı elde edilerek, enerji ve ısıtma kaynağı olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda işletilen kazanların yüzeylerinde tabakaların oluşmaması için suyun sertlik değerinin ve çözünmüş katı madde konsantrasyonun kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Proses suları ise tekstil terbiye işlemlerinde kullanılan sulardır. Proses sularında renk olmamalı, suyun pH değeri 7,0-7,5 aralığında olmalı, sertliğe neden olan iyonlardan tamamen arındırılmalı, çözünmüş katı maddeler (demir, mangan gibi metal iyonları) tamamen giderilmeli ve herhangi bir indirgen veya oksidan bulunmamalıdır. Belirtilen bu kirleticilerin proses sularında bulunması durumunda, uygulanan tekstil terbiye işlemine göre kumaş üzerinde ve proseste farklı bozulmalar meydana gelebilir. Proses suları içerisinde kirleticilerin bulunması durumunda meydana gelebilecek olumsuzluklar başlıklar halinde aşağıda sıralanmıştır.

Askıda Katı Madde

Askıda katı maddeler tekstil ürünlerinin üzerine tutunarak boyama sonrasında görünümün bozulmasına sebep olur. Ayrıca askıda katı maddeler kumaş üzerine yapışması sonucunda ürünlerin kalitesini olumsuz şekilde etkilerken kullanılan cihazların da tıkanmasına neden olabilmektedir.

Ağır Metal

Demir ve mangan gibi ağır metaller, yüksek pH değerlerinde kostik ile gerçekleştirilen kasar prosesinde tepkimeye girerek kumaş liflerine zarar verirler ve kumaş üzerinde lekelerin oluşmasına neden olurlar. Bunun dışında Mn^{2+} iyonları kullanılan makine ve teçhizata zarar vererek eskimesine neden olmaktadır. Fe^{2+} iyonları ise kullanılan cihazlarda birikerek sonrasında kumaşlara bulaşmakta ve ağartma prosesinde katalitik etki göstererek tekstil ürünlerine zarar vermektedir.

pH

Tekstil proseslerinde kullanılan suların pH değeri asidik seviyede olduğu zaman tekstil ürünlerinin liflerini aşındırarak zarar vermektedir. Ayrıca kullanılan makinelerin ve boru hatlarının korozyona uğramasına neden olmaktadır. Bunun dışında proses sularının pH seviyesi yüksek olduğu durumlarda metal iyonlarının çökmesine neden olarak ürünlerin üzerinde tabakalaşma meydana getirmektedir.

Su Sertlik Değeri

Tekstil proses sularında sertliğe neden olan iyonların tamamen giderilmesi gerekmektedir. Sertliğe neden olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları hem tekstil ürünlerine hem de kullanılan makine ve teçhizata zarar vermektedir. Bu sebeple tekstil proseslerinin neredeyse tamamında sertlik değeri sıfıra yakın istenir. Proses sularının sertlik derecesini belirlemede Fransız sertlik birimi kullanılır ve birimi °fH olarak verilmektedir. Buna göre değeri 0-5 °fH arasında olan sular çok yumuşak, 5-10 °fH arasında olan sular yumuşak, 10-20 °fH arasında olan sular orta sert, 20-30 °fH arasında olan sular sert ve >30 °fH olan sular ise çok sert olarak değerlendirilir.

2.1.2. Tekstil Terbiye Prosesleri

Tekstil terbiye prosesleri, üretilen tekstil ürünlerinin özelliklerini kullanım amacı veya yerine göre değiştirmek için uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemlerin tümüne verilen isimdir. Dokuma işlemi sonrasında oluşan ham kumaşın satılacak hale gelene kadar gördüğü tüm işlemlerdir. Tekstil endüstrisi üretim aşamasında uygulanan genel prosesler; haşıllama, haşıl sökme, ağartma, boyama, apreleme olarak adlandırılır. Terbiye prosesleri genellikle pamuklu, sentetik ve yünlü elyaflara uygulanır. Tekstil terbiye prosesleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Haşıllama

İnce kumaşların dokumasında kullanılan çözgü ipliklerinin kopma mukavemetini arttırmak, dokuma işleminde meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek amacı ile dekstrin ve nişasta gibi maddeler ile haşıllama işlemi yapılmaktadır. Bu sayede lifler birbirine daha iyi tutunarak sağlamlaşırken, kayganlıklarının artması ile de dokuma performansı artmaktadır.

Yıkama ve Haşıl Sökme

Haşıl maddeleri, kumaş boyama ve apreleme işlemlerden önce kumaş üzerinden arındırılmalıdır. Haşıl sökme işlemi su, kimyasal katalizör, enzimler ve oksidatif kimyasallar kullanılarak yapılabilmektedir. Bu haşıl sökme işlemlerinden gelen kirleticiler tekstil atıksularında meydana gelen kirlilik yükünün yaklaşık olarak yarısını oluşturmaktadır. Haşıl sökme işleminde üretilen tekstil ürününe göre, proses su sıcaklığı ve süreleri değişirken, asitler, deterjanlar, enzimler, klor, silikatlar, sodyum bisülfit ve sodyum hidroksit proseslerde kullanılmaktadır.

Haşıl sökme işleminden sonra uygulanan yıkama işemi tekstil atıksularının kirlilik yükünü %30 oranında artmasına neden olmaktadır. Boyama işlemininden önce haşıl sökme uygulanmadığı zaman, kumaş üzerinde kalan haşıl maddeleri boyanın tekstil ürünü üzerine tutunmasını engelleyerek boyanın bozulmasına neden olabilmektedir.

Ağartma

Kumaş rengi beyaz olması isteniyorsa, kumaş üzerine açık tonlarda boyama yapılacaksa veya üzerine baskı uygulanacaksa ham kumaşın ağartılması gerekmektedir. Ağartma işlemninde lifler üzerindeki doğal renklerin giderilmesi, yapay liflerin beyazlatılması ve ipliklerin üzerinde bulunabilecek kirlerin giderilmesi amacıyla çeşitli kimyasallar kullanılarak işlem yapılır. Hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, ve sodyum klorit gibi güçlü oksitleyici özelliğe sahip kimyasallar ağartma işleminde kullanılırken sodyum dinitrit gibi indirgen kimyasallarda kullanılmaktadır. Ağartma işleminde öncelikle kumaşın belirtilen kimyasallar ile doygunluğa ulaşması sağlanır. Daha sonra kumaşın belirli sıcaklık ve sürede ağartıcı kimyasal ile temas etmesi sağlanır. Son adımda ise yıkama ve kurutma işlemi uygulanır. Bu kimyasal maddeler ve giderilen kirler tekstil atıksularının kirlilik yükünü önemli ölçüde arttırırken atıksuyun biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI) değerini %5 oranında arttırmaktadır.

Boyama

Tekstil ürünlerinin (kumaş, iplik vb) boya, yardımcı kimyasallar ve inorganik tuzlardan oluşan çözelti ile renklendirilmesi boyama işleminde gerçekleştirilir. Boyama işlemi genel olarak yüksek sıcaklık ve tuz konsantrasyonlarında (40-100 g/L) gerçekleştirilir. Boyama işlemi sonrasında elde kalan çözelti deşarj edilmekte ve atıksu kirlilik yükünü önemli ölçüde arttırmaktadır. Asidik veya alkali özelliği yüksek, yüksek tuz ve boya konsantrasyonuna sahip bu atıksuların arıtılması oldukça zordur. Diğer işlemlerden gelen atıksular ile karıştırıldığında tüm atıksuların renk değerini oldukça yükseltmektedir.

Bitim İşlemleri

Bitim işlemleri, mekanik, kimyasal ve termik metotlar kullanılarak tekstil ürünlerinin görünüm, yumuşaklık, pürüzsüzlülük, sağlamlık ve tutum gibi özelliklerini iyileştirmek için uygulanan işlemlerdir. Ön terbiye ve boyama proseslerinden sonra uygulandığı için bu prosese bitim işlemleri denilmiştir. Bu prosesten sonra tekstil ürünleri satışa hazır hale gelir. Daha öncelerde

tekstil ürünlerin sadece tutumunu iyileştiren apre işlemi uygulanırdı. Şimdilerde ise su iticilik apresi, yanmazlık apresi, buruşmazlık apresi gibi bitim işlemleri uygulanmaktadır. Apreleme işleminde istenilen özelliğe göre nişasta ve dekstrin kolası, balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır ve kimyasallar arıtılması zor atıksu olarak deşarj edilmektedir.

Tekstil terbiye ve bitim işlemlerinde oluşan atıksular kullanılan kimyasal maddeler, boya çözeltileri, inorganik tuzlar ve tekstil ürün kalıntıları nedeniyle kirlilik yükü bakımından farklılık göstermektedir. Karışık halde toplanan bu atıksuların arıtılması da oldukça zordur. Proseslerden gelen atıksular karıştığı zaman, arıtılması için gereken yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu atıksuların kaynağında ayrılması ve proses sonrasında doğrudan arıtıma tabi tutulması ile harcanan enerji ve maliyet de aynı oranda azalması mümkündür.

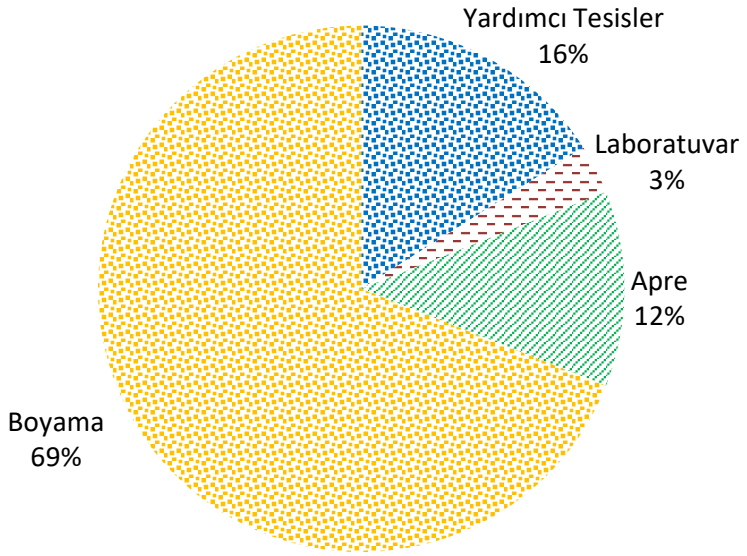
2.2.TEKSTİL ATIKSULARI ÖZELLİĞİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ

Atıksuların arıtımı ülkelerin yönetmeliklerle belirtilen ve sektörlere göre verilen sınır değerler çerçevesinde yapılmaktadır. Arıtılan atıksular alıcı ortam veya kanalizasyon hatlarına verilmektedir. Evsel veya endüstriyel atıksuların arıtımı; fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle sağlanmaktadır. Her bir atıksu karakterizasyonuna göre farklı yöntemler uygulanabilmekte ve atıksular optimum arıtma verimleriyle arıtılabilmektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan elyaf; pamuklu, yünlü ve sentetik olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Kullanılan elyafa bağlı olarak proses ve işlemler değişiklik göstermektedir. Örneğin; pamuk ve sentetik olan elyaflarda başlangıçta yıkamayı gerektiren bir kirlilik bulunmazken, yünlü elyaflar çok kirli olmaktadır ve başlangıçta bir yıkama işlemi gerektirmektedir. Tekstil sektöründe; reaktif boyar maddeler, direkt boyar maddeler, asit boyar maddeler, bazik boyar maddeler, dağılan boyar maddeler, pigment boyar maddeler, vs. gibi farklı boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler ve kullanılan diğer kimyasal maddeler neticesinde oldukça karışık karakterlerde atıksular oluşmaktadır. Bu atıksular farklı tekstil proseslerine ve üretilen kumaş türüne göre değişmektedir. Ayrıca boyar maddelerden kaynaklanan renk parametresi de atıksu karakterizasyonunu etkileyen parametrelerdendir. Renk, alıcı ortamı doğrudan etkilemese de dolaylı yollardan etkilemektedir. Bu etkenlerden bir tanesi boyama işleminin asidik veya bazik ortamda yapılmasından dolayı oluşan atıksuyun pH değerinin nötr olmamasıdır. Ayrıca renk hem estetik açıdan istenmemekte hem de güneş ışığını

geçirmemesi sebebiyle fotosentezi yavaşlatarak çözünmüş oksijen değerini düşürdüğü için istenmemektedir.

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonunda, tekstil endüstrisindeki üretim çeşitliliği etkili olmaktadır. Tekstil sektöründe su tüketimi oldukça yüksek miktarlarda gerçekleşmektedir. Örnek olarak bir tekstil fabrikası üretim işlemlerine göre tüketilen su oranları Şekil 2.1'de verilmiştir. Burada boyama işlemi pad-batch boyama ve jet boyama yöntemlerini kapsamaktadır. Pad-batch boyama yöntemi emdirme esaslı bir boyama yöntemi olup boyanacak kumaşın kısa süre ve banyo oranlarında boya ile işlem görmesi ve sonrasında sıkılmasına dayanan yöntemdir. Jet boyama ise çektirme yöntemini kullanır ve kesikli, yüksek basınç ve sıcaklık altında kumaş boyayan makineler ile yapılan boyamadır. Buna göre en fazla su tüketiminin boyama proseslerinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu oranlar tekstil sektöründe üretim miktarı ve türleri değiştikçe farklılık gösterir ve atıksu kalitesinin değişmesine neden olur. Oluşan atıksular hem yüksek debilerde olmakta hem de yüksek kirlilik yüküne sahip olmaktadır. Bu çeşitlilik ve yüksek kirlilik yükü tekstil atıksularında genel olarak bir arıtma yönteminin başarılı bir şekilde uygulanmasını engellemektedir.



Şekil 2.1 Örnek bir tekstil fabrikası üretim işlemlerine göre su tüketim oranları.

Boyama atıksularının karakterizasyonuna bir örnek Tablo 2.1'de sunulmaktadır. Atıksu özellikleri üretilen kumaş cinsine, tüketilen boyama miktarına göre farklılık göstermektedir. Buna göre kullanılan arıtma yöntemi seçilirken bu özellikler dikkate alınarak her koşulda işletmeye devam edebilecek ve atıksu kirlilik yüklerinden etkilenmeyecek şekilde entegre

arıtma sistemlerinin kurulması gerekmektedir. Kullanılan boya rengi koyulaştıkça oluşan atıksuyun arıtılması zorlaşırken, uygulanacak arıtma yöntemine göre, artan kimyasal madde tüketimi ve oluşacak daha fazla çamur miktarı nedeniyle işletme maliyeti de aynı oranda artmaktadır.

Tablo 2.1 Boyama prosesi atıksu parametrelerinin ortalama değerleri.

Boya Türü	**Elyaf Çeşidi**	**Renk (PtCo)**	**BOI (mg/L)**	**TOK (mg/L)**	**AKM (mg/L)**	**ÇKM (mg/L)**	**pH**
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2 Metal kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers, yüksek Sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

Tekstil atıksularının arıtımında genellikle biyolojik arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Ancak bazı durumlarda da standartlar sağlanamamakta ve biyolojik arıtma sonrasında kimyasal renk giderici ile çöktürme işlemi uygulanabilmektedir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve renk gideriminin sağlanabilmesi için kimyasal renk giderici ile çöktürmeye veya ileri oksidasyon proseslerine ihtiyaç duyulabilmektedir. Oksidasyon prosesleri biyolojik arıtma öncesinde uygulandığı takdirde biyolojik arıtma veriminin artmasını sağlamaktadır.

Tablo 2.2'de tekstil atıksularının karakterizasyonu ortalama olarak verilmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan ve yüksek toksik etkiye sahip olabilen tekstil atıksuları alıcı ortamda oldukça büyük kirliliklere sebep olabilmektedir. Ancak bu atıksular klasik arıtma yöntemleri ile arıtılarak alıcı ortamlara verilebilmektedir. Klasik arıtma sistemleri çıkışında arıtılmış atıksuda kalan (AKM, çözünmüş madde, organik maddeler vb. gibi) kirleticilerin de arıtımı ilave arıtma sistemlerini gerektirmekte olup, bu sistemlere ileri arıtma sistemleri denmektedir.

Bu kirleticiler organik maddeler, askıda katı maddeler, inorganik maddeler olan Ca, K, SO_4, fosfat, nitrat vb., veya kompleks sentetik organik bileşikler olabilmektedir. Bu bileşiklerin çoğunun çevre üzerine etkileri bilinmektedir.

Tablo 2.2 Tekstil atıksularının karakterizasyonu

Parametre	**Ortalama Değer**
pH	8,25
İletkenlik, (mS/cm)	6,01
KOI, (mg/L)	198,0
AKM, (mg/L)	54,0
Sertlik, (AS)	35,0
Sülfit, (mg/L)	0,78
Sülfür, (mg/L)	< 0,1
NH_4-N Amonyum Azotu, (mg/L)	1,51
Toplam Krom, (mg/L)	< 0,03
Yağ Gres, (mg/L)	4,6

Arıtılmış atıksuda geriye kalan bileşiklerin çevredeki potansiyel etkisi, deşarj edilecek ortamına göre değişiklikler gösterebilmektedir. Her ne kadar askıda katı ve biyolojik olarak parçalanabilen organiklerin arıtımı için klasik ikinci kademe arıtma sistemleri yeterli olsa da deşarjın göl, nehir, dere veya hassas bölgelere yapılması durumunda daha fazla arıtım gerekmekte, bu da ileri arıtma sistemlerinin ilavesini zorunlu kılmaktadır. Örnek verilirse, atıksudaki azot (N) ve fosfor (P)'un alıcı ortamlarda ötrifikasyonu hızlandırdığı ve sucul büyümeyi artırdığı görülmektedir. Bu nedenle azot ve fosforun kontrolü ve deşarjında sınırlandırılması önemlidir. Ayrıca renk parametresi de tekstil atıksularında istemeyen bir parametredir. Yine kimyasal desteği ile renk giderimi yapılarak şu anki deşarj standardının sağlanabilmesi mümkün gözükmektedir. Ancak ileri arıtma yöntemleri sayesinde atıksuyun hem rengi hem de kirlilik değerleri giderilerek atıksuyun geri kullanımı mümkün olmaktadır.

2.2.1. Tekstil Atıksuyu Arıtma Yöntemleri

Aktif çamur sistemi ile biyolojik arıtma uygulamada tekstil atıksularının arıtımında kullanılan en yaygın ikincil arıtma metodudur. Aerobik biyolojik arıtma yöntemlerinin boyaların büyük bir kısmında (özellikle azo boyalar) renk gidermediği veya az giderdiği için etkili olmadığı görülmüştür. Anaerobik ve anaerobik/aerobik ardışık olarak uygulanan biyolojik arıtma proseslerinin renk ve organik madde gideriminde etkili olduğu bulunmuştur (Rai vd., 2005; Khan, Bhawana ve Fulekar, 2012). Sen ve Demirer (2003) gerçek pamuklu tekstil atıksularının

akışkan yataklı reaktörde (FBR) anaerobik olarak arıtılabilirliğini inceledikleri çalışmada %82 KOI ve %59 renk giderim verimi elde etmişlerdir. Gerçek tekstil atıksuyuna anaerobik/aerobik ardışık arıtma sisteminin uygulandığı diğer bir çalışmada değişen işletme koşullarında %85'in üzerinde renk ve %90 civarı KOI giderim verimi elde edilmiştir (Kapdan ve Alparslan, 2005). Yukarı akışlı anaerobik reaktörün atıksu içinde mevcut olan toksik bileşiklere daha dirençli ve xenobiotik ve dirençli bileşikler içeren atıksuların arıtımı için uygun olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından bulunmuştur (Chong vd., 2012; Sarayu ve Sandhya, 2012). Işık ve Sponza (2006) yünlü tekstil endüstrisi boyama prosesinden alınan asit boyama atıksularının anaerobik yukarı akışlı çamur yataklı (UASB) reaktör ve ardışık olarak işletilen anaerobik UASB/aerobik tam karışımlı tank reaktör (CSTR) sisteminde biyolojik olarak arıtılabilirliğini inceledikleri çalışmada sadece UASB reaktörü sonrası anaerobic arıtma ile %51-84 KOI ve %81-96 renk giderimi, UASB/CSTR ardışık anaerobic/aerobic arıtma ile %83-97 KOI ve %80-87 renk giderimi elde etmişlerdir. Frijters vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada çözünmüş ve çözünmeyen boyaların her ikisini içeren ağartma ve boyama proseslerinden kaynaklanan atıksular ardışık anaerobik/aerobik sistemde başarılı bir şekilde arıtılmıştır. Rengin büyük bir kısmı ön asidifikasyon havuzunda ve anaerobik reaktörde giderilmiştir. Anaerobik arıtma sonrası renk %80-95 ve KOI %35-55 arasında giderilmiştir. Anaerobik/aerobik arıtmada toplam %80-90 KOI giderim verimi elde edilmiştir. Somasiri vd. (2013) UASB reaktörde farklı işletme koşullarında gerçek tekstil atıksuyu kullanarak yaptıkları çalışmada %90'ın üzerinde KOI ve %92'in üzerinde renk giderimi elde etmişlerdir. Literatürde çeşitli biyolojik arıtma sistemlerinin araştırılması çalışmaları devam etmektedir. Tekstil atıksularının BOI ve KOI konsantrasyonu anaerobik arıtma için yeterince yüksek olmaması nedeniyle aerobik aktif çamur biyolojik arıtma sistemleri tekstil atıksularının arıtımında yaygın kullanılan bir arıtma prosesi olmuştur.

2.2.2. Tekstil Atıksuyu Renk Giderimi Yöntemleri

Tekstil boyama işlemlerinde kullanılan farklı boya türleri nedeniyle, boyama işlemlerinde oluşan atıksuyun renk değerleri sürekli farklılık gösterir. Özellikle koyu renkli boyaların arıtılması zor ve maliyetlidir. Tekstil atıksularından renk giderimi için çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bunların başında aktif karbon adsorpsiyonu, ozon ile oksidasyon ve Fenton oksidasyonu sıklıkla kullanılan yöntemlerdir.

Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyon yöntemi tekstil atıksularının ileri derecede arıtılması için çok sıklıkla çalışılan ve uygulamasına çevre standartları çok sıkı ülkelerde rastlanan işletme ve yatırım maliyeti oldukça yüksek bir arıtma yöntemidir, Şekil 2.2'de bir tekstil fabrikasına ait pilot ölçekli arıtma tesisi aktif karbon adsorpsiyon kolonlarının görüntüsü verilmiştir. Aktif karbon sistemi ile yüksek oranda organik madde giderilebilir olsa da sürekli olarak 100% renk giderilmesi çok zordur. Diğer taraftan aktif karbon prosesinden geçen suyun tuzluluk değerinde bir değişim olmaz. Bundan dolayı aktif karbon prosesi genellikle membran arıtma sistemleri öncesi bir ön arıtma olarak arıtılmış tekstil atıksularının organik madde konsantrasyonunu düşürmek için kullanılmaktadır (GilPavas vd., 2019; Peláez-Cid vd., 2016).



Şekil 2.2 Aktif karbon adsorpsiyon kolonları.

Ozon ile Oksidasyon

Ozonlama, tekstil atıksularının arıtımında pratikte uygulanan en önemli ileri arıtma prosesidir. Laboratuvar ölçekli ozon jeneratörü ve pilot ölçekli ozon temas tankı görselleri Şekil 2.3 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir. Ozon ve beraberinde suda oluşturduğu radikaller boyalardaki çift bağları hızla parçalayarak çok hızlı şekilde renk giderimi sağlarken biyosit gibi tekstil proseslerinde kullanılan pek çok zehirli maddenin zehirliliğini azaltır ve biyolojik arıtılabilirliğini artırırlar (Rizzo vd., 2013). Ozon dispers haldeki boyalar hariç tüm boya atıksularında %100'e yakın bir renk giderimi sağlar. Literatürde, ham tekstil atıksularında ozon

uygulayan pek çok araştırma mevcut olsa da ozon üretiminin maliyetli olması nedeniyle pratikte dünyada renk standardı olan ülkelerde ozonlama, tekstil endüstri atıksu arıtımında kimyasal veya biyolojik arıtma prosesleri sonrası renk giderimi amacıyla uygulanmaktadır (Turhan vd., 2012).



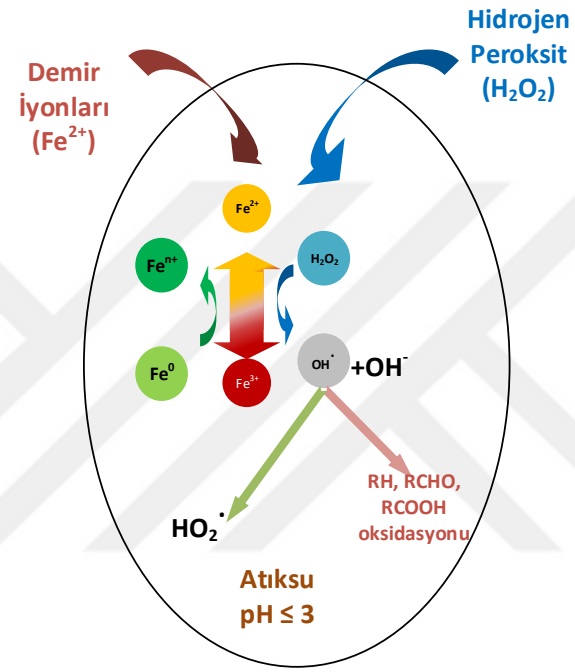
(a) (b)

Şekil 2.3 Ozon ile oksidasyon prosesi (a) ozon jeneratörü, (b) ozon temas tankı.

Ozonlama ile tekstil atıksularından renk tamamen giderilirken KOI giderimi düşük gerçekleşmektedir (25-45%). Ozon, H_2O_2 ile beraber kullanıldığında çok daha fazla hidroksil radikali oluşturarak sadece ozonlama işlemine göre daha etkin renk giderimi elde edilirken arıtılmış atıksuda KOI değeri çok daha düşük seviyelere indirilebilmektedir. Organik madde olan o-fenilendiamin bileşiğinin giderimi ozon ve H_2O_2 beraber kullanılması ile sadece ozon kullanımına göre %24.4 oranında daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir (Arowo vd., 2018). Ozon uygulamasının sağladığı diğer bir avantaj ozonlama sonrası askıdaki maddelerin stabilitesinin azalması ve iplik şeklinde hareket eden boyar maddelerin parçalanarak flok oluşturması ile bir sonraki kimyasal çöktürme ve UF gibi membran arıtma proseslerinin KOI giderme verimlerini önemli miktarda artırmasıdır (Ciardelli vd., 2000). Literatür değerlendirildiğinde ozon ile oksidasyonun tekstil atıksularının arıtımında ara veya son arıtma olarak renk giderimi için kullanılabileceği görülmektedir. Ülkemizde yapılan araştırmalarda ve yapılan bazı tesislerde renk standardının ozon-klorür reksiyonu sonucu oluşan klorlu yan ürünler nedeni ile sağlanamadığı ve aşırı ozon dozu geretirdiği belirlenmiştir.

Fenton Oksidasyonu

Tekstil atıksularının arıtımı ve biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması için üzerinde çok çalışılmış bir arıtma ise Fenton ileri oksidasyonudur. Bu ileri oksidasyon sisteminde hidroksil radikali, asidik bir ortamda (pH<4) hidrojen peroksit (H_2O_2) ve Fe(II) reaksiyonu sonucu oluşur. Hidroksil radikali çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok kirleticiyi parçalayarak mineralize eder. Gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.4'de özetlenmiştir.



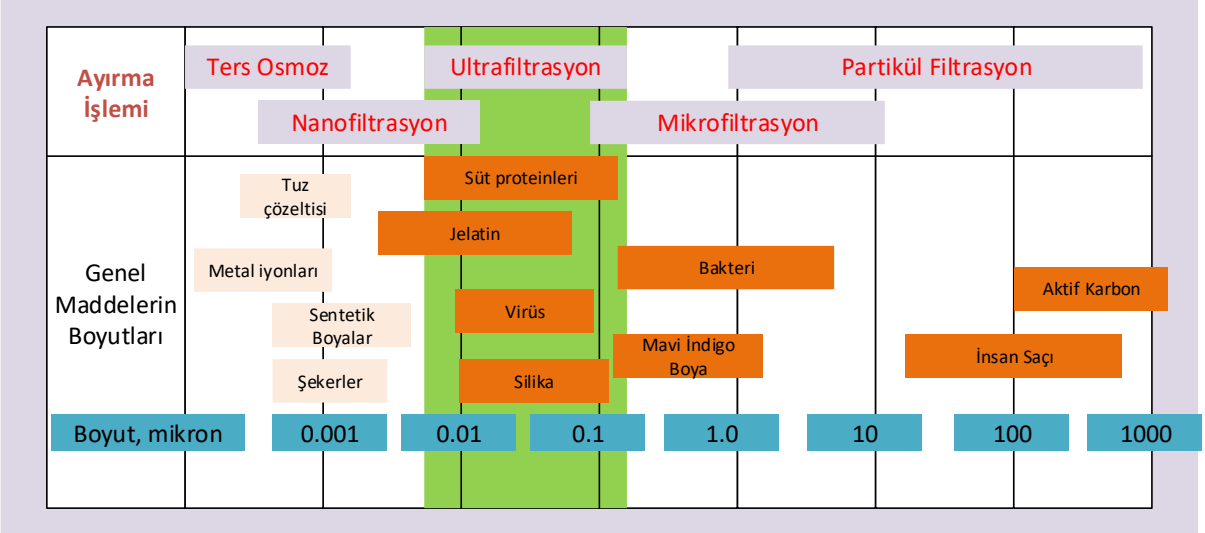
Şekil 2.4 Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının şematik gösterimi.

Fenton prosesi ile yapılan çalışmalar bu prosesin tekstil atıksularının biyolojik arıtılabilirliğini artırdığı, yüksek oranda KOI (%55-85) ve renk giderimi (>98) sağladığını ortaya koymaktadır (Gomez-Herrero vd., 2019; Riaño vd., 2014). Literatürde uzun yıllardır çok yaygın araştırılmasına rağmen Fenton oksidasyonu tekstil endüstrisinde uygulanamamıştır. Çünkü tekstil endüstrisi atıksularının pH'nın düşürülmesi ve tekrar yükseltilmesi aşırı asit-kostik tüketimi gerektirmektedir. Bu işlem sonrası ise atıksuların tuzluluk değeri artmaktadır ve artan tuzluluk değeri tekstil atıksularının geri kazanımını oldukça zorlaştırmakta ve arıtma maliyetlerini arttırmaktadır.

2.2.3. Tekstil Atıksularının Membran Arıtma Sistemleri ile Arıtılması

Membran filtrasyon prosesleri gözenek çapına göre sınıflandırılmaktadır ve bu proseslerin özet gösterimi Şekil 2.5'de verilmiştir. Bu prosesler mikrofiltrasyon (MF) (1 µm), ultrafiltrasyon

(UF) (>10 nm), nanofiltrasyon (NF) (~2 nm) ve ters osmoz (TO) (<2 nm) olarak tekstil endüstrisindeki proseslerde kostik gibi kimyasal solüsyonları ve su geri kullanımı için kullanılmaya başlanmıştır (Dilaver vd., 2018; Lafi vd., 2018; Zhao ve Wang, 2017). MF askıdaki katı maddelerin UF ise 10 nm den büyük bakteri, virüs, boya, protein gibi maddelerin giderilmesi için kullanılmaktadır. NF ve TO membran prosesleri ise tuz iyonları gibi çözünmüş haldeki inorganik iyonların giderilerek suların geri kullanılması için kullanılmaktadırlar (Epsztein vd., 2015; Ricci vd., 2015; Valladares Linares vd., 2015).



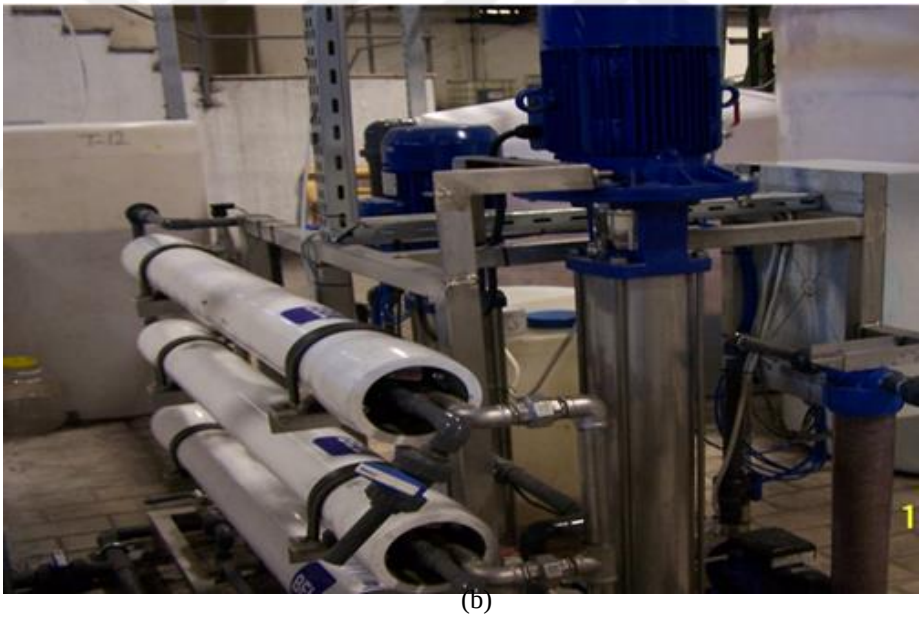
Şekil 2.5 Membran prosesleri gözenek çapları ve tutabildiği maddeler.

Tekstil atıksuyu pilot ölçekli UF ve NF membran arıtma üniteleri Şekil 2.6 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Proseslerde elde edilen ürün suları yeniden kullanılabilecek kalitede olmaktadır. Membranlarda belli bir debide su elde etmek için gerekli membran yüzey alanı ve enerji miktarı membran gözenek çapı küçüldükçe artar. Gözenek çapı çok düşük olan NF ve TO membran sistemlerinin yatırım ve işletme maliyeti oldukça yüksektir çünkü nano boyutta olan gözeneklerden suların süzülmesi için çok yüksek basınçlara ihtiyaç duyulur. Tüm bu maliyetler özellikle suyun askıdaki madde ve organik madde miktarına göre artar. Bu maddeler membran filtrelerinde tıkanmalara, filtrelerin ömrünün kısalmasına, filtrelerden geçen suyun debisinin azalmasına, gerekli basıncın veya gerekli enerji ihtiyacının artmasına sebep olarak arıtma maliyetini yükseltirler. Bundan dolayı mevcut uygulamalarda MF+UF veya sonrasında kullanılan aktif karbon adsorpsiyon prosesleri NF ve TO membran proseslerinin ön arıtması olarak kullanılmaktadır. Tekstil atıksularında NF ve TO proseslerinin kullanımının getirdiği yüksek işletme maliyetinin yanı sıra proseslerde oluşan konsantre atığın bertarafı dezavantaj

olarak karşımıza çıkmaktadır. İçerdiği yoğun kirleticiler nedeniyle doğrudan deşarj edilemeyen konsantre atıksuları ileri arıtma yöntemleri ile arıtıldıktan sonra deşarj edilebilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.6 Tekstil atıksuyu pilot arıtma sistemi (a) ultrafiltrasyon ünitesi, (b) nanofiltrasyon ünitesi.

Membran sistemlerinin kullanımında en önemli sorunlardan birisi membran tıkanmaları ve sonrasında gerekli olan yıkama ve membran değişme maliyetleridir. Tekstil boyama atıksularının direkt membranlar ile arıtılması durumunda filtre edilen atıksu miktarı çok kısa sürede azalmakta ve membranların tıkanmasına neden olmaktadır (Tan vd., 2017). Aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde yüksek oranda giderilen organik madde ve renk nedeniyle bu biyolojik sistemler sonrası uygulanacak membran ileri arıtma sistemleri ile tekstil atıksularının ekonomik olarak tekrar kullanılabileceği öngörülmektedir (Zheng vd., 2013). Son yıllarda boya

banyolarında su ile birlikte tuz geri dönüşümünü sağlayan entegre membran arıtma sistemleri araştırılmaya başlanmıştır (Dasgupta vd., 2015). Membran proseslerinde ortalama %65 temiz su ve %35 konsantre atık oluşur. Atıksu arıtımında kullanılan TO konsantre atıkları, deniz suyu membran arıtma sistemlerine göre daha az tuzluluğa sahiptir. Fakat daha yüksek miktarda organik ve mikro kirletici içermekte ve deşarj kriterlerini sağlamamaktadır (David vd., 2010). Bundan dolayı konsantre membran atıksuları genellikle arıtılarak deşarj edilmesi gereken bir atıksu problemi olarak görülmektedir (Ahmad ve Baddour, 2014; Dasgupta vd., 2015). Avrupanın birçok ülkesinde tuzluluk parametresi atıksuların deşarjında sınırlayıcı faktördür. Sıfır deşarj fikri, tekstil endüstrisinde hali hazırda kimyasal, biyolojik ve membran proseslerin kombinasyonu halinde önerilen, uygulaması zor sistemlerdir. Yapılan çalışmalar işletme maliyeti yüksek TO membran sistemleri yerine endüstriyel atıksuların daha düşük maliyetle NF membran sistemleri ile arıtılabileceğini göstermektedir (Yan vd., 2016).

Son yıllarda membran konsantre atıksularının haciminin azaltılması veya membran sistemleri ile arıtılmış suların iletkenlik değerinin düşürülmesi için iyon değiştirici membranların kullanıldığı elektrodiyaliz (ED) sistemleri araştırılmaya başlanmıştır (Lafi vd., 2018; Lin vd., 2015). Yüksek tuz oranına sahip TO konsantre atıksuları bipolar membranların kullanıldığı bipolar membran elektrodiyaliz (BPMED) yöntemi ile asit ve baz ürünlerine dönüştürülerek geri kullanılması sağlanmıştır (Reig vd., 2016). Tekstil atıksularında ED veya BPMED sistemlerinin araştırılması ile ilgili literatür araştırmaları çok sınırlı sayıdadır. ED prosesi aynı zamanda çok yüksek su geri kazanımı sağladığından dolayı (>%98) çeşitli membran uygulamalarında arıtılmış sulardan saf su elde edilmesi veya iletkenliğin sanayide istendiği şekille düşük değerlere çekilmesi içinde kullanılmaktadır. Literatür değerlendirildiğinde acı su kategorisinde olan arıtılmış tekstil atıksularının ED/BPMED prosesleri ile ekonomik olarak konsantre atıksu oluşturmadan arıtılarak geri kullanılabileceği görülmektedir.

2.2.3.1.Membran Konsantre Atıksularının Arıtılması

Membran filtrasyon prosesleri işletimi sırasında konsantre atıksu meydana gelmektedir. Oluşan bu atıksuyun konsantrasyonu normal atıksulara göre oldukça fazladır ve doğrudan alıcı ortama deşarj edilemez. Bu sebeple membran filtrasyon işlemlerinden sonra konsantre kısmının ayrı bir arıtma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Literatürde genel olarak yer bulan, membran konsantre atıksularının arıtım yöntemleri ile ilgili aşağıda özetlenmiştir.

Evaporasyon-Kristalizasyon: Tuzlu solüsyonlardan tuz ile suyun ayrılması için kullanılan en yaygın yöntem buharlaştırma havuzlarıdır. Konsantre bertarafında, kurak iklimlere sahip bölgelerde yüksek buharlaşma oranları nedeniyle kullanılmaktadır. Buharlaştırma havuzları birbirine seri bağlı havuzlardan oluşur. Bu havuzlara membran konsantresi alınır, güneş ve rüzgar yardımıyla buharlaştırılır. Özellikle denize uzak, kurak ve yarı-kurak bölgelerde TO konsantre ve yoğun tuzlu atıksuların bertaraf edilmesi için kullanılan genel yöntemlerden bir tanesi güneş ile buharlaştırmadır (Amjad vd., 2018). Diğer taraftan, buharlaştırma havuzları özellikle düşük buharlaşma oranına sahip bölgelerde yüksek alan ihtiyacı gerektiren ve sızıntıların yer altı sularını tehdit edebileceği bölgelerde, geniş alanlara ihtiyaç olduğu için çok yaygın olarak kullanılmamaktadır (Macedonio vd., 2011). Körfez ülkelerinde özellikle Arabistan'da denize uzak bölgelerde konsantre atıksular buharlaştırma havuzlarına deşarj edilmektedir. Fakat bu deşarj işlemi kontrolsüz yapıldığında havuzlara yakın bölgedeki toprak özellikleri bozulmakta, toprak pH'ı, elektriksel iletkenlik değeri ve çözünmüş iyon konsantrasyonununda artış gözlemlenmektedir (Al-Faifi vd., 2010). Buharlaşma sonrası geriye kalan tuz havuz içinden bertaraf ya da tekrar kullanım için alınmaktadır (Pérez-González vd., 2014). Literatürde rüzgar destekli yoğun buharlaşma (RDYB) tekniği aşka bir buharlaştırma tekniği olarak geliştirilmiştir. RDYB tuz transferine neden olan küçük damlacıklarının oluşumu meydana gelmeden rüzgarın kurutma gücünü kullanan, daha az arazi gerektiren bir metottur (Macedonio vd., 2011). Evaporasyon ve kristalizasyon yöntemlerinin birleştirilmesi ile birlikte NaCl, KCl, $CaSO_4.2H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$ gibi değerli tuzların geri kazanılabileceği öngörülmüştür (Shahmansouri vd., 2015). Tuz geri kazanımının maksimum seviyeye çıkarılabilmesi için çökelmenin önlenebilmesi amacı ile kireç-soda arıtımından sonra konsantrelerde evaporasyon ve kristalizasyon aşamaları (Loganathan vd., 2016)tarafından denenmiş ve %51-58 oranında saflıkta magnezyum hidroksit eldesi sağlanmıştır.

Elektrodiyaliz (ED) sistemleri: ED sistemleri son yirmi yıldır ticari olarak kullanılmakta olan sistemlerdir. ED temelde iyonların elektrik alan yardımı ile ayrılması esasına dayanmaktadır. Sistemde anot ve katot, bir elektrik devresini sağlayacak şekilde doğru akım kaynağına bağlanır. Anot ve katotun arasındaki bölme ise anyon ve katyon seçici membranlar ile ayrılır. Bu sayede membranların arasından geçen atıksuyun iyonlarına ayrılması sağlanır. Dünya çapında ED esaslı sistemler pilot ve tam ölçekli olarak çalıştırılmaktadır. ED Amerika'da 1970'li yıllardan beri bir tuzsuzlaştırma yöntemi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca İspanya, Slovakya, Avusturya, Kanada, Rusya ve Çin gibi farklı ülkelerde de tam ölçekli olarak

kullanılmaktadır (Mahmoud ve Hoadley, 2012). Sistemde aşağıdaki şekilde özetlendiği gibi anyon ve katyon elektrotlar arasında elektrik potansiyeli ile anyon ve katyonlar atıksudan ayrılarak atıksuların tuzsuzlaştırılması sağlanırken konsantre atıksuda tuz yoğunluğu artırılarak düşük hacimde tuz solüsyonu oluşturulmaktadır.

2.2.4. Tekstil Endüstrisinde İleri Arıtma Maliyetlerinin Değerlendirilmesi

Yukarıda özetlendiği gibi dekolorant ve ozonlama arıtma metotları, tekstil atıksularında uygulanabilir renk giderme metotlarıdır. Diğer taraftan TO arıtma sektöründe atıksuların arıtılmasında en çok önerilen system olup bu sistemin maliyeti NF ve elektrodiyaliz sistemlerine göre çok daha yüksektir. TO ve NF sistemlerinde yüksek miktarda konsantre atıksuyu üretilmektedir. Arıtma sektöründe hali hazırda tek tiicari uygulama olarak önerilen buharlaştırma ünitesi membran konsantre kontrol metotları içerisinde en fazla enerji tüketen dolayısı ile işletme maliyeti en yüksek prosestir. ED metodunun termal evaporasyona göre daha az maliyetli olduğu literatürde yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. ED için gereken enerji miktarının 1-7 kW sa/m^3, termal evaporasyon için gereken enerji miktarının ise 25 kW sa/m^3 olduğu belirtilmiştir (Korngold vd., 2009, 2005). ED prosesi, TO atıksularının daha konsantre ve daha az hacme getirilerek evaporasyon maliyetinin düşürülmesi için de kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının TO arıtılması sonucunda elde edilen membran konsantre atıksularının hacminin düşürülmesi, sadece buharlaştırma yapan tesislerde enerji tüketiminin düşürülmesi ile kurulum maliyetinin 110 günde geri kazanılabildiği belirtilmiştir (Praneeth vd., 2014). Yapılan çalışmalarda renk giderme metotlarından ozonlama işleminin yaygın uygulanmakta olan dekolorant ile renk giderme işlemine göre daha ekonomik olduğu fakat klorür konsantrasyonun çok yüksek olması durumlarında ozonlama sırasında klor ve toksik klorlu bileşiklerin oluştuğu ve renk giderimi için aşırı ozon dozlanması gerektiği görülmüştür (Aydin vd., 2018).

2.3.ELEKTROMEMBRAN ARITMA YÖNTEMLERİ

Elektrodiyaliz, sürekli elektrodeiyonizasyon difüzyon diyaliz gibi elektromembran prosesler tuzlu ve acı suların arıtılarak tuzsuzlaştırılması işleminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tuzsuzlaştırma işleminin yanı sıra endüstriyel atıksuların arıtılmasında (Ghyselbrecht vd., 2014) ve yüksek kaliteli endüstriyel proses sularının üretilmesinde (Strathmann vd., 2013) sıklıkla kullanılmaktadır. Sürekli elektrodeiyonizasyon, kapasitif deiyonizasyon, bipolar

membran elektrodiyaliz gibi proseslerin geliştirilmesi ile elektromembran proseslerinin uygulama alanları genişledi. Ters elektrodiyaliz prosesi (EDR), mikrobiyal yakıt hücresi (MYH), iyon değiştirici membran biyoreaktör (IDMBR) son yıllarda önem kazanan elektromembran prosesleridir. Elektromembran proses terimi aslında uygulama ve içerik olarak birbirinden çok farklı amaçlarda kullanılan işlemlerin tümüne verilen bir isimdir. Fakat bu proseslerin tamamı elektriksel bir akım yardımı ile bir iyon seçici membrandan kütle transferine dayanmaktadır (Strathmann, 2010a). Elektromembran prosesler, bir elektrolit solüsyonundan iyonların giderilmesi, asit, baz veya klor gazı üretimi veya da bir yakıt hücresinde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılmaktadır.

2.3.1. İyon Değiştirici Membranlar

İyon değiştirici membranlar, elektromembran proseslerinin en önemli parçasıdır ve çalışma prensipleri açısından iyon değiştirici reçinelere benzemektedir. Katyon değiştirici membran ve anyon değiştirici membran olmak üzere iki çeşit iyon değiştirici membran bulunmaktadır. Katyon değiştirici membran polimer üzerine negatif yüklü grupların sabitlenmesi ile oluşturulur. Sabit negatif yükler hareketli pozitif yükler ile elektriksel denge halindedir. Bu pozitif yüklere karşı iyon denir. Bunun yanında ise az miktarda hareketli anyonlar bulunur ve bunlara ko-iyon adı verilir. Katyon değiştirici membranda sabit yükler nedeniyle sadece katyon transferi yapılır Anyon değiştirici membran ise polimer üzerine pozitif yüklü grupların sabitlenmesi ile oluşturulur ve polimer üzerine pozitif yükler sabitleştirilmiştir. Bu sebepten dolayı anyonların transferine olanak sağlar.

İyon değiştirici membranların özelliklerini polimer ağının yoğunluğu, polimerin hidrofobik veya hidrofilik oluşu, polimere sabit yüklerin türü ve konsantrasyonu gibi parametreler belirler. En çok tercih edilen iyon değiştirici membranlar yüksek seçici-geçirgenliğe sahip olanlar ve düşük elektriksel dirence sahip olanlarıdır. Bunun haricinde mekanik, kimyasal ve termal kararlılığı da çok önemlidir. Günümüzde membran teknolojisi oldukça gelişmiştir ve her prosese göre membran tasarımları mevcuttur (Strathmann, 2010b).

2.3.1.1.İyonların Membran ve Sıvı İçerisinde İletimi

Membran ve solüsyon içerisinde bir bileşenin iletim hızı, o bileşenin konsantrasyonuna, ortam içerisindeki hareket kabileyetine ve üzerine etki eden kuvvetlere göre değişim gösterir. Konsantrasyon ve ortam içerisindeki hareket kabileyeti etrafındaki diğer bileşenler ile ilişkisine

göre belirlenir. Üzerine etki eden kuvvetler ise elektrokimyasal potansiyel farka göre değişim gösterir. Bir elektrolit solüsyona elektriksel potansiyel uygulamak için iki adet elektron iletken solüsyon ile temas halinde olması gerekir. Elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde, elektron iletkenliği bir elektrokimyasal reaksiyon ile iyonik iletkenliğe dönüşür. Elektrolit solüsyonlar içerisinde pozitif ve negatif elektriksel yükler her zaman eşit olmalıdır (Strathmann, 2010b).

2.3.1.2.Elektrolit Solüsyonu İçerisinde Elektrik Akımı ve Ohm Kanunu

Bir elektrolit solüsyonu içerisinde bulunan iki elektrot arasında potansiyel fark oluşturulduğunda, sıvı içerisinde bulunan anyonlar anoda doğru hareket ederler ve elektrokimyasal reaksiyon içerisinde bir elektronlarını elektroda vererek okside olurlar. Katyonlar ise katoda doğru hareket ederler ve elektrottan bir elektron alarak indirgenirler. Bu şekilde, elektrolit içerisinde iyonların iki elektrot arasında hareket etmesi ile elektriksel yüklerin yani elektrik akımının taşınması sağlanır. Elektronların metalik bir iletkenden taşınması ile ilgili aynı matematiksel denklem yani Ohm kanunu, elektrolit içerisinde akımın taşınmasında kullanılır;

$$U = R \times I \tag{2.1}$$

Burada, U; iki elektrot arasındaki elektriksel potansiyel fark (V), I; elektriksel akım (A), ve R ise elektriksel dirençtir (Ω). Verilen direnç, R değeri malzemenin spesifik iletkenlik değerinin, iki elektron kaynağı arasındaki mesafe ve elektrik akımının geçtiği malzemenin kesit alanının bir fonksiyonudur;

$$R = \rho \frac{l}{q} \tag{2.2}$$

Burada, R; toplam direnç, ρ; iletken malzemenin özgül direnci (Ωm), l; iletken malzemenin uzunluğu (m), ve q; iletken malzemenin kesit alanı (m^2) olarak verilmiştir.

Direncin ve özgül direncin 1'e bölümü ile sırasıyla iletkenlik ve özgül iletkenlik değeri bulunur;

$$S = \frac{1}{R} \quad ve\ \kappa = \frac{1}{\rho} \tag{2.3}$$

Burada, S; iletkenlik (1/Ω) ve κ ise özgül iletkenlik (1/ Ωm) değeridir.

Bir metal iletkenin elektron iletkenlik değeri bir solüsyon içerisindeki iyonların iletkenlik değerinin 3-5 katı büyüklüğündedir. Metallerin iletkenlik değeri sıcaklık artışı ile azalırken, elektrolit solüsyonlarının iletkenlik değeri sıcaklık artışı ile artış gösterir. Elektron ile iyon iletkenliği arasındaki en önemli fark, iyon iletkenliği her zaman kütle transferi ile gerçekleşirken elektronların kütlesi çok küçük olduğu için gerçekte elektron iletkenliğinde kütle transferi yoktur (Strathmann, 2010b).

Elektrolit solüsyonun iletkenliği; solüsyonun iyon konsantrasyonuna ve değerlik yüküne bağlı olarak farklılık gösterir. Eşdeğer iletkenlik aşağıdaki formülde verilmiştir.

$$\Lambda_{eş} = \frac{\kappa}{C(z_a v_a + z_c v_c)} \tag{2.4}$$

Burada, $\Lambda_{eş}$; eşdeğer iletkenlik (m^2/ Ω eş), C elektrolit solüsyonunun molar konsantrasyonu (mol/m^3), z_a ve z_c sırasıyla anyon ve katyonların değerlik yükü (eş/mol), v_a ve v_c ise sırasıyla anyon ve katyonların stokiyometrik katsayısı (-) olarak verilmiştir.

2.3.1.3.İyon Değiştirici Membran ve Elektrolit Solüsyonu İçerisinde Kütle Taşınımı

Bir elektrolit solüsyonu veya iyon değiştirici membran içerisinde kütle taşınımı, birbirinden bağımsız şekilde gerçekleşen katyonların, anyonların ve solüsyonun taşınmasını kapsar. İyonların taşınımı elektrokimyasal potansiyel gradyan sayesinde gerçekleşirken, solüsyonun membrandan taşınımını ozmotik ve elektroozmotik etkiler gerçekleştirir.

2.3.1.4.İyon Taşınımında Akıc ve İtici Güç

Bir elektromembran prosesinde bileşenelerin akısına etki eden itici gücü elektrokimyasal potansiyel gradyan oluşturur. Aşağıdaki formülde sabit sıcaklıkta potansiyel gradyanların ilişkisi verilmiştir;

$$d\tilde{\mu} = d\mu_i + d\varphi = \overline{V}_i dp + RTd\ \ln a_i + z_i F d\varphi \tag{2.5}$$

Formülde verilen elektrokimyasal potansiyel gradyanları; $d\tilde{\mu}, d\mu, d\ lna_i, dp, d\varphi$ sırasıyla potansiyel (J/mol), kimyasal potansiyel (J/mol), aktivite (mol/m^3), hidrostatik basınç (Pa) ve elektriksel potansiyeli (V) temsil etmektedir. F; Faraday sabiti (A s/eş), R; gaz sabiti (J/mol K), T; sıcaklık (K) olarak verilmiştir. Bir elektrokimyasal prosesteki kütle transferi, sabit basınç

sıcaklık altında, itici güçlerin fonksiyonu olarak aşağıda verilen fenomenolojik denklem ile tanımlanabilir;

$$J_i = \sum_i L_{ik} \frac{d\eta_k}{d_z} = \sum_i L_{ik} \left(RT \frac{d \ln a_i}{d_z} + z_i F \frac{d\varphi}{dz} \right) \quad (2.6)$$

Burada, L_{ik} akılara etki eden sürücü kuvvetlerin fenomenolojik katsayısını ($mol^2/N\ m\ s$), alt simge i ve k ise çeşitli sistem bileşenlerini belirtmektedir.

Bileşenlerinin aktivitesi konsantrasyonu ile aynı ve bireysel akıları arasında bir bağlantı olmayan ideal bir solüsyon kabul edildiğinde Denklem (2.6), aşağıda verilen Nerst-Plank akı denklemi ile eşdeğer olacaktır;

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dz} + \frac{z_i F C_i}{RT} \frac{d\varphi}{dz} \right) \quad (2.7)$$

Burada, D_i i bileşeninin difüzyon katsayısını (m^2/sn) ifade etmektedir ve aşağıda verilen formül ile ifade edilmektedir;

$$D_i = \frac{L_{ii} RT}{C_i} \quad (2.8)$$

Burada, ilk terim olan $D_i(dC_i/dz)$ bileşenin difüzyonu, ikinci terim ise $D_i(z_i C_i F/RT)(d\varphi/dz)$ ise bileşinin transferini ifade eder (Strathmann, 2010b)

2.3.1.5.Elektrik Akım ve İyon Akısı

Bir elektrolit sıvısı içerisinde elektrik akımı sadece iyonlar vasıtasıyla taşınır ve aşağıda verilen formül ile ifade edilir;

$$i = \frac{I}{A} = F \sum_i z_i J_i \quad (2.9)$$

Burada, i; akım yoğunluğu (A/m^2), I; akım (A), A; membran yüzey alanı (m^2), F; Faraday sabiti (A s/eş), J; akı ($mol/m^2\ s$)ve z; yük değerliği (eş/mol), alt simge i ise; katyon ve anyonları ifade etmektdir.

Formül (2.9) içerisine Formül (2.7) yeniden yazılırsa akım yoğunluğu aşağıda verilen formül ile bulunur;

$$i = F\sum_i z_i J_i = F^2 \sum_i z_i^2 \frac{(C_i D_i)}{RT}\left(\frac{RT}{z_i C_i F}\frac{dC_i}{d_z} + \frac{d\varphi}{d_z}\right) \quad (2.10)$$

Burada, i; akım yoğunluğu, C; konsantrasyon, F; Faraday sabiti, φ; elektrik potansiyeli, z; yük değeri, D; iyon difüzyonluğu, R; gaz sabiti, T; mutlak sıcaklık ve alt simge i ise; anyon ve katyonları ifade etmektedir (Strathmann, 2010b).

2.3.1.6.Taşıma Sayısı ve Membran Permselektivitesi

Bir elektrolit solüsyon içerisinde elektrik akımı iyonlar tarafından taşınmaktadır. Katyon ve anyonlar genel akımı farklı oranlarda taşımaktadır. İyon değiştirici membranlarda ise akım karşı-iyonlar tarafından taşınmaktadır. Belli iyonlar tarafından taşınan akımın oranı taşıma sayısı ile ifade edilir ve aşağıda verilen formül ile hesaplanır;

$$T_i = \frac{z_i J_i}{\sum_i z_i J_i} \quad (2.11)$$

Burada, T_i ; i elemanların taşıma sayısı, J_i; akı, z_i ; ise yük değerliğidir. Taşıma sayısı T_i, i iyonları tarafından taşınan toplam akımın oranını ifade ederken solüsyon içerisindeki iyonların toplam taşıma sayısı 1'e eşittir.

İyon değiştirici membranların kullanıldığı proseslerde önemli parametrelerden bir tanesi de membran permselektivitesidir (seçici geçirgenlik). Permselektivite bir membranın geçirdiği belli bir yüklü iyonun ve tuttuğu diğer karşı yüklü iyonun derecesini ifade eder. Katyon ve anyon değiştirici membranın permselektivitesi aşağıda verilen formül ile ifade edilir;

$$\Psi_{\text{kdm}} = \frac{(T_c^{kdm} - T_k)}{T_a} \quad ve \quad \Psi_{\text{adm}} = \frac{(T_a^{adm} - T_a)}{T_k} \quad (2.12)$$

Burada, ψ; membran permselektivitesi, T; taşıma sayısı (-), alt simge kdm ve adm; katyon ve anyon değiştirici membran, alt simge k ve a ise katyon ve anyonu ifade etmektedir.

İdeal bir permeselektif membran sadece solüsyon içerisinde bulunan katyonları geçirir, katyon değiştirici membran içerisinde karşı iyonların taşıma sayısı T_c^{kdm} =1 ve membranın

permselektivitesi ise ψ^{kdm} =1'e eşittir. Katyon değiştirici membranın taşıma sayısı ile elektrolit solüsyonu içerisindeki taşıma sayısı benzer olduğunda yani $T_k^{kdm}=T_k$ olduğunda membranın permselektivitesi sıfıra yaklaşır ($\psi^{km}=0$). Aynı önerme anyon değiştirici membran için de geçerlidir.

2.3.1.7.Membran Ko-iyon Permselektivitesi

İyonların membran üzerinden taşınma oranı solüsyon içerisindeki konsantrasyonu ve hareket kabiliyeti ile belirlenir. Membran üzerine bağlı yüklerin konsantrasyonu her zaman karşı-iyonların konsantrasyonuna yakın olur. İyonların hareket kabiliyeti membran yapısına ve iyonların çapına bağlıdır ve bir solüsyon içerisindeki iyonların hareket kabileyeti birbirinden çok da farklılık göstermez. Bunların dışında H^+ ve OH^- iyonlarının hareket kabiliyetleri diğer iyonlara göre 5-8 kat daha fazladır (Strathmann, 2010b). Memrab içerisindeki farklı karşı-iyonların konsantrasyonları genellikle elektroseçicilik olarak ifade edilen elektrostatik etkiler ile belirlenmektedir. Örnek olarak bağlı yük olarak SO_3 grubu içeren bir katyon değiştirici membranın karşı-iyon değişim sırası aşağıda verilmiştir;

$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ag^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

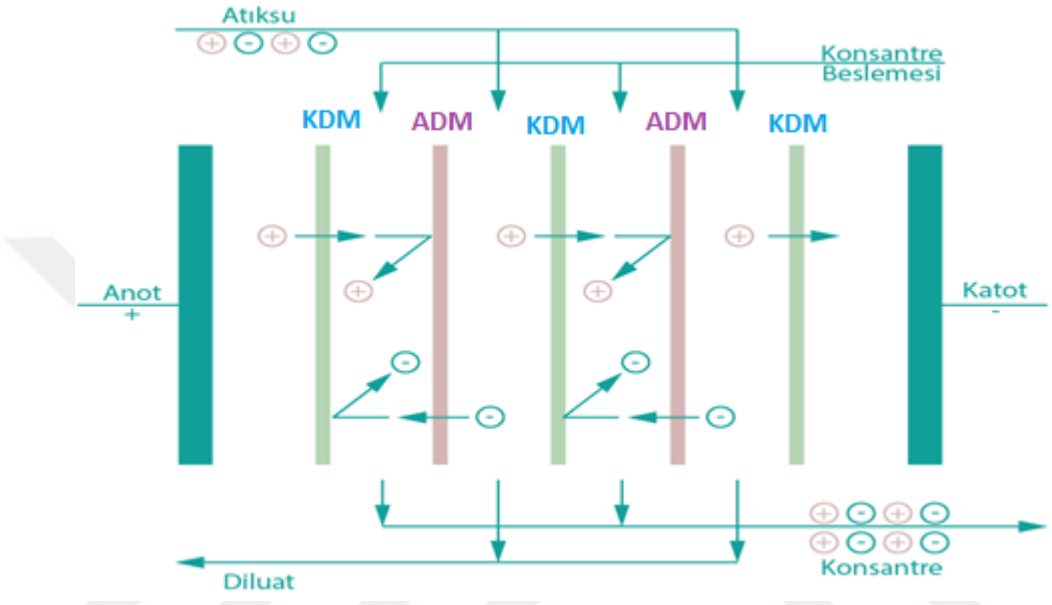
Dörtlü amonyum grubu içeren anyon değiştirici membran için verilen karşı-iyon değişim sırası ise aşağıdaki gibidir;

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

2.3.2. Elektrodiyaliz Prosesi

Elektrodiyaliz sisteminin endüstriyel uygulamaları 25 yıl önce başlamasına rağmen elektrodiyaliz işleminin çalışma prensibi yaklaşık 100 yıldır bilinmektedir. Elektro-membran prosesi çalışmaları 1890 yılında Ostwald'ın çalışmaları ile başlamıştır. Elektrodiyaliz, elektriksel alan etkisi altında seçici gerçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı elektrokimyasal ayırma süreci olarak, diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir prosestir (Moura Bernardes ve Rodrigues, 2014). Elektrodiyaliz prosesi tüm dünyada kullanılan kendisini kanıtlamış bir teknolojidir. Avrupa'da birçok endüstriyel tesis ters ozmos ve destilasyon prosesleri yerine ED prosesinin kullanımını tercih etmektedir. Şekil 2.7'de elektrodiyaliz prosesinde elektriksel akıma bağlı olarak iyon hareketlerinin nasıl gerçekleştiği

gösterilmiştir. ED prosesi uzun yıllardır demineralizasyon ve tuzsulaştırma işlemlerinde uygulanmaktadır. Elektromembran proseslerde verimi kullanılan tuz konsantrasyonu, sıcaklık, pH, iyonik kuvvet gibi parametreler etkilemektedir. Tuzlu sulardan içilebilir düzeyde su elde edimesi, kostik soda üretimi, ağır metal geri kazanımı, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, atıksulardan çeşitli iyonların uzaklaştırılması için ED yöntemi kullanılabilmektedir.



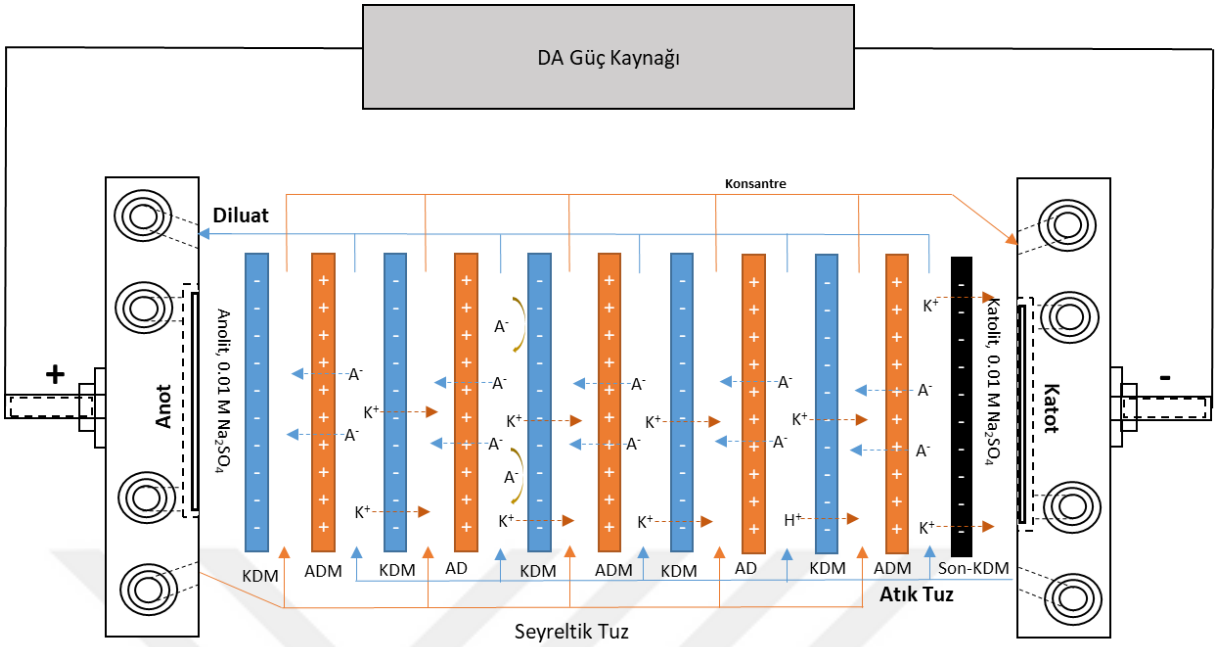
Şekil 2.7 Elektrodiyaliz sistemi iyon transferleri (KDM: katyon değiştirici membran, ADM: anyon değiştirici membran)

ED prosesinin kullanılmasının çeşitli avantajları vardır. İlk olarak ED sistemi öncesinde düşük maliyetli ön arıtma yöntemleri yeterli olurken, sistemde yüksek basınca ihtiyaç olmadığından dolayı işletimi sessiz, kolay ve sorunsuzdur. Ayrıca iyon değiştirici membranların ömrü daha uzun olurken, membranların korunması için ilave kimyasal madde kullanımına ihtiyaç duyulmaz. Bakım ve işletme maliyeti açısından bakıldığında diğer membran proseslerine göre düşük maliyetlidir. Bunların yanında ED prosesi su ve atıksulardan iyon ve çözünmüş katı maddelerin giderilmesinde yüksek oranda verim sağlar. Son olarak oluşan konsantre kısmı diğer membran proseslerine göre hacmen daha düşüktür ve BPMED prosesi gibi ED proseslerinde konsantre oluşmaz. ED prosesinde bahsedilen bu avantajların dışında tüketilen yüksek elektrik enerjisi ve maliyet, atıksu arıtımında organik madde gideriminde ve dezenfeksiyon işleminde etkili olmaması sistemin dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca konvansiyonel ED prosesinde düşük de olsa konsantre akım oluşması ve ED prosesini işletebilecek yetişmiş eleman eksikliği sistemin eksik yönleridir.

İyon seçici membranları kullanan elektrodiyaliz genelde sürücü kuvvet olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının etkisi altında çalışmaktadır. Elektrodiyaliz hücresi anot ve katot arasına yerleştirilmiş bir dizi katyon ve anyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Sulu tuz çözeltisi gibi iyonik bir çözelti bu hücre sistemine pompalanırsa, akım varlığında elektriksel potansiyel fark oluşacak ve bu potansiyel fark sayesinde pozitif yüklü katyonlar katota doğru, negatif yüklü anyonlar anoda doğru hareketlenecektir. Katyonlar katyon seçici membrandan geçerken, anyon seçici membrandan geçemez tutulurlar. Benzer şekilde anyonlarda anyon seçici membrandan geçebilirken, katyon seçici membrandan geçemezler ve tutulurlar. Sonuçta bazı bölümlerde iyon konsantrasyonu düşerken bazı bölümlerde artmaktadır (Reig vd., 2016).

2.3.2.1.Elektrodiyaliz Prosesi Mekanizması

İyon seçici membranları kullanan elektrodiyaliz, genelde sürücü kuvvet olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının etkisi altında çalışmaktadır. Elektrodiyaliz hücresi anot ve katot arasına yerleştirilmiş bir dizi katyon ve anyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Sulu tuz çözeltisi gibi iyonik bir çözelti bu hücre sistemine pompalanırsa, akım varlığında elektriksel potansiyel fark oluşacak ve bu potansiyel fark sayesinde pozitif yüklü katyonlar katota doğru, negatif yüklü anyonlar anoda doğru hareketlenecektir. Katyonlar negatif yüklü olan katyon seçici membranların üzerinden geçerken, pozitif yüklü anyon seçici membranlar üzerinden geçemez, tutulurlar. Benzer şekilde anyonlar da anyon seçici membranlardan geçebilirken, katyon seçici membranlardan geçemezler ve tutulurlar. Sonuçta bazı bölümlerde iyon konsantrasyonu düşerken bazı bölümlerde artmaktadır. İyon konsantrasyonu azalan bölmeye diluat bölmesi, iyon konsantrasyonu artan bölmeye ise konsantre bölmesi adı verilir. Anot ve katot bölmelerinde kullanılan elektrolit sıvılarına ise sırasıyla anolit ve katolit adı verilir. Anolit ve katolit sistemde kullanılmasının amacı elektrotlar üzerinde iletkenliği sağlayan sıvının sürekli olarak bulundurmaktır. Konsantre bölmesinde ise başlangıçta su içerisinde iletkenliği sağlamak amacıyla seyreltik bir tuz çözeltisi kullanılır. Zamanla konsantre bölmesinde iletkenlik artar fakat diluat bölmesinde azalır. Diluat bölmesinde iyon konsantrasyonunun azalması sistemde elektrik akımının taşınmasını zorlaştıracağı için sistemin direncini arttırır ve sistemde daha fazla miktarda enerji tükenmesine neden olur. Bu sebeple diluat bölmesi konsantrasyonu belli bir seviyenin altına indirilmez. Çok bölmeli elektrodiyaliz prosesinde iyonların membranlar üzerinden transferi, ED sistemi bölmeleri ve bu bölmelerde yer alan sıvıların şematik olarak gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Elektrodiyaliz sisteminin işleyiş prensibi ve iyonların membranlar üzerinden taşınması.

2.3.2.2.Elektrodiyaliz Prosesi İşletme Parametreleri

Elektrodiyaliz prosesinde membranlar üzerinden taşınan iyonların konsantrasyonu sisteme verilen elektriksel akım, I (A) veya akım yoğunluğu, í (A/cm^2) ile doğru orantılıdır. ED prosesine verilen elektriksel akım, aşağıda verilen eşitlikle ifade edilebilir:

$$I = z \times F \times Q \times \Delta c_i \times \xi \qquad (2.13)$$

Burada, z; değerlik, F; Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 C/mol), Q; debi (L/sn), Δc_i; besleme ve konsantre arasındaki derişim farkı (eq/l), ξ; akım kullanımıdır.

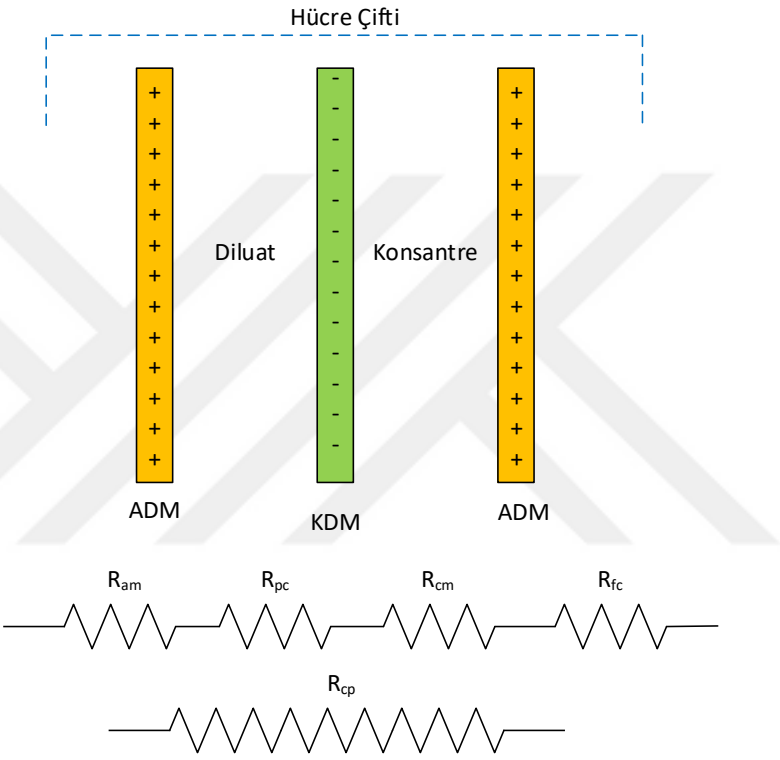
Ohm kanununa göre, elektriksel akım elektriksel potansiyel ile alakalıdır ve Formül (2.13)'de verilen eşitlik ile ifade edilmiştir. Membran yığınına uygulanan toplam direnç R ile ifade edilebilir. R'nin değeri yığındaki hücre çifti sayısı (N) ile hücre çiftinin direnci'nin (R_{cp}) çarpımına eşittir.

$$R = R_{cp} \times N \qquad (2.14)$$

ED prosesinde hücre çiftinin direnci aşağıda verilen dört direncin toplamına eşittir.

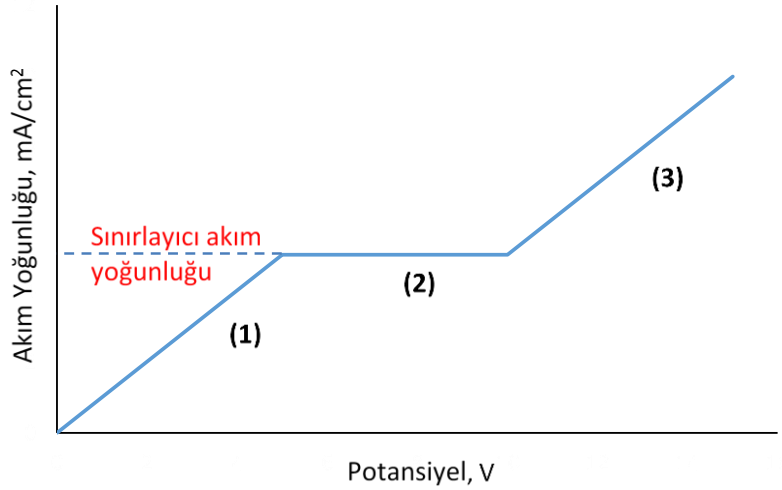
$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \qquad (2.15)$$

Burada, R_{cp}: birim alanda bir hücre çiftinin direnci, R_{am}: anyon değiştirici membranın direnci, R_{pc}: konsantre bölmesinin direnci, R_{cm}: katyon değiştirici membranın direnci, R_{fc} = diluat bölmesinin direncidir. Bahsedilen dirençler Şekil 2.9'de gösterilmiştir (Ilhan, 2012). Diluat bölmesinde bulunan solüsyon içerisinde bulunan iyon konsantrasyonu azaldıkça R_{fc} değeri de artış gösterir ve R_{cp} değerinin artmasına neden olur. Bu durumda sistemde daha fazla enerji harcanmasına neden olarak proses işletme maliyetinin artmasına neden olur.



Şekil 2.9 Elektrodiyaliz prosesi hücre çiftine uygulanan dirençlerin şemtaik gösterimi.

ED prosesinde akım–potansiyel grafiği çizildiğinde Şekil 2.10'da görüldüğü gibi üç farklı bölgenin oluşması görülecektir. Birinci bölge Ohm kanununa göre, elektriksel akımın elektriksel potansiyel farkı ile bağlantılı olduğu ohmik bölgedir. İkinci bölge sınır akım yoğunluğu bölgesidir; burada akım, ohmik direncin arttığını gösteren plato değerine ulaşır. Sınırlayıcı akım yoğunluğu (mA/cm^2), ED prosesinde elektriksel direnci ve akım kullanımını belirleyen önemli bir parametredir. Membran ve solüsyon özelliklerine göre sınır akım yoğunluğu değişim gösterir ve iyonların tamamının taşınması için gerekli akım değeridir. Sisteme uygulanan voltaj daha çok arttırıldığında, yük taşınmasını gerçekleştirecek uygun iyon kalmayacaktır. Bu bölge sınırlayıcı akım yoğunluğunun üst bölümünde kalır ve oluşan tüm yan prosesler bu bölgede meydana gelir (Baker, 2012).



Şekil 2.10 İyon değiştirici membranın akım–gerilim karakteristiği.

2.3.2.3.Elektrodiyaliz Prosesinin Bileşenleri

Doğru akım kaynağı, kullanılan elektrotlar, iyon değiştirici membranlar, solüsyon ve elektrolitler ED prosesini oluşturan elemanlardır. Doğru akım kaynağı, katot ve anot elektrotları arasında iyon transferini sağlayan elektriksel akımı ve potansiyel farkı ayarlayan akım kaynağıdır.

ED prosesinde önemli bir bileşen olan elektrotlar (anot-katot) dayanıklı, kimyasal olarak kararlı ve yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olmalıdır. Elektrotların seçimi kullanılacak proses türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Seçim yapılırken kullanım ömrü uzun, düşük maliyetli ve yan ürün olarak kirlilik yaratmayacak malzemeden olmasına özen gösterilmelidir.

İyon değiştirici membranlar anyon değiştirici, katyon değiştirici ve bipolar membranlar olmak üzere üç çeşittir. Anyon değiştirici membranlar pozitif yüklü, katyon değiştirici membranlar ise negatif yüklüdür. Bipolar membranlar ise anyon ve katyon değiştirici membranların birleştirilmesi ile oluşan iki katmanlı membranlardır. İyon değiştirici membranlar kendi aralarında homojen ve heterojen membranlar olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Homojen membranlar çapraz bağlı kopolimer filmlere iyonik grupların bağlanmasıyla meydana gelir. Heterojen membranlar yüksek elekriksel dirence sahiptir ve iyon değiştirici reçinelerden hazırlanırlar. Heterojen membranlar su ile büyük oranda şişebilirler ve bu özellikleri sayesinde yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Akım elektrotlar vasıtasıyla iletilirken, membran ve

elektrotların arasını dolduran solüsyonlar ile iyon taşınımı sağlanır. Solüsyonların içerisinde bulunan tuz ve iyon konsantrasyonu elektriksel direnci ve ED prosesinin enerji tüketimini doğrudan etkiler. Solüsyon iletkenliği azaldıkça sistem direnci artar ve harcanan enerji miktarı artmış olur. Sistem kararlılığı bu durumdan etkilenmektedir.

2.3.2.4.Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji Gereksinimi

Bir ED prosesinde bir solüsyondan iyonları diğer bölmelerde bulunan solüsyonlara taşımak için gereken enerjinin yanı sıra, solüsyonların sisteme iletimi için kullanılan pompalar için de enerji harcanmaktadır. Bu iki enerji sarfiyatı toplam enerji maliyetini oluşturmaktadır. Giriş suyu iyon konsantrasyonu yüksek olduğu durumda iyonların iletimi için gerekli enerji miktarı ön planda olurken, iyon konsantrasyonunun düşük olduğu durumda ise solüsyonların pompalanması için gereken enerji miktarı önemli olmaktadır.

ED prosesinde iyonların giderimi için gerekli olan toplam enerji iki farklı terimin toplamından oluşur. İlk terim farklı konsantrasyona sahip iki solüsyonun karışmasının Gibbs serbest enerjisi ve ikincisi ise iyonların diluat bölmesinden konsantre bölmesine taşınması için gereken enerjidir. Eğer tuz ile tatlı su karıştırılırsa bir enerji açığa çıkar ve bu enerjiye karışımın Gibbs serbest enerji adı verilir. Karışımın Gibbs serbest enerjisi, konsantre ve diluat solüsyonları arasındaki potansiyel farkın üstüne çıkmak için gereken voltaj farkı olarak belirlenir. İkinci terim olan iyonların diluat bölmesinden konsantre bölmesine taşınması için gereken enerjidir. Burada harcanan enerji, membranların ve solüsyonların elektriksel direncine bağlı olarak değişmektedir.

Tuzsuzlaştırma işleminin Gibbs serbest enerjisi karışımın enerjisi ile aynı olup, sulu bir çözeltiden iyonların ayrılması için gereken minimum enerjidir. Bu enerji kimyasal potansiyel ile alakalıdır ve karışım içerisindeki her bir bileşenin aktivitesine bağlıdır. Tuzlu çözeltiler için karşımın enerjisi suyun veya tuz iyonlarının kimyasal potansiyeli ile ifade edilebilir.

ED prosesinde gerçekleştirilen bir tuzsuzlaştırma işleminde tüketilen enerji, ED hücresi üzerinden geçen elektriksel akımın hücrenin potansiyel farkı ile çarpımına eşittir. Bir ED hücresinde meydana gelen potansiyel fark, solüsyonların ve membranların direnci, ve farklı solüsyonlar arasında meydana gelen potansiyelden etkilenir. İyonlar bir solüsyondan diğer solüsyona membranlar üzerinden transfer edilirken sürtünmeden dolayı bir direnç meydana gelir ve enerjinin ısı enerjisine dönüşerek kaybedilmesine yol açar. Buna ek olarak son

bölmelerde elektrotların üzerinde meydana gelen reaksiyonlardan dolayı iyon transferine etkisi olmayan enerji sarfiyatı vardır.

Genel olarak ED prosesinde meydana gelen dirençlerden kaynaklı enerji kayıpları, elektrotlar üzerinde meydana gelen reaksiyonlarda harcanan veya konsantrasyon potansiyelinden dolayı meydana gelen kayıplardan çok daha fazladır. Bu sebeple düşük elektrik direncine sahip membranların kullanılması ve membranların arasında bulunan mesafenin mümkün oldukça kısa olması çok önemlidir. Bu sebeple bir ED işleminde gereken net enerji miktarını hesaplarken diluat ve konsantre solüsyonları ve membranların direnci ile konsantrasyondan dolayı oluşan potansiyel de göz önüne alınmalıdır. Buna ek olarak membran yüzeyinin sınır bölgesinde meydana iyon azalmasından dolayı oluşan konsantrasyon polarizasyonunun etkisi ile daha fazla voltaj düşüşü gözlenir. Oluşan konsantrasyon polarizasyonunun büyüklüğü besleme solüsyonunun hızı, hücre ve ayraç geometrisi ile ilgilidir. Konsantrasyon polarizasyonunun etkisini en aza indirmek için ED hücresinde belirli solüsyon besleme hızıına ve böylece besleme solüsyon basınç kayıplarının üstesinden gelmek için gerekli belirli bir enerjiye ihtiyaç vardır.

Bir ED prosesinde toplam enerji sarfiyatını hesaplamak için bir hücre çifti içerisinde besleme solüsyonundan konsantre bölmesinde bulunan solüsyonuna iyon transfer edilmesi için gerekli olan enerji miktarı hesaplanmalı ve ED prosesinde bulunan hücre çifti sayısı ile çarpılmalıdır. Buna ek olarak elektrot reaksiyonlarından dolayı harcanan enerji miktarı da ilave edilmelidir. Çoğu ED hücresinin işletiminde eş yönlü akıma sahip geometrik olarak aynı hücreler kullanılmaktadır. Bu durumda aşağıdaki kabuller yapılabilir;

- Solüsyon eşdeğer iletkenlik değeri konsantrasyondan bağımsızdır.
- Konsantrasyon potansiyel değerleri ihmale edilebilecek kadar düşüktür.
- Solüsyonlar aynı yönde ve hızla akmaktadır.
- Tuz aktivitesi yerine konsantrasyon ile değiştirilebilir.

ED prosesi iyonlar arasında yüksek seçiciliğe ve geri kazanım oranlarına sahiptir, yan ürün oluşturmaz, düşük enerji sarfiyatı ve yatırım maliyeti ile kolayca kurulabilir. Bunların dışında sistem işletimi sırasında kimyasal madde gereksinimi ve yüksek maliyetli ön arıtma işlemlerine gereksinim yoktur. Bu özellikleri sayesinde damıtma, NF, TO ve iyon değişimi gibi ayırma prosesleri ile sürekli bir rekabet halindedir. Bu prosesler yüksek basınç ihtiyacı nedeniyle

yüksek miktarda enerji tüketirken, bu proseslere kıyasla ED prosesinde daha düşük enerji sarfiyatı vardır.

2.3.2.5.Elektrodiyaliz Prosesinde Su Geçişi

Elektrodiyaliz prosesinde diluat bölmesinden konsantre bölmesine suyun geçmesi proses verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bölmeler arasında su geçişini etkileyen üç farklı faktör vardır. Birincisi iki solüsyon debisi arasındaki basınç farkından dolayı oluşan akı, ikincisi iki solüsyon arasındaki ozmotik basınç ve üçüncüsü ise elektriksel potansiyel farktan dolayı transfer edilen iyonların, su ile birleşmesine neden olan elektroozmos'dur.

İyon değiştirici membranların permselektivitesine, konsantrasyon farkına ve akım yoğunluğuna göre ikinci ve üçüncü faktör etkili olabilir. Membran ile ayrılan iki solüsyon içerisindeki büyük tuz konsantrasyonu farkı olduğunda ve yüksek permselektiviteye sahip membranlar kullanıldığında, elektroozmos akısı baskın kuvvet olur ve ozmotik akıdan daha büyüktür. Elektrodiyaliz prosesinde elektroozmos'dan kaynaklanan su akısı solüsyon taşınım sayısı ile ifade edilir ve bir iyon tarafından taşınan su molekül sayısını verir. Su taşınım sayısı aşağıda verilen formül ile ifade edilir;

$$T_s^m = \frac{J_w}{\sum_i J_i} \tag{2.16}$$

Burada, T_s^m; su taşınım sayısı (-), J_w; su akısı (mol/m^2 s), J_i ise kullanılan membrandan geçen iyon akısını (mol/m^2 s) ifade eder.

Su taşınım sayısı verilen bir membrandan bir iyon tarafından transfer edilen su molekülü sayısını ifade eder. Su taşınım sayısı membranda iyon boyutuna, değerlik yüküne ve elektrolit solüsyonu içerisindeki konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Tuzlu bir solüsyon içerisinde ve tipik bir iyon değiştirici membran için 1 mol iyon 4-8 mol arası suyun taşınmasına neden olur.

2.3.2.6.Elektrodiyaliz Prosesi Tasarımı

Elektrodiyaliz prosesi verimi büyük oranda membranların özellikleri ile belirlenir. Aynı zamanda da limit akım yoğunluğu, akım kullanımı, konsantrasyon polarizasyonu gibi parametreleri belirleyen proses tasarımından da etkilenir. Bu sebeple elektrodiyaliz prosesinde sistem tasarımının elektrodiyaliz maliyeti ve verimi üzerine etkisi büyüktür (Lee vd., 2006).

Bir elektrodiyaliz prosesinde en önemli birim elektrotların arasına yerleştirilen membranların bir arada tutulduğu hücre yığınıdır. Bir elektrodiyaliz hücresi yaklaşık olarak 100 ile 300 arasında hücre çiftinden oluşabilir. Elektrotların bulunduğu bölmelerde genellikle Cl^- iyonu içermeyen bir elektrolit solüsyonu bulunur. Bunun sebebi bu bölmelerde klor gazının oluşmasını engellemektir. Elektrodiyaliz hücresinde membranların arasında solüsyonun transferini sağlamak amacıyla silikon/polyester veya silikone/PVDF malzemelerden üretilen ayraçlar yerleştirilir. Bu ayraçlar üzerinde bulunan kanallar vasıtasıyla solüsyon debisinin dağılması sağlanır ve solüsyonların diğer bölmelere transferi sağlanır, aynı zamanda da bu ayraçlar membranlara destek görevi görür. Solüsyonun elektriksel direncinin minimum olmasını sağlamak amacıyla iki membran arası mesafe mümkün oldukça kısa tutulur ve genellikle 0.5-2 mm arasındadır. Bir elektrodiyaliz hücresinde membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyonunu minimumda tutmak için düzgün bir akım sağlanması ve solüsyonun karışması önemlidir (Strathmann vd., 2006).

2.3.2.7.Elektrodiyaliz Prosesi Konsantrasyon Polarizasyonu ve Limit Akım Yoğunluğu

Elektrodiyaliz hücresinde limit akım yoğunluğu, hiçbir olumsuz etkiye neden olmadan bir hücre çiftinden geçebilen maksimum elektrik akımını ifade etmektedir. Eğer limit akım değerinin üzerinde bir elektrik akımı sistemden geçerse diluat bölmesinde elektriksel direnç artış gösterir ve membran yüzeyinde suyun ayrışması gerçekleşir. Bu durum akım kullanımını etkileyerek solüsyonun pH değerinin değişmesine neden olur (Baker, 2012).

Limit akım yoğunluğu, diluat bölmesindeki membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyonu tarafından belirlenir ve oluşan konsantrasyon yoğunluğuna diluat konsantrasyonu, bölme tasarımı ve giriş solüsyon akımının hızı etki eder. Aynı zamanda elektrodiyaliz prosesinde oluşan konsantrasyon polarizasyonu, solüsyon içerisinde ve membranda bulunan iyonların taşınım sayısı farkından dolayı oluşur. Membranda bulunan katyonların, solüsyon içerisindeki katyonların taşınım sayısından daha az olduğu için, diluat solüsyonu ile temas halinde olan katyon değiştirici membran yüzeyinde solüsyon içerisindeki iyon konsantrasyonu indirgenir. Elektronötralite gereksiniminden dolayı sınır tabakasında bulunan anyonların sayısı zıt yönde hareket etmeleri ile azalır. Sonuç olarak solüsyon içerisindeki elektrolit konsantrasyonu azalır ve membran yüzeyi ile sıvı kütlesi arasında konsantrasyon farkı oluşur. Bu konsantrasyon farkı difüzyon ile elektrolitin taşınmasıyla sonuçlanır. Membranda gerçekleşen hızlı taşınımdan dolayı arayüzeyden giderilen iyonların

dengelenmesi için gereken ilave iyonlar eklendiğinde kararlı hal durumu elde edilir. Diğer tarafta katyon değiştirici membranın konsantre bölmesi ile temas eden yüzeyinde elektrolit konsantrasyonu artar.

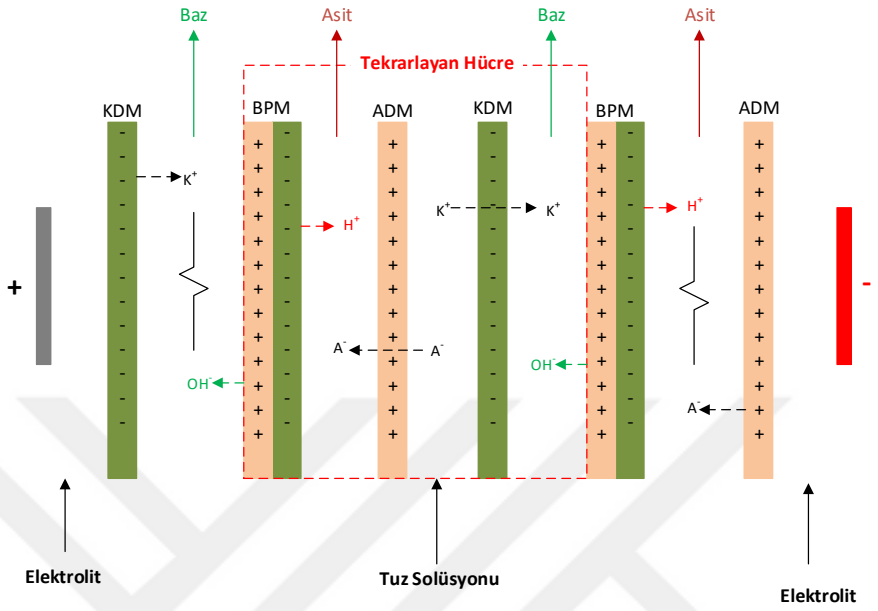
2.3.2.8.İyon Değiştirici Membranların Kirlenmesi ve Tıkanması

ED prosesinde askıda ve koloida katı maddeler, polielektrolitler, organik anyonlar ve doygunluk seviyesine yakın çok değerlikli tuzlar iyon değiştirici membranların yüzeylerinde çökerek veya kısmen membran yüzeyine yerleşerek membranların kullanılmasında çok sayıda probleme neden olmaktadır. Askıda katı maddelerin, silika ve düşük çözünürlükteki tuzların kalsiyum karbonat veya demir hidroksit gibi membran yüzeyinde çökerek birikmesi, iyon değiştirici membran yüzeyin kanalların oluşmasına, hidrodinamik basınç kayıplarına ve düzensiz akışların oluşmasına neden olur. Aynı zamanda membran yüzeyinde birikmenin yaşanması ED hücresinin direncinin artmasına neden olur ve membranlara fiziksel olarak zarar verir. Özellikle hümatlar gibi organik anyonlar anyon değiştirici membran üzerinde hümik asit olarak birikerek elektriksel dirençte ani yükselmelerin olmasına neden olur. Mekanik olarak temizleme ve seyreltik asit ile baz kullanarak membranların yıkanması ile iyon değiştirici membranlar eksi özelliklerine kavuşabilirler. Buna ek olarak hareket kabiliyeti çok düşük ve küçük organik anyonların membranın içine kadar ulaşması ve burada birikmesi sonucu membran elektriksel direncinde aşırı artışlar meydana gelebilir. Belli deterjanlar da membranların tıkanmasına neden olarak sistemin verimini oldukça düşürebilirler. Bu kirlenmeleri önlemenin en temel yolu uygun ön arıtma yöntemi ile bu kirleticilerin sudan giderilmesidir.

2.3.3. Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi

Bipolar membran, katyon ve anyon değiştirici membran tabakalarının birleşmesi ile oluşan yeni bir membran kompozisyonudur. Hücre yığınına elektriksel potansiyel uygulandığı zaman anyon ve katyon değiştirici membran tabakaların birleşme noktasında su OH^- ve H^+ olarak iyonlarına ayrışır. Meydana gelen OH^- ve H^+ iyonları uygulanan elektriksel potansiyel ile vasıtasıyla komşu bölmelere geçerek asit ve baz üretimini sağlarlar. Bipolar, anyon ve katyon değiştirici membranlar bir adet hücre birimini oluştururken, çok sayıda hücre birimi elektrotlar arasında bir araya getirilerek BPMED reaktörü meydana getirilir. Proseste meydana gelen iyon

transferleri ve oluşan ürünler Şekil 2.11'de özet olarak verilmiştir ve üretilen asit, baz ve arıtılmış suyun farklı amaçlar ile yeniden kullanılması mümkün olmaktadır.



Şekil 2.11 Bipolar membran elektrodiyaliz prosesi iyon hareketleri ve elde edilen ürünlerin gösterimi.

Bipolar membranlar ile su ayrıştıran elektrodiyaliz sistemlerde konvansiyonel elektrodiyaliz prosesleri gibi iki elektrot arasına yüzlerce hücre biriminin yığılması sayesinde çok verimli bir sistem işletimi gerçekleştirilir. Ancak bipolar membran yapısının çok yüksek akım yoğunluklarında kararsızlık gibi bazı sorunları halen mevcuttur. Bu açıdan bakıldığında uygulanan sistemdeki kritik nokta bipolar membranlardır. Sınır akım yoğunluğunun üzerinde uygulanan akım değerlerinde membran direnci artarken, bipolar membran üzerinde suyun iyonlarına ayrışması gerçekleşmemektedir. Bu durumda sistemde elektrik tüketimi de artmaktadır. Ayrıca bipolar membran üzerinden diğer iyonların geçmemesi tercih edilen durumdur eğer burada bir iyon kaçağı olursa sistem veriminin düşmesine neden olur.

Bipolar membran elektrodiyalizi, literatürde farklı sektörlerde çok farklı amaçlarla çalışılmıştır. Fakat elde edilen ürünlerin yeniden kullanımına ilişkin çalışmalar eksiktir. Ayrıca bipolar membran elektrodiyaliz prosesinin ne tür atıksular için daha uygun olduğu belirli değildir. Bunun yanı sıra bipolar membran elektrodiyaliz prosesi öncesi atıksuya ne tür bir ön arıtma uygulanması gerektiği veya ön arıtma olmadan doğrudan atıksuların elektrodiyaliz prosesi ile arıtılması konusunda net bilgi bulunmamaktadır. Ülkemizde su tüketiminin oldukça fazla olduğu ve atıksularının arıtımının zor olduğu sektörlerin başında tekstil sanayi gelmektedir. Tekstil boyama işlemi sırasında 60-100 g/L tuz kullanıldığı düşünüldüğünde tuzlu tekstil

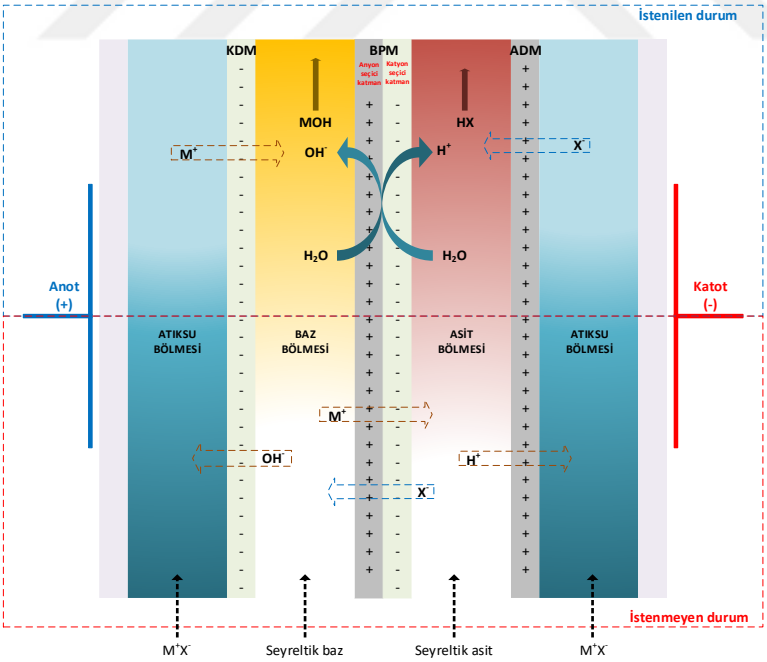
atıksularından asit ve baz geri kazanımı ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Literatür değerlendirildiğinde tuzlu atıksuların bertarafı için elektrodiyaliz membran sisteminin asit-baz-su veya elektrolit (tuz) olarak geri kazanabileceği görülmektedir.

2.3.3.1.Bipolar Membranın Suyu İyonlarına Ayrıştırma Prensibi

Bipolar membran elektrodiyaliz prosesinde gerçekleşen iyon transferleri, suyun iyonlarına ayrışması, asit ve baz oluşumu ile proseste istenen ve istenmeyen iyon hareketlerinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.12'de verilmiştir.

İki elektrot arasına potansiyel fark uygulandığı zaman yüklü parçacıklar iki iyon değişim tabakasının arasından yandaki bölmelere transfer edilirler. Solüsyon içerisinde bulunan tüm tuz iyonları giderilince elektriksel yükler sadece suyun ayrışması ile oluşan proton ve hidroksil iyonları tarafından taşınır. Bu iki membran arasındaki fazdan transfer edilen proton ve hidroksil iyonların yerini aşağıda denklemi verilen, suyun ayrışması ile oluşan yeni iyonlar doldurur:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$



Şekil 2.12 Bipolar membran elektrodiyaliz prosesi iyon geçişleri ile tuzlu solüsyonların arıtılması, asit ve baz oluşmu şematik gösterimi.

Bipolar membranda anyon ve katyon değiştirici tabakalarının arasında kalan faz son derece incedir ve suyun iyonlarına ayrışması burada gerçekleştiği için genellikle reaksiyon tabakası

olarak adlandırılır. Bipolar membran üzerinde suyun ayrışması için Gibbs serbest enerjisi, bipolar membranın katyon ve anyon değiştirme katmanı ile bipolar membranın dışındaki çözeltiler arasındaki çözeltinin pH değerindeki farktan hesaplanabilir:

$$G = F\Delta\varphi = RTln\frac{[H^+_{ac}].[OH^-_{bc}]}{[H^+_{bic}].[OH^-_{bic}]} = 2.3RT\Delta pH \quad (2.17)$$

Burada, ΔG; Gibbs serbest enerjisi, Δφ; bipolar membran içerisindeki solüsyon ile dışındaki solüsyon arasındaki elektriksel potansiyel farkı, T; mutlak sıcaklık, F; Faraday sabiti, $[H^+_{ac}]$, $[H^+_{bic}]$, $[OH^-_{bc}]$ ve $[OH^-_{bic}]$; bipolar membran ve solüsyondaki proton ve hidroksil iyonları konsantrasyonları, ΔpH; bipolar membran ile ayrılmış iki solüsyon arasındaki pH farkıdır.

Bipolar membran ile ayrılmış 1N asit ve 1N baz solüsyonu için 25 C sıcaklıkta potansiyel fark Δφ=0.828 V ve molar Gibbs serbest enerjisi 0.0222 kW değerine eşittir. Bipolar membran boyunca oluşan gerçek potansiyel düşüşü hesaplanan değerden daha fazladır. Bu durum membran ve solüsyonların elektriksel dirençlerinin geri dönüşümü olmayan etkisinden kaynaklanmaktadır.

2.3.3.2.Bipolar Membranlarda Kütle Taşınımı

Bipolar membrane elektrodiyaliz prosesindeki kütle taşınımı konvansiyonel elektrodiyaliz prosesine benzer fakat BPMED prosesinde hücrede ilave olarak bipolar membran kullanılmaktadır ve bu sayede hücre içerisinde tuz solüsyonu, üretilmiş asit ve baz bulunur. BPMED hücresinde kütle transferi, konvansiyonel ED prosesinde kullanılan bağıntı kullanılarak belirlenir. Aradaki tek fark konvansiyonel yöntemde konsantre akımı oluşurken BPMED prosesinde asit ve baz oluşmaktadır. Bu üç solüsyon içerisinde girişten çıkışa doğru iyon konsantrasyonunda değişim gözlenir. BPMED prosesinde tuz, asit ve baz solüsyonlarındaki değişim, uygulanan akım yoğunluğu, hücre içerisindeki membrane yüzey alanı ve akım hızlarının bir fonksiyonudur.

Konvansiyonel ED prosesinde olduğu gibi BPMED prosesi konsantrasyon polarizasyonundan ve limit akım yoğunluğundan etkilenmektedir. Fakat burada belirtilen limit akım yoğunluğu konvansiyonel ED prosesinde belirtilen limit akım yoğunluğu ile aynı değildir. BPMED prosesinde limit akım yoğunluğu, bipolar membranın iyon değiştirici tabakalarında düşük su difüzyon katsayısından dolayı bipolar membranın geçiş bölgesindeki suyun tükenmesi sonucu

oluşur. BPMED prosesinde limit akım yoğunluğu, sadece verilen tesis kapasitesi için gerekli membran alanını değil, aynı zamanda da asit ve baz üretimi için harcanan enerji miktarını da etkilemektedir.

2.3.3.3.Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji Tüketimi

BPMED prosesinde asit ve üretmek için harcanan enerji, bipolar membranda suyun ayrışması için gerekli olan enerji ile besleme solüsyonundan tuz iyonlarının ve bipolar membranın geçiş bölmesinden proton ve hidroksil iyonlarının asit ve baz solüsyonlarına geçmesi için gerekli enerjinin toplamına eşittir. Suyun iyonlarına ayrışması için gerekli enerji tersinir olurken, iyonların transferi için harcanan enerji ise tersinmezdir. Burada harcanan enerji solüsyon ve membranların elektriksel direnci ile belirlenir. İyonların transferi sırasında harcanan elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşerek yüzeyde dağılır.

BPMED prosesinde doğru şekilde bir enerji tüketimi hesabı yapmak için sınır tabaka etkisinden dolayı membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve farklı solüsyonlar arasındaki konsantrasyon potansiyelleri dikkate alınmalıdır. Bu etkilerden dolayı meydana gelen potansiyel düşüşleri, solüsyon ve membranın direnci ve suyun ayrışma potansiyelinden kaynaklanan potansiyel düşüşü ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Sabit sıcaklık ve basınç altında suyun proton ve hidroksil iyonlarına ayrışması için gereken minimum enerji Nerst denklemi ile hesaplanabilir ve bu enerji tersinidir. BPMED prosesinde asit ve baz üretmek için gerekli olan tersinir Gibbs serbest enerjisi aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanır:

$$(\Delta G)_{p,T} = RTln\,\frac{C_{H^+}^{tr} C_{OH^-}^{tr}}{C_{H^+}^{ac} C_{OH^-}^{bs}} = F\Delta U_c = 2.3RT\Delta pH \qquad (2.18)$$

Burada, ΔG: Gibbs serbest enerjisi, C: konsantrasyon, F: Faraday sabiti, R: gaz sabiti, T: mutlak sıcaklık, üst simgeler tr, ac ve bs: sırasıyla geçiş bölgesi, bipolar membran ile ayrılan iki solüsyon içerisindeki asit ve bazı temsil ederken, ΔU_c ve ΔpH: ise sırasıyla bipolar membran ile ayrılan iki solüsyon arasındaki elektriksel potansiyel fark ve pH değerlerinin farkıdır.Bipolar membran ile birbirinden ayrılan 1 M asit ve 1 M baz solüsyonu için 25 °C'de ΔU_c değeri 0.228 V iken ΔG değeri 0.0222 kWh/mol olarak hesaplanmıştır. Bu tersinir enerji değeri 1 mol suyu 1 mol proton ve hidroksil iyonuna dönüştürmek için gereken enerjidir.

BPMED prosesinde asit ve baz üretimi için, suyun iyonlarına ayrışması gereken tersinir enerjinin yanında, tuz iyonlarının tuzlu solüsyonların içerisinden ve oluşan proton ve hidroksil iyonlarının anyon ve katyon değiştirici membranların üzerinden asit ve baz bölmelerine taşınması için gereken enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Gerçek uygulamada BPMED prosesinde suyun iyonlarına ayrışması ve asit, baz oluşumu için gereken toplan enerji sistemden geçen elektriksel akım ile potansiyel farkın çarpımına eşittir:

$$E = I\Delta Ut \tag{2.19}$$

Burada, E: BPMED prosesinde enerji tüketimi, I: sistemden geçen elektriksel akım, ΔU: sisteme uygulanan potansiyel fark ve t: işletim süresidir.

BPMED prosesinde potansiyel düşüşü, solüsyonlar arasındaki farklı iyon konsantrasyonundan dolayı oluşan potansiyel farkı ile elektriksel dirençlerden kaynaklanır. Burada oluşan potansiyel düşüşü proseste kullanılan membran ve solüsyonların gerçek elektriksel potansiyellerinden hesaplanabilir.

Proseste harcanan toplam enerjiyi hesaplamak için bir hücre çifti için gereken enerji miktarını hesaplayıp sonrasında toplam hücre çifti sayısı ile çarpmak uygundur. Sonrasında bu değere elektrotlar üzerindee gerçekleşen reaksiyonlarda harcanan enerjinin de eklenmesi gerekir. Bir hücre içerisinde suyun iyonlarına ayrışması gereken enerji miktarını hesaplamak için , birim hücre boyunca uygulanan potansiyel fark ve geçen elektriksel akımın belirlenmesi gerekir. Burada elektriksel akım tuz iyonlarının besleme solüsyonundan asit ve baz bölmelerine transfer hızı ile orantılıdır. Oluşan potansiyel düşüşü üç parçadan oluşmaktadır:

- suyun ayrışma denkliğinden dolayı bipolar membranlarda oluşan potansiyel düşüşü,
- solüsyon ve membranların elektriksel direncinden dolayı oluşan potansiyel düşüşü,
- farklı solüsyonların arasında konsantrasyondan dolayı oluşan potansiyel düşüşü.

Literatürde BPMED prosesinde enerji tüketimini azaltmak amacıyla çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bunlardan bir tanesi tartarik asit üretimi yapan BPMED prosesinde solüsyonlardan kaynaklı direncin üstesinden gelmek ve enerji tüketimini azaltmak için Zhang vd., (2012) membranları ayırmak amacıyla iletken ayraçlar kullanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tartarik asit üretiminde enerji tüketimi azalırken diğer taraftan iletken ayraçların BPMED prosesinde kullanımı hidrojen iyonlarının kısa devresi nedeniyle üretim hızının ve akım

veriminin düşmesine neden olmuştur. Bu çalışmanın öncesinde ise Zhang vd., (2009) tarafından BPMED hücresinde asit bölmesi kuvvetli asit reçinesi ile doldurulmuş ve enerji tüketiminin azaltılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre asit bölmesinde elektriksel direncin düştüğü ve buna bağlı olarak enerji tüketiminde önemli ölçüde düşüş sağlandığı belirtilmiştir. Ayrıca asit bölmesinin reçine ile doldurulmasının akım verimi üzerinde hiçbir negatif etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Aynı şekilde meyve sularının deasidifikasyonunu yarı endüstriyel ölçekli BPMED prosesi ile sağlayan Faucher vd., (2018) enerji tüketimini azaltmak amacıyla geri kazanılan organik aside sistemde tekrar kullanmışlardır. Sistem 95 saat çalıştırılmış ve işletim sonunda geri kazanılan organik asit solüsyonunun meyve suyu özelliğine hiçbir olumsuz etkisinin olmadığı rapor edilmiştir. Ayrıca çalışma sonunda 3 kez yeniden kullanım ile %42.9 oranında enerji tasarruf edildiği belirtilmiştir. Son olarak Achoh vd., (2019) sodium naftenat solüsyonundan naftenik asit ve alkali solüsyon üretimi gerçekleştirmiş sistemde sadece katyon değiştirici membrane ve bipolar membrane konfigürasyonunun kullanılması ile spesifik enerji tüketimini üç bölmeli BPMED prosesinde elde edilen 0,86 kWh/L değerinden 0,38 kWh/L değerine düşürmüştür.

2.3.3.4.Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Akım Kullanımı

BPMED prosesinin işletimi sırasında harcanan gerçek enerji, suyun iyonlarına ayrışması ve iyonların farklı solüsyonlar arasında taşınması için gerekli teorik olarak hesaplanan enerjiden daha fazladır. Sistemin verimi, membranların iyon seçiciliğinden ve sistemden geçen akımın iyonların transferine katkı sağlamadan geçmesi nedeniyle düşüş gösterir. Aynı zamanda bölmeler arasında meydana gelen hidrolik sızıntılar da sistem veriminin düşmesine neden olur. Tüm bu etkiler akım kullanımı olarak ifade edilmiştir ve aşağıda verilen formül ile hesaplanır:

$$\xi_{top} = \eta_l N \eta_m \tag{2.20}$$

Burada: ξ: akım kullanımı, η: sistem verimi, N: membrane yığını içerisindeki birim hücre sayısı, alt simgeler top, l, m, sırasıyla: toplam verim, bölmeler üzerindeki akım sızıntısı, membrane seçicilik verimi olarak tanımlanmıştır. İdeal durumlarda η_l ve η_m terimleri 1'e yaklaşmaktadır.

Toplam akım kullanımı, iyon değiştirici membrane üzerindeki ko-iyonların taşınım hızları belirlenir. Proton ve hidroksil iyonları dışında, ko-iyonların taşınım hızları genellikle çok düşüktür. Protonların tünel taşınım mekanizmaları sebebiyle taşınım oranları tuz iyonlarının

taşınım hızlarına göre 5-6 kat daha fazladır. Katyon ve ayon değiştirici membranların seçici-geçirgenlik özellikleri düşük olduğu durumlarda katyon değiştirici membranlar hidroksil iyonlarının ve anyon değiştirici membranlarda protonların asit ve baz bölmelerine sızmalarına neden olur. Bu durum Şekil 2.12'de verilen görselde istenmeyen durumlar olarak verilmiştir. Proton ve hidroksil iyonlarının monopolar membranlardan yüksek geçirimlilik nedeniyle kaybedilmesi düşük akım kullanımına neden olmaktadır. Bu durum özellikle yüksek asit ve baz konsantrasyonları elde edilecek durumlarda gerçekleşir. Üretilen asit ve baz konsantrasyonları 2-3 M arasında olduğu zamanlarda, kullanılan monopolar membrane türüne göre akım kullanım verimi %60 oranının da altına düşer.

Baz durumlarda bipolar membranların düşük seçici geçirgenlik özelliğinden dolayı asit ve bölmelerine tuz iyonlarının sızması gözlemlenir. Bu durum verim kaybının yanı sıra üretilen asit ve bazın da kirlenmesine neden olur. Bu sebeplerden dolayı BPMED prosesinde kullanılacak monopolar ve bipolar membranların seçimi önemlidir. Kullanılacak membranların yüksek seçici geçirgen özelliğine sahip olmaları gerekmektedir.

2.3.3.5.Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Tasarımı

BPMED prosesinin tasarımı konvansiyonel ED prosesinin tasarımı ile çok yakından ilgilidir. Arasındaki ana fark membrane yığının oluşturulması ve suyun ayrışması için gereken fazladan enerji ihtiyacıdır. Buna ek olarak sistemde asit ve baz üretileceği için, kullanılan mono ve bipolar membranlar ile sistem bileşenlerinin aside dayanıklı malzemelerden üretilmesi gerekmektedir. Aynı şekilde kullanılacak pompa ve diğer aksamlar aside dayanıklı malzemeden üretilmiş olmalıdır.

BPMED prosesi membranların dizilimi ve 3 bölmeli proses kurulumu Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Buna göre şekilde tuz, asit ve baz bölmeleri ile tekrarlayan hücreler anyon, katyon değiştirici ve bipolar membranın sıralanması ile oluşmaktadır. Endüstriyel ölçekte tasarlanan BPMED prosesinde elektrotlar arasında 50-100 adet tekrarlayan hücre bulunabilir. ED prosesi ile asit ve baz üretimi gerçekleşen BPMED prosesi arasındaki temel fark solüsyonların iletimi ve reaktörün işletme şeklidir. Konvansiyonel ED prosesinde iki asit ve konsantre olarak iki bölme bulunurken BPMED prosesinde asit, baz ve diluat olmak üzere üç adet bölme bulunmaktadır. BPMED prosesinin işletiminde yüksek konsantrasyonda asit ve baz

gerektiği için genellikle sistemde tüm solüsyonlar geri devir edilerek çalıştırılır. Burada yapılan geri devirin amacı sistem içerinde sürekli iletkenliğin sağlanmasıdır.

2.3.3.6.Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Yatırım ve İşletme Maliyeti

BPMED prosesi ile tuzlu solüsyondan, sudan veya atıksudan asit, baz ve temiz su elde edilirken oluşacak toplam maliyet, ilk yatırım ve işletmeyetlerinin toplamıdır. İlk yatırım maliyetini kullanılacak iyon değiştirici membranlar, sıvıların iletimi için kullanılacak pompalar ve sıvıların saklanması için kullanılacak hazneler oluştururken işletme maliyetini harcanacak enerji maliyeti, bakım ve çalışacak işçilerin maliyeti oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra BPMED prosesi toplam maliyetine tuzsuzlaştırılacak sıvıların karakterizasyonuna göre ihtiyaç duyulan ön arıtma ve/veya son arıtma maliyetlerinin de eklenmesi gerekir.

BPMED prosesinde ilk yatırım maliyeti kullanılacak membran alanı ile doğru orantılır ve tesis kapasitesi büyüdükçe kullanılacak membran alanı da artacaktır bu da ilk yatırım maliyetinin artmasına neden olacaktır. Günümüzde iyon değiştirici membranların maliyetleri oldukça fazladır fakat iyi bir ön arıtma kullanılıyorsa uzun ömürlü olurlar. Bir BPMED prosesinde gerekli iyon değiştirici membran alanı tesis kapasitesinin belirli bir yüzdesidir ve uygulanacak akım yoğunluğundan aşağıda verilen formül ile hesaplanır:

$$A_{birim} = \frac{Q_{ürün} F C_{ürün}}{i\xi} \tag{2.21}$$

Burada, A_{birim}: hücrede bir bölüm için gerekli bipolar ve iyon değiştirici membranların yüzey alanı, i: akım yoğunluğu, $Q_{ürün}$: ürün suyu debisi, F: Faraday sabiti, ξ: akım kullanımı ve $C_{ürün}$: ürün suyu konsantrasyonu olarak verilmiştir.

İşletme maliyetini büyük oranda harcanan enerji maliyeti oluşturmaktadır. BPMED prosesinde harcanan enerji suyun iyonlarına ayrışması, bipolar membranın geçiş bölgesinde oluşan proton ve hidroksil iyonlarının transferi ve tuz iyonlarının asit ve baz bölmesine transferi için kullanılmaktadır. Asit ve baz üretimi için harcanan toplam enerji sistemden geçirilen elektriksel akım ile sisteme uygulanan potansiyel farkın çarpımına eşittir. BPMED prosesinde işletme maliyetini düşüren bazı etmenler vardır. Bunlardan en önemli üretilen asit ve baz kimyasalları ile arıtılan tuzlu suların yeniden proseslerde kullanılması, işletme maliyetinin önemli miktarda azalmasına neden olacaktır. Bunun dışında BPMED prosesi işletimi sırasında katot bölmelerinde oluşan hidrojen gazının toplanması ile beraber enerji geri kazanımı yapılabilir.

2.3.3.7.Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesinin Kullanım Alanları

Bipolar membran elektrodiyaliz prosesi en son teknolojik şekilde içme suyu ve endüstriler tuzlu sulardan kullanma suyu temininde ve endüstriyel çıkış sularının geri kazanılabilmesinde entegre bir proses olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan gerek kimyasal proseslerde ve gerekse çevre koruma proseslerinde son yıllarda başarılı bir şekilde uygulamaları devam etmektedir. Bipolar membranın bir diğer kullanım alanı da kimya sektörü olup, bu sektörde Na_2SO_4 gibi bir tuzdan H_2SO_4 ve NaOH gibi yeni ürünlerin üretimi sağlanmaktadır. Nitekim bu yöntem son dönemde oldukça yaygınlaşmış olup, başarıyla kullanılmaktadır. Özellikle bu yöntemle atık oluşturmadan asit ve baz üretiminin sağlanması ve organik – inorganik asitlerin üretilmesi bu yönteme olan ilgiyi arttırmıştır. Bu konuyla ilgili olarak bir çok araştırmacı çalışmıştır. Özellikle asetik asit, propiyonik asit, glukonik asit, sitrik asit ve laktik asit üzerine çok sayıda çalışmalar bulmak mümkündür. Hatta son dönemde bazı model çalışmaları bile yapılmaya başlanmıştır. Asit geri kazanımının sağlanması ile ilgili olarak giderin daha düşürülmesi için elektrodiyaliz prosesindeki maliyetlerin düşürülmesi üzerine biyoteknolojik araştırmalar devam etmektedir.

ED ve BPMED prosesleri diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında atıksu ve tuzlu su içerisinde bulunan kirleticilerden geri kazanım sağlaması önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan çalışmalar bir veya daha fazla kirleticinin bulunduğu solüsyonlardan kirleticilerin geri kazanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra BPMED prosesi ile asit ve baz üretiminin mümkün olması prosesi bir adım daha öne çıkartmaktadır.

2.3.4. Elektrodiyaliz ve Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi Çalışmaları

Günümüzde elektrodiyaliz ve bipolar membran elektrodiyaliz prosesi, gıda sektörü, klor üretimi, su ve atıksu arıtımı, asit ve baz üretimi ve hammadde geri kazanımı gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Başlangıcı yıllar öncesine dayanan elektrodiyaliz prosesi ve çeşitlerine olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Van der Bruggen vd., (2003) ED ve NF proseslerini beraber kullanımı ile yüzey sularını arıtarak yeraltı su seviyelerini dengelemek amacıyla kullanmışlardır. Yüzey sularında bulunan Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, HCO_3^-, Na^+, Mg^{2+}, K^+ ve Ca^{2+} iyonlarının giderimi için UF'den sonra ED prosesi kullanılmış ve istenilen seviyelerde giderim sağlandığı belirtilmiştir. Yüzey sularında bulunan pestisitlerin ise ED prosesi ile giderilemediği gösterilmiştir.

Düşük miktarlarda sodyum format ve sodyum hidroksit içeren sularda formik asit üretimi ED ve BPMED prosesleri kullanılarak Ferrer vd., (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Atıksu nötralizasyon işleminden sonra konvansiyonel ED prosesi ile sodyum format konsantre hale getirilmiş ve BPMED prosesi ile formik asit ve sodyum hidroksit üretilmiştir. İşlem sonunda %30 oranında formik asit solüsyonu elde edilirken BPMED prosesi 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %80 akım verimi ile çalıştırılmıştır.

ED sisteminde akım belli zaman aralıklarında ters çevrilerek membranlar üzerinde biriken kirleticilerin membran üzerinden atılması sağlanarak membranların ömrü uzatılırken sistem verimi de arttırılmaktadır. Bu sisteme ters elektrodiyaliz (EDR) adı verilir. Goodman vd., (2013) EDR sistemini kentsel atıksuların arıtımında kullanarak sonrasında üretilen su ile sulama çalışmaları gerçekleştirmiştir. Çok katmanlı filtre sonrasında üçüncül arıtma olarak kullanılan EDR prosesi ile atıksu iletkenlik değeri 1924 µS/cm değerinden 526 µS/cm değerine düşürülerek %82 oranında geri kazanım oranı sağlamıştır. Kullanılan arıtma maliyeti ise 0.18 USD/m^3 olarak verilmiştir.

Bipolar membranlar yardımı ile elektrolizle karışık asit ve baz elde edilmesi de bir başka uygulanabilir yöntemdir. Ters ozmos konsantrelerinin elektrodiyalizi ile iyon değiştiricilerin rejenerasyonu için asit ve baz elde edilmesi mümkündür (Fernandez-Gonzalez vd., 2016). Son yıllarda geliştirilen bipolar membran ilaveli ED uygulaması ile anyon ve katyonların ED sisteminde ayrılmaları sağlanmış böylelikle sistemde konsantre tuz yerine sırasıyla asit ve baz elde edilmiştir. Yüzey sularına deşarj edilebilmesi için seçici olmayan anyon/katyon değiştirici membranlar ile ED prosesi kullanılmış ve entegre TO – ED sistemi vasıtasıyla %95'in üzerinde su geri kazanımı elde edildiği belirtilmiştir (Wang vd., 2014). Bu çalışmalar ED proseslerinin suların tuzsuzlaştırılması işlemlerinin yanı sıra konsantre membran atıksularının asit-baz olarak geri kazanımında da kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan bir çalışmada tuzsuzlaştırma prosesinden elde edilen TO konsantre atıksuların tuzluluğu BPMED ile düşürülmüş ve bu konsantre atıksulardan 0,2 N asit-baz üretilmiştir. (Badruzzaman vd., 2009).

Yüzey sularına deşarj edilebilmesi amacıyla seçici olmayan anyon/katyon değiştirici membranlar ile elektrodiyaliz de konsantre problemine çözüm üretebilmek amacı ile kullanılmış ve entegre ters ozmos – elektrodiyaliz sistemi vasıtasıyla %95'in üzerinde su geri kazanımı elde edildiği belirtilmiştir (Zhang vd., 2011).

İyon değişimi elektrodiyalizi ile maden yıkama sularından elde edilen asidik bakır sülfat çözeltilerinden bakırın uzaklaştırılması için kullanılmış, seyreltilmiş temizleme sularından giderimin başarılı olduğu gözlemlenmiştir (Mahmoud ve Hoadley, 2012). Farklı bir amaçla ise bipolar membran elektrodiyalizine dayalı biyolojik hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir (Tang vd., 2014).

Wei vd., (2013) ED prosesi ile BPMED prosesini kullanarak bromlu bütil kauçuğu üretimi sırasında oluşan atıksuların arıtımını gerçekleştirmiş ve elde edilen sonuçları karşılaştırmıştır. Oluşan atıksu içerisinde bulunan sodyum bromür (NaBr)'den hidrobromik asit (HBr) ve sodyum hidroksit (NaOH) üretimi sağlamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre BPMED prosesinde daha yüksek arıtma ve akım verimi elde edilirken daha düşük enerji sarfiyatı sağlanmıştır. BPMED prosesi için arıtma maliyeti 0,82 $/m^3 hesaplanırken bu değer ED prosesi için 1,01 $/m^3 olarak bulunmuştur.

Kaplama proseslerinde oluşan atıksular için ED prosesi yaygın olarak çalışılmıştır, nikel (Benvenuti vd., 2014), kadmiyum (Marder vd., 2003), krom (Nataraj vd., 2007) kaplama proseslerinde oluşan atıksular için ED prosesi ile arıtım sağlanmıştır.

Yang vd., (2014)aktif membran alanı 88 cm^2 olan laboratuvar ölçekli ED reaktörü kullanarak deniz suyu tuzsuzlaştırma çalışmaları yapmışlardır. Bipolar membran kullanılarak sürekli olarak işletilen ED sisteminde 30 L/sa debi ve 57 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 1 M asit ve baz eldesi gerçekleştirmişlerdir. Uzun süreli işletim sonunda elektron mikroskobu ile yapılan incelemede iyon değiştirici membranlar üzerinde bir birikim olmadığını ve BPMED sisteminin uzun süreli işletimler için ideal olduğunu vurgulamışlardır.

Ilhan vd., (2014)katı atık depo sahası sızıntı sularını BPMED prosesi öncesi UF ve iyon değiştirici reçine kullanarak arıtım sağlamıştır. En uygun şartlarda amonyak azotu, TKN ve KOI değerlerinde sırasıyla %96,2, %92,8 ve %86,7 giderim sağlayarak atıksu iletkenlik değerini 1,97 mS/cm'e kadar düşürmüştür. Çalışma sonunda elde edilen arıtılmış suların çeşitli işlemlerde yeniden kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca kullanılan bipolar membran sayesinde kuvvetli asit ve baz eldesi sağlanmıştır.

Ghyselbrecht vd., (2014) 75 g/L tuz (NaCl) konsantrasyonuna sahip organik madde ile kirlenemiş atıksuların arıtımı için laboratuvar ölçekli BPMED prosesini kullanmıştır. Bu çalışmada iki farklı bipolar membranın testleri yapılırken %99 oranında tuzsuzlaştırma oranına

ulaşılmıştır. Sırasıyla 1,5 M ve 2 M konsantrasyona sahip HCl ve NaOH üretimi gerçekleştirmişlerdir. Aynı çalışmada organik madde ile klorür iyonları arasında taşınım konusunda bir çekişme olduğu klorür iyonlarının tükenmesi ile birlikte organik madde geçişlerinin de gözlendiği belirtilmiştir. Bu durumda atıksu içerisinde bulunan organik maddenin anyon değiştirici membran üzerinde etkisinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.Yazarlar BPMED prosesinin tuzlu suların arıtımında ve yeniden kullanımında etkili bir çözüm sağlandığını göstermiştir.

Scarazzato vd., (2015) siyanürsüz bakır kaplama banyo işleminde oluşan durulama atıksularını ED prosesi ile başarılı bir şekilde arıtarak bakır geri kazanımını araştırmıştır. Çalışmalar 5 bölmeli ED hücresinde gerçekleştirilmiş ve %99.7 oranında bakır ekstraksiyonu sağlanmıştır. Çalışmanın sonunda hem konsantre kısmın hem de geri kazanılan atıksuların işlemlerde yeniden kullanılabileceği belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada Chekioua ve Delimi, (2015) ED prosesini sülfürik asit banyolarından demir (II) iyonlarını gidermek amacıyla kullanmıştır. Akım yoğunluğunu 1'den 20 mA/cm^2 değerine kadar arttırarak arıtma veriminin artan akım yoğunluğu değeri ile arttığını kanıtlamışlardır fakat 30 mA/cm^2 değerinde yükseldiğinde membranların tıkandığını belirtmişlerdir. Ayrıca giriş demir konsantrasyonun (52 g/L) artması ile saflaştırma oranı %70.17 seviyesine kadar çıkmıştır.

Tran vd., (2015) yüksek konsantrasyonda kalsiyum ve nikel iyonları içeren metal yıkama atıksuyundan akışkan yataklı pellet reaktör ve BPMED prosesi kullanarak asit ve baz üretimi gerçekleştirmiştir. Akışkan yataklı reaktör membrane yüzeyinde kristalleşmeyi engellemek amacıyla kullanılırken BPMED prosesi ile asit ve baz üretimi sağlanmıştır. Akışkan yataklı reaktör ve filtrasyon ile sırasıyla %74 ve %94 oranlarında kalsiyum ve nikel giderimi sağlanırken BPMED prosesi ile %69 ve %80 oranlarında asit ve baz için akım verimliliği sağlanmıştır. Uzun süreli çalışma sonunda 1.76 N asit ve 2.41 N baz üretimi sağlandığı bildirilmiştir. Sonuç olarak BPMED sisteminin teknik ve çevresel olarak uygun olduğu, su kirliliğinin düşürüldüğü ve değerli kimyasalların üretildiği bir proses olduğu belirtilmiştir.

Yao vd., (2016) sıfır atık deşarjı amacıyla boyama atıksularının arıtımı için TO/elektrokimyasal oksidasyon (EO) ve BPMED proseslerini kullanarak %97 oranında geri kazanım oranı elde

etmişlerdir. İşletme için gereken güç 24,6 kWsa/m^3 olarak belirtilirken, 0,97 m^3 atıksu, 0.12 M acid ve 0.18 M baz elde edildiğini belirtmiştir.

Metal kaplama endüstrisinde meydana gelen atıklar tehlikeli atık kapsamında değerlendirilir ve oluşan atık asit ve kostik içerisinde hammadde de deşarj edilebilir. Hem atık asitin hem de hammaddelerin geri kazanımı amacıyla Benvenuti vd., (2017) büyük ölçekli ED sistemi ile nikel kaplama durulama sularında arıtım ve geri kazanım sağlamıştır. Buna göre genel olarak kimyasal madde kullanımında %20 tasarruf sağlarken %90 oranında atık hacminde azalma sağlandı. Bu durum ED prosesinin metal kaplama endüstrisinde ekonomik ve çevresel etkiyi azalttığını göstermektedir.

Merkel vd., (2018) ED ve BPMED proseslerini kullanarak süt sularında pH ayarlaması ve tuzsuzlaştırma işlemi gerçekleştirmiştir. Öncelikle ED prosesi ile nanofiltrasyon işleminden geçirilmiş süt sularının tuzsuzlaştırılması sağlanmış sonrasında ise BPMED prosesi ile süt sularının pH değeri arttırılmıştır. Sonuç olarak kaliteden herhangi bir ödün verilmeden örneklerin pH ayarlaması BPMED prosesi ile başarılı bir şekilde sağlanmış, sistemin enerji ve zaman kazandıran bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Faucher vd., (2018) çalışmalarında yarı endüstriyel ED hücresinin optimizasyonunu organic asit geri kazanım solüsyonu kullanarak yapmışlardır. Kızılcık suyu asitliğini giderme amacıyla kesikli olarak toplamda 95 saat BPMED prosesi işletilmiş ve geri kazanılan solüsyonun asitliği giderilen meyve suyunun fizikokimyasal özelliklerine etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Buna ek olarak 3 yeniden kullanım sonunda %42.9 oranında enerji kazanımı sağladığı sonucuna ulaşılarak

2.4.İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLAR İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

İyon değiştirici membranlar uzun yıllardan beri organik ve inorganik asit, baz üretiminde, tuzlu ve acı suların tuzsuzlaştırma proseslerinde, gıda sektöründe ve çeşitli atıksu arıtma proseslerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda iyon değiştirici membranlar kullanılarak su, asit veya çözeltilerin elektrolizinden hidrojen gazı üretilmesi konusunda çalışmalar artmıştır. Günümüzde anyon değiştirici membran ve katyon değiştirici membran ile elektroliz prosesi kullanılarak hidrojen gazı üretimi konusunda önemli adımlar atılmış olsa da sistemin ticarileşmesi ve yaygınlaşması için çalışmaların literatürdeki eksik bölümleri kapatmak adına devam etmesi gerekmektedir. Bipolar membran ise diğer iyon değiştirici membranlara göre

daha yeni bir membran türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Bipolar membran genel olarak birer anyon ve katyon değişim membran tabakasından oluşur ve uygulanan elektriksel potansiyel sayesinde, bu iki membranın birleşim noktasında suyu hidrojen iyonu ve hidroksil iyonu olarak ayırma yeteneğine sahiptir. Bu sayede suyun ayrışması ile oluşan iyonlar elektroliz prosesinde hidrojen gazı üretimi için harcanan enerji miktarını azaltacaktır.

Atıksu arıtımı konusunda uygun proses seçilirken kirletici giderim veriminin yüksek olması yanında enerji maliyetinin de düşük olması gerekmektedir. Bir arıtım prosesi yüksek enerji sarfiyatına neden oluyorsa işletme maliyetini de arttırıyor demektir. Bu sebeple günümüzde arıtım proseslerinin harcadığı enerjiyi farklı yollardan geri kazanmak önemi arttırmıştır ve bu konuda çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu alanda hidrojen çeşitli endüstrilerde gaz veya sıvı halde kullanılabilecek çevre dostu alternatif bir yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Su elektroliz prosesi suyu hidrojen ve oksijene ayırarak hidrojen gazı üreten en genel hidrojen üretim yöntemi olarak bilinmektedir. Elektroliz prosesinde anot ve katot olarak iki elektrot bulunmaktadır ve bu elektrotlara uygulanan elektriksel potansiyel ile suyun moleküllerine ayrışması sağlanmaktadır. Bu iki elektrot arasına farklı iyon değiştirici ve proton değiştirici membranlar eklenerek sistemin daha verimli hale gelmesi için geliştirmeler yapılmaktadır (Vincent ve Bessarabov, 2018). Bipolar membranın elektroliz prosesinde kullanılması ise daha çok yeni bir konudur. Anot ve katot elektrotlar arasına bipolar membran ilave edildiğinde, bipolar membranın ayrıştırdığı OH- iyonu anot (+) tarafına, H^+ iyonu ise katot (-) tarafına geçerek bu bölmelerde elektrolitin pH değerinin değişmesine ve aynı zamanda bu iyonlardan H_2 ve O_2 gazları elde edilerek enerji ihtiyacının azalmasına neden olacaktır (Vermaas vd., 2015). Bu konuda çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (McDonald vd., 2014; Vargas-Barbosa vd., 2014) ve sistemin geliştirilmesi adına yeni çalışmaların bu konu üzerinde yoğunlaşması gerekmektedir.

Bu bölümde, sıfır atık deşarjı amacına ulaşabilmek adına, bipolar membran kullanılarak yeni bir entegre tekstil atıksu arıtma ve hidrojen üretim sistemi geliştirilmesi kavramsal ve deneysel çalışmalar yapılarak incelenmiştir. Tekstil atıksularının rengini gidermek amacıyla, iyon değiştirme kolonun içinde bulunan kuvvetli baz anyon değiştirici reçine ile arıtılmıştır. Ayrıca, iyon değişim prosesinden sonra, OH^- iyonlarının atıksuya geçmesi ile birlikte tekstil atıksuyunun pH değerindeki artış, sertliğe neden olan iyonların (Ca^{2+} ve Mg^{2+}) konsantrasyonunun azalmasıyla sonuçlanmıştır. İyon değiştirme prosesinden sonra, bipolar

membranlı elektroliz prosesi kullanılarak tekstil atık suyundan hidrojen gazı elde edilmesi incelenmiştir. Son olarak, tekstil atıksuları tuzsuzlaştırma amacıyla BPMED prosesi ile arıtılmış ve bu proses sayesinde ıslak tekstil işlemlerinde tekrar kullanılabilen asit, baz ve temiz su elde edilmiştir. Akım verimi, sınırlayıcı akım verimi, akım kullanım verimliliği, hidrojen üretim verimliliği ve renk, iletkenlik, absorbans, pH, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) vb., su kalitesi parametreleri proses sırasında takip edilmiştir. Elde edilen verilere göre önerilen bu sistem ile atıksuyu arıtırken aynı zamanda da hidrojen gazı oluşturabileceği ve ileride büyük ölçekte uygulanması için çalışmaların yapılacabileceği sonucuna varılmaktadır.

2.4.1. Hidrojen Gazı Önemi ve Üretim Yöntemleri

Hidrojen karbon içermeyen bir yakıt olarak gelecekte dünyanın önemli ölçüde enerji ihtiyacını karşılayacak potansiyel bir enerji taşıyıcı olarak görülmektedir. Dünyada geleneksel olarak kullanılan enerji kaynaklarının tükentmesi, insanların geleneksel olmayan enerji kaynaklarından etkili bir şekilde enerji üretebilecek enerji taşıyıcısına ihtiyaç duymasına neden olmuştur. Günümüzde dünya çapında kişi başına düşen ortalama enerji tüketimi yaklaşık olarak 2.5 kW olarak (Dincer ve Zamfirescu, 2016) tarafından belirtilmiştir. Enerji tüketimi bu şekilde sabitlense bile artan nüfus ile birlikte petrole dayalı yakıtlar yakın bir tarihte tükenecektir. Bu durum yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Güneş, rüzgar ve benzeri yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin de depolama sorunu olduğundan dolayı burada üretilen enerjinin hidrojen gazı üretiminde kullanılarak hidrojen ve hidrojenden üretilen sentetik yakıtlar olarak depolanması konusu büyük ölçüde önem kazanmıştır. İçeriğinde 2 mol hidrojen bulunduran ve dünya üzerinde en çok bulunan bileşik olan su'dan verimli ve etkili bir şekilde hidrojen gazı üretimi üzerine çalışmalar tüm hızıyla devam etmektedir. Elektroliz yöntemi ile sulardan hidrojen gazı üretimi çeşitli araştırmalar ile gelişerek önemli bir noktaya ulaşmıştır.

2.4.2. Elektroliz Prosesi ile Hidrojen Üretimi

Elektroliz, bir sıvı içerisinde bulunan çözünmüş bileşiklerin, sisteme verilen elektrik akımı ile meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu ayrıştırılmasıdır. Bir elektroliz reaktörü anot ve katot bölmelerinden oluşur ve dışarıdan bir doğru akım kaynağı ile sisteme elektrik akımı verilir. Suyun elektrolizi sonucunda anot bölmesinde oksijen gazı oluşurken, katot bölmesinde ise hidrojen gazı oluşmaktadır. Suyu hidrojen ve oksijen gazına

ayrışma reaksiyonu endotermik olduğundan dolayı reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan bir enerji verilmesi gerekmektedir (Marini vd., 2012). Suyun ayrışması tersinir bir reaksiyondur, oluşan hidrojen ve oksijen gazından tekrar su elde edilebilir. Suyun ayrışma denkleminin basit olarak gösterimi aşağıda verilmiştir.

$$H_2O + enerji \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta H°_{298K} = 241.93\frac{kJ}{mol}\ \ \Delta G°_{298K} = 228.71\frac{kJ}{mol}\ T\Delta S°_{298K} = 13.22\ kJ/mol$$

Suyun 25 ℃ ve 1 atm'de ayrışması için gereken iş (ΔG) ve ısı (TΔS) değerleri yukarıda verilmiştir. Sıcaklık (T), entropi değişimi (ΔS) değeri yukarıda verilmiştir. Oluşma ısısındaki değişim; ΔH ve oluşma enerjisindeki değişim; ΔG olarak verilmiştir. ° işareti ise reaksiyonun 1 atm basınç ve 25℃ sıcalıkta gerçekleştiğini belirtmektedir. Elektroliz yöntemi, fotosentez/fotokataliz yöntemi ve termal veya termokimyasal yöntem olmak üzere üç ana yöntem kullanılarak su moleküllerine ayrıştırılarak hidrojen üretilebilir. Elektroliz yönteminde su bir elektrokimyasal reaktör içerisinde elektrokimyasal olarak moleküllerine ayrışmaktadır. Reaktör çeşitli yollarda işletilebilmektedir fakat bunların hepsi için dışarıdan önemli ölçüde enerji verilmesi gerekir. Fotosentez veya fotokataliz yönteminde ise fotonik enerjiye ihtiyaç duyulurken proses kataliz eklenerek veya eklenmeden çalıştırılabilir. Termal veya termokimyasal yöntemde ise su termokimyasal olarak moleküllerine ayrışmaktadır (Shah, 2014).

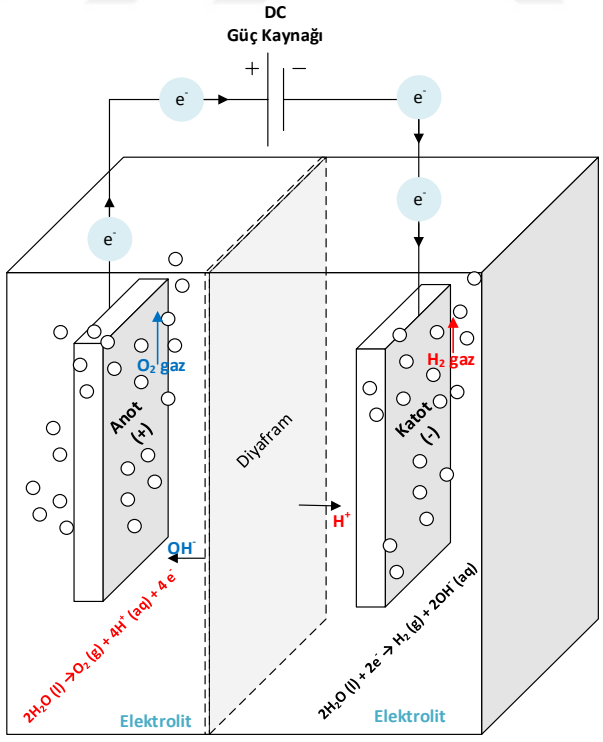
Suyun elektrolizi, bir güç kaynağından sağlanan doğru elektrik akımının, anot ve katot üzerinden suda bulunan iyonlar yardımı ile su içerisinden geçirilmesi sonucunda, suyun anot üzerinde oksijen ve katot üzerinde hidrojen gazına ayrışma işlemidir (Şekil 2.13). Elektroliz prosesinde elektronlar doğru akım güç kaynağının eksi ucundan katota verilir ve katot üzerinde hidrojen iyonları tarafından tüketilerek hidrojen gazı oluşturulur. Suyun ayrışması sırasında oluşan OH^- iyonları anot tarafına transfer edilir ve anot üzerinde oksijen gazı oluşturur. Oksijen gazının oluşumu sırasında açığa çıkan elektronlar anot üzerinden güç kaynağının pozitif ucuna geçerek devre tamamlanır. Elektroliz reaktörü içerisinde elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla asit, baz veya tuzlu su elektrolit olarak kullanılır. Suyun elektroliz denklemi genel olarak aşağıdaki gibidir;

$$2H_2O_{(l)} + enerji \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

Bu elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi devrenin elektriksel direnci, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisi, elektrolit sıvısının elektriksel direnci ve elektrot yüzeyini kaplayan gazların (O_2 ve H_2) oluşturduğu dirençlerin toplamını aşacak düzeyde elektriksel enerji verilmesi gerekmektedir. Sistem üzerinde etkili olan dirençlerin toplama aşağıda gösterilmiştir;

$$R_{top} = R_1 + R_{anot} + R_{oksijen} + R_{elektrolit} + R_{diyafram} + R_{hidrojen} + R_{katot} + R_2 \quad (2.22)$$

Burada R_1 ve R_2 sırasıyla anot ve katot, kablo ve bağlantılarının oluşturduğu dirençtir. R_{anot}, oksijen oluşum reaksiyonun anot üzerinde oluşturduğu aşırı gerilimden, ve R_{katot} ise hidrojen oluşum reaksiyonunun katot üzerinde oluşturduğu aşırı gerilimden kaynaklanan dirençleri göstermektedir. $R_{oksijen}$ ve $R_{hidrojen}$ ise oluşan gaz kabarcıklarının elektrot yüzeyini kaplamalarından kaynaklanan direnci gösterir. $R_{elektrolit}$ elektrolit sıvısının oluşturduğu direnci, $R_{diyafram}$ ise kullanılan membran veya diyaframdan kaynaklanan direnci simgeler. Sistemin toplam direnci ise bu dirençlerin toplamına eşittir;



Şekil 2.13 Su elektroliz prosesinin şematik gösterimi.

Elektroliz prosesinde tüm bu dirençlerin toplamının üzerine çıkıp hidrojen üretebilmek için büyük miktarlarda elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Su elektroliz prosesinin enerji verimliliğini yükselterek sistemin performansını arttırmak için verilen tüm bu dirençlerin mümkün olduğu kadar düşürülmesi gerekmektedir. Elektroliz prosesinde kullanılan elektrolitin direncinin de proses verimi üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bir elektroliz sistemindeki tüm dirençler; tüm elektriksel dirençler, reaksiyon dirençleri ve taşıma kaynaklı dirençler olmak üzere üç ana başlık altında sınıflandırılabilir (Zeng ve Zhang, 2010).

2.4.2.1.Elektriksel Dirençler

Elektriksel dirençler Ohm kanunu kullanılarak Denklem (2.1) veya (2.2)'de verilen formüller yardımı ile hesaplanabilir. Denklem (2.22)'de belirtilen R_1 ve R_2 dirençleri bu kategoride yer almaktadır ve genellikle devre direncinin bir parçası olarak kabul edilirler.

2.4.2.2.Taşıma Kaynaklı Dirençler

Elektroliz prosesinde bahsedilen bu dirençler, elektrot yüzeyinin gaz ile kaplanmasından ve elektrolit solüsyonu içerisinde bulanan gazlardan, elektrolit solüsyonu içerisinde gerçekleşen iyon transferinden ve iki bölmeyi ayırmak için kullanılan kullanılan ayraçtan (diyafram, membran) kaynaklanan fiziksel dirençlerin toplamıdır. $R_{oksijen}$, $R_{elektrolit}$, $R_{diyafram}$, ve $R_{hidrojen}$ taşıma kaynaklı dirençler olarak sınıflandırılır. Joule kanuna göre elektriksel dirençler ve taşıma kaynaklı dirençler sistemde ısı üretilmesine neden olarak, sistemin veriminin düşmesine sebep olurlar.

2.4.2.3.Elektrokimyasal Reaksiyon Dirençleri

Reaksiyon dirençleri, katot ve anot yüzeylerinde meydana gelen hidrojen ve oksijen oluşum reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin üzerinde sisteme verilmesi gereken aşırıgerilimden kaynaklanmaktadır. Bu dirençler sisteme uygulanması gereken reaktör potansiyelinin doğrudan artmasına neden olmaktadır. Bu dirençler gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini belirleyen doğal engellerdir ve kullanılan elektrotların yüzey aktivitelerine bağlı olarak farklılık gösterir. R_{anot} ve R_{katot} reaksiyon dirençleri olarak sınıflandırılır (Zeng ve Zhang, 2010). Bu dirençlerin anlaşılması, elektroliz sisteminde enerji verimin arttırılması ve sistemin çalışma performansının geliştirilmesi açısından önemlidir.

Bir elektroliz sisteminde kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılan, alkali elektroliz ve proton değişim (PEM) membranlı elektroliz prosesleri, iki ana elektroliz prosesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Alkali elektroliz prosesinde elektrolit olarak bir baz solüsyonu kullanılırken, PEM elektroliz prosesinde elektrolit olarak asidik solüsyon kullanılmaktadır. Bu iki elektroliz prosesi özellikleri ve çalışma koşulları aşağıda özet halinde verilmiştir.

2.4.3. Alkali Elektroliz Prosesi

Alkali elektroliz prosesinde elektrolit olarak kuvvetli bir baz solüsyonu (NaOH, KOH) kullanılmaktadır (Jović vd., 2018; E. J. Park vd., 2018; Phillips vd., 2017) ve yüksek basınç (9 MPa) altında işletme imkanına sahiptir (Ganley, 2009). Anot ve katot bölmeleri, hidroksil iyonlarının geçişine izin veren fakat hidrojen gazı ve iyonunun diğer bölmeye geçmesine olanak sağlamayan bir diyafram yardımı ile birbirinden ayrılır (Otero vd., 2014). Günümüzde kullanılan diyaframlar seramik (Wendt ve Hofmann, 1989), poli(etersülfon), perflorlu sülfo-katyonik (Otero vd., 2014), kopolimer (Rosa, 1995), membranlar ve kompozit malzemelerden elde üretilmektedir. Alkali bir solüsyon kullanıldığında elektroliz prosesinde katot üzerinde gerçekleşen hidrojen oluşum reaksiyonu aşağıda verilmiştir;

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{aq}$$

Anot üzerinde gerçekleşen oksijen oluşum reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir;

$$4OH^-_{aq} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^-$$

2.4.4. Proton Değiştirici Membran Elektroliz Prosesi

Proton değiştirici membran elektroliz prosesinde genel olarak iki tür kataliz kullanılır. Anot katalizörü olarak IrO_2 ve katot katalizörü olarak ise Pt siyah kullanılır (H. Park vd., 2018). Bu proseste sıvı elektrolit yerine asidik bir membran katı elektrolit olarak kullanılır. Bu membran anot bölmesinden katot bölmesine hidrojen iyonlarının transferini sağlarken, meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan oksijen ve hidrojen gazlarının ayrı şekilde toplanmasını da sağlar. PDM elektroliz prosesi asidik şartlarda 90 °C sıcaklık, 2.1 V potansiyel ve 2000 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar işletilebilir (Millet vd., 2010). Su elektriksel iletkenliğini arttırmak için dışarıdan iyonik bir bileşik ilave edilmesine ihtiyaç yoktur. Sadece saf su ile çalıştırılarak saf hidrojen ve oksijen elde edilir. Alkali elektroliz prosesi ile kıyaslandığı zaman PDM elektroliz

prosesinde hidrojen ve oksijen üretim hızı daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumu elektrolitin asidik yapısı sağlamaktadır.

Asidik elektrolitin kullanıldığı elektroliz prosesinde hidrojen oluşum reaksiyonu aşağıda verilmiştir;

$$4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_{2(g)}$$

Oksijen oluşum reaksyionu ise aşağıdaki gibidir;

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Asidik elektroliz prosesinde genel olarak, su içerisinde yüksek oranda hidrojen iyonu veren ve kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 kullanılır. Hidrojen iyonları katot üzerinde hidrojen gazına dönüşürken, sülfat iyonları ise solüsyon içerisinde kalarak anot bölmesinde okside olmazlar.

2.4.5. Su Elektroliz Prosesinin Termodinamik Değerlendirilmesi

Bir su elektroliz prosesinde elektrik ve termal enerji kimyasal enerjiye dönüştürülerek bir yakıt olarak kullanılabilen hidrojen gazı içerisinde depolanmaktadır. Bu enerji ve entropi değişimi, suyun kimyasal bağlarının kırılması, ayrıca hidrojen ve oksijen gazlarının oluşması sırasında kimyasal bağların kurulması ile ilgilidir. Burada gerçekleşen reaksiyonlar elektrolitik bir hücrenin anot ve katot bölmelerinde meydana gelir ve reaksiyonların gerçekleşmesi sırasında bu bölmelerde potansiyel değişimleri gözleneri. Su elektroliz prosesinin termodinamik incelemesi meydana gelen bu potansiyel değişimler göz önüne alınarak yapılır (Kelly, 2014).

2.4.5.1.Su Elektroliz Prosesinin Standart Potansiyeli

Su elektroliz prosesinin standart potansiyeli, elektroliz prosesi sırasında gerçekleşen yarı reaksiyonlardan elde edilebilir ve E^0 simgesi ile gösterilir. Alkali bir solüsyon kullanıldığında elektroliz prosesinde katot üzerinde gerçekleşen hidrojen oluşum reaksiyonu aşağıda verilmiştir;

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{aq} \qquad E^0 = -0.83\,V$$

Anot üzerinde gerçekleşen oksijen oluşum reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir;

$$OH_{aq}^{-} \leftrightarrow O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^{-} \quad E^0 = -0.40\,V$$

Genel reaksiyon bu iki reaksiyonun birşleşmesi ile elde edilir;

$$2H_2O \leftrightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \quad E^0 = -1.23\,V$$

Standart şartlar, 25 ℃ sıcaklık ve 1 atm basınç altında, denklem (2) ve (3)'te verilen voltajlar yarı reaksiyonların denge potansiyelleridir (E^0), (6) numaralı denklemde verilen voltaj ise genel reaksiyonun denge potansiyelidir. Reaksiyonlar endotermik olduğundan dolayı, gerçekleşmesi için dışarıdan enerji verilmesi gerekir. Bu sebeple verilen voltaj değerleri negatif olarak göserilmiştir. Asidik şartlar altında gerçekleştirilen elektroliz prosesinde oluşan reaksiyonlar denklem (4) ve (5)'te gösterilmiştir. Genel reaksiyonun dengel potansiyeli ise alkali elektroliz prosesi ile aynıdır (1.23 V). Su elektroliz prosesinde pH değerinin voltaj değerine bir etkisi olmadığı bilinmektedir (Kelly, 2014). Eğer 25 ℃ sıcaklık ve 1 atm basınç altında, suya en düşük 1.23 V uygulanırsa su hidrojen ve oksijen gazına ayrışmaya başlayacaktır.

2.4.5.2.Su Elektroliz Prosesinin Standart Gibbs Sertbest Enerji, Entalpi ve Entropisi

Su elektroliz prosesinde gerçekleşen enerji değişimlerini öğrenmek için Gibss serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimlerini incelemek gerekmektedir. Prosesin standart entalpi değişimi ΔH^0 285.8 kJ/mol değerine eşittir. Sisteme verilmesi gereken ısı miktarı ise 48.7 kJ/mol değerine eşittir. Bu değer standart entropi değişiminin ΔS^0, standart sıcaklık, 298 K ile çarpımına eşittir. Su elektroliz prosesi Gibbs serbest enerji standart değişimi ΔS^0, ise aşağıda verilmiştir (Kelly, 2014);

$$AG^0 = \Delta H^0 - Tx\Delta S^0 \qquad (2.23)$$

Standart şartlar altında, 1 atm basınç, ve 298 K sıcaklık, suyun ayrışması için gereken entropi, entalpi ve Gibbs sertbest enerji değişimleri Tablo 2.3'de verilmiştir. Bu basınç ve sıcaklık değerinde reaksiyona girenler ve elde edilen ürünler standart durumlarındadır. Aşağıda verilen formül kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimiyle ilgili standart voltajlar hesaplanabilir;

$$\Delta G^0 = -n.F.E^0 \qquad (2.24)$$

Burada, n; yarı reaksiyondaki ayrışan suyun mol sayısı başına düşen elektron sayısı, F; Faraday sabiti (96500 C/mol) ve E^0; standart potansiyel (V) olarak ifade edilmektedir.

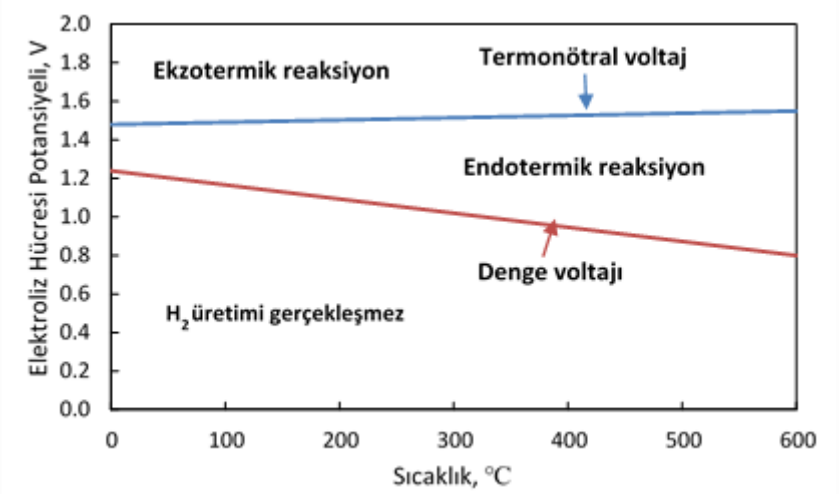
Tablo 2.3 Suyun elektrolizi için termodinamik büyüklüklerin değerleri (Kelly, 2014).

Parametre	**Enerji (kJ/mol)**	**Potansiyel (V)**
Standart Gibbs serbest enerjisi, ΔG^0	237.2	1.23
Standart entalpi, ΔH^0	286	1.48
Standart entropi terimi, $T x \Delta S^0$	48.7	0.25

Standart şartlar altında suyun elektrolizi için gerekli voltaj negatiftir ve Gibbs serbest enerji değeri pozitiftir. Bu durumda hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşmezler. Suyun 1 atm basınç ve 25 °C sıcaklık altında gaz moleküllerine ayrışması için en az 1.23 V potansiyel uygulanması gerekir ve bu potansiyel prosesin standart Gibbs serbest enerji değeri ile orantılıdır. Kapalı bir sistemde entropi değişiminden dolayı suyun soğuma gerekir fakat gerçek sistemde ortamdan ısı alacağı için suyun soğuması gerçekleşmez. Elektroliz prosesinde prosese yardımcı olarak sisteme ısı geçişi olur, fakat yakıt hücresinde hidrojen ve oksijenin reaksiyonu sonucu ısı açığa çıkar ve ortama ısı verir (Kelly, 2014).

Elektroliz prosesinde sisteme 1.48 V voltaj verildiğinde standart entalpi değeri 285.8 kJ olarak hesaplanır. Bu verilen voltaj değerinde suyu gaz moleküllerine ayırmak için ortamdan bir ısı verilmesine ihtiyaç kalmaz. Gibbs serbest enerjisi ve sistemin sıcaklığını sabit tutmak için gereken prosesin tüm enerjisi verilen elektrik enerjisi tarafından sağlanır. Bu sebeple bu 1.48 V voltaj değerine termonötral voltaj denir (Kelly, 2014). Şekil 2.14'te elektroliz prosesi işletme sıcaklığı ve elektroliz hücresi potansiyeli arasındaki ilişki gösterilmiştir. Grafikte denge voltajı ve termonötral voltaj ile alan üç farklı bölgeye ayrılmıştır.

Denge voltajı suyun elektroliz prosesi ile ayrışması için gereken minimum potansiyeldir. Bu değerin altında hidrojen üretimi gerçekleşmez. Denge voltajı sıcaklık artışı ile birlikte azalma gösterir. Termonötral volaj üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar ekzotermik ve altında gerçekleşen reaksiyonlar ise endotermiktir. Termonötral voltaj elektrotların aşırı gerilimini içerdiği için sıcaklık değişiminden çok fazla etkilenmez. Bu sebepten dolayı Şekil 2.14'te termonötral voltaj'da çok düşük bir artış gözlemlenir.



Şekil 2.14 Elektroliz prosesi hidrojen üretimi için sıcaklık-hücre potansiyeli (Zeng ve Zhang, 2010)

2.4.5.3.Su Elektroliz Hücresi Verimi

Bir sistemde enerji verimi, sistemden çıkan enerjinin sisteme giren enerjiye oranı olarak ifade edilir. Elektroliz prosesinde sistemin değerledirilmesi ve karşılaştırılmasına göre farklı şekillerde verim hesabı yapılabilir. Bir elektroliz hücresinde elektrokimya değerlerine göre analiz yapılırsa aşağıda verilen denkleme göre voltaj verimi hesaplanabilir;

$$\%\ voltaj\ verimi = \frac{(E_{anot} - E_{katot}) * 100}{E_{hücre}} \tag{2.25}$$

Verilen denkleme göre, voltaj verimi hesaplanırken suyu moleküllerine ayırmak için verilen efektif voltajın tüm elektroliz porsesine verilen voltaj içerisindeki oranı göz önüne alınmaktadır. Bunun dışında su elektroliz reaksiyonlarında meydana gelen enerji değişimlerine göre Faradik verim ve termal verim hesaplanabilir. Faradik verim ($\eta_{Faradik}$) hesaplanırken su ayrışma reaksiyonunun Gibbs serbest enerji değeri, termal verim (η_{Termal}) hesaplanırken de entalpi değişimi sisteme giren enerji değeri olarak kullanılır. Her iki verim hesabı yapılırken teorik enerji ihtiyacının yanında enerji kayıpları da dahil edilip toplam enerji sisteme giren enerji miktarı olarak kabul edilir (Zeng ve Zhang, 2010). Bu verimlerin hesaplanması için aşağıda verilen denklemler kullanılır;

$$\eta_{Faradik} = \frac{\Delta G}{\Delta G + kayıplar} = \frac{E_{\Delta G}}{E_{hücre}} \tag{2.26}$$

$$\eta_{Termal} = \frac{\Delta H}{\Delta G + kayıplar} = \frac{E_{\Delta H}}{E_{hücre}} \quad (2.27)$$

Verilen denklemler hücre potansiyelini ve toplam hücre voltajını kullanarak sadeleştirildiğinde aşağıda verilen denklemler elde edilir;

$$\eta_{Faradik}\ (25℃) = \frac{1.23\ V}{E_{hücre}} \quad (2.28)$$

$$\eta_{Termal}\ (25℃) = \frac{1.48\ V}{E_{hücre}} \quad (2.29)$$

Verilen denklemlerde $E_{hücre}$ elektroliz hücresinin voltajı, $E_{\Delta G}$ denge voltajı ve $E_{\Delta H}$ ise termonötral voltajı temsil etmektedir (Zeng ve Zhang, 2010). Faradik verim, su moleküllerini ayırmak için gerekli olan teorik enerji ihtiyacının gerçek hücre voltajı içerisindeki yüzdesidir ve hücre voltajına göre hesaplanan bir hücre verimidir. Termal verim ise termal dengeyi sağlamak için gerekli olan tersinir voltajın üzerindeki ilave hücre voltajı ve mevcut verilen enerjinin gerçek voltaj içerisindeki yüzdesidir. Eğer sistem endotermik bölgede işletiliyorsa, sistem ortamdan ısı absorblayabileceği için su elektroliz hücresinin termal verimi %100'ün üzerine çıkabilir. Faradik verim, sistemde kayıplar yaşanacağı için her zaman 1'den küçük bulunur. Bunun yanı sıra termal verim ise termonötral voltajın altında bir değerde işletilen su elektroliz prosesinde 1'in üzerine çıkabilir.

Verilen bu verimlerin haricinde, su elektroliz prosesinde sağlanan hidrojen üretiminin sisteme verilen toplam elektrik enerjisine göre karşılaştırması ve değerlendirilmesi yapılarak, hidrojen üretim oranı ve üretilen hidrojenin taşıdığı enerji değerine göre verim hesaplanabilir.

$$\eta_{H_2 üretimhızı} = \frac{r_{H_2 üretimhızı}}{\Delta E} = \frac{V(m^3 m^{-3} h^{-1})}{U \times i \times t} \quad (2.30)$$

Burada, U; hücre voltajı, i; akım, t; işletme süresi, V; elektroliz hücresinin birim hacimdeki hidrojen üretim hızı olarak verilmiştir. Denkleme göre hidrojen üretim hızı verimi sisteme verilen birim elektrik enerjisi başına düşen hidrojen üretim hızıdır. Bu şekilde farklı elektroliz hücrelerinin hidrojen üretim kapasitelerinin doğrudan karşılaştırılması yapılabilir (Zeng ve Zhang, 2010). Bunun dışında aşağıda verilen formüle göre de karşılaştırma yapılabilir;

$$\eta_{H_2\text{üretim}} = \frac{E_{faydalı}}{\Delta E} = \frac{283.8}{U \times i \times t} \tag{2.31}$$

Verilen denklemde 1 mol hidrojenin yüksek ısıtma değeri (HHV) 283. 8 kJ olarak verilmiştir ve "t" ise 1 gram hidrojen üretmek için gereken süreyi temsil etmektedir. Kısaca belirtmek gerekirse, sistemde kaybedilen toplam enerjinin sisteme verilen toplam enerjiye oranı 1'den çıkarılırsa sistemin net enerji bulunur;

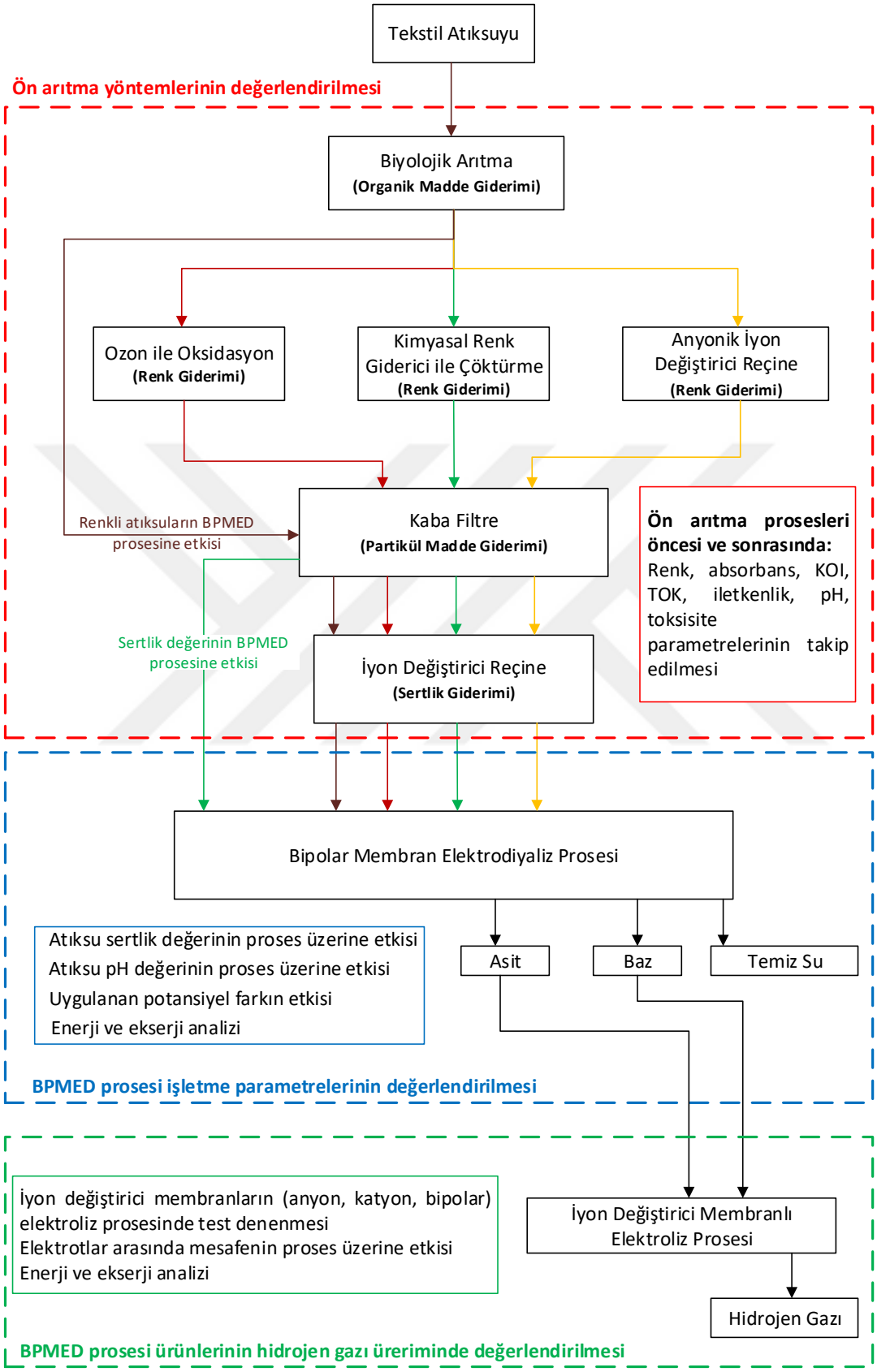
$$\eta_{netverim} = 1 - \frac{E_{kayıp}}{E_{giren}} \tag{2.32}$$

Su elektroliz prosesinde işletme sıcaklığı veya basıncı arttırıldığında suyun moleküllerine ayrışması için gereken enerji miktarı azalmaktadır. Bu enerji miktarının azaltılmasını sağlayan diğer bir yol ise elektroliz hücresindeki enerji kayıplarını en az seviyeye indirmektir. Bu da elektroliz sistemindeki önemli bileşenlerin dirençlerini düşürmek ile mümkün olabilir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında tekstil tuzlu atıksularının BPMED prosesi ile arıtılarak proses sonunda tuzlu tekstil atıksuları tuzsuzlaştırılarak temiz su elde etmek, bunun yanında atıksu içerisinde bulunan tuzdan da asit ve baz elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla BPMED prosesinde kullanılan membranların tıkanmaması ve ömürlerinin daha uzun olması için BPMED prosesi öncesinde atıksuların arıtılması için kullanılabilecek ön arıtma yöntemlerinin belirlenmesi, BPMED prosesi optimum işletim parametrelerinin araştırılması, BPMED prosesi işletimi sırasında atıksu içerisinde bulunan tuzdan asit ve baz üretim kapasitesinin değerlendirilmesi çalışılmıştır. Atıksu ilk pH değerinin BPMED prosesi üzerine etkisini araştırmak amacıyla atıksu pH değerleri 8, 7, 5 ve 3 olarak ayarlanarak ayrı ayrı BPMED prosesi çalıştırılmıştır. Atıksu pH ayarlamaları yapılırken 1 M H_2SO_4 veya 1 M NaOH kullanılmıştır. Tez süresince kullanılan tüm solüsyonlar ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. BPMED prosesi öncesinde tüm numuneler katı maddelerin giderilmesi amacıyla kaba filtre kağıdı ile süzülmüştür. Atıksu sertlik değerinin etkisinin değerlendirilmesinden sonra tüm atıksular iyon değiştirici reçine ile yumuşatma işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak BPMED prosesinde üretilen asit ve baz elektrolit olarak kullanılarak iyon değiştirici membran ilaveli elektroliz reaktörü ile hidrojen gazı üretim alternatifleri değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmaların özeti ve takip edilen atıksu parametreleri Şekil 3.1'de verilen akış diyagramında gösterilmiştir.

Çalışma kapsamında atıksu içerisinde toplam organik karbon (TOK), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), alkalinite, asidite, renk, sertlik, anyon, katyon, tuzluluk, absorbans, iletkenlik, pH vb. atıksu parametreleri Standart Metotlara göre analiz edilmiştir. TOK deneyleri Shimadzu TOC-VWP cihazı ile yapılmıştır. Spektrofotometrik ölçümler için Hach Lange DR5000 spektrofotometre kullanılmıştır. Dionex ICS 1100 marka iyon kromatografi cihazı ile bazı anyon ve katyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çıkış sularında arıtma proseslerinin toksisite üzerine etkilerini görmek amacıyla su piresi kronik zehirlilik tayini ISO 10706 (2000) standardına göre Daphnia Magna kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ISO 10706 (2000) standart testini takiben 24 saatlik yeni doğmuş daphnidler çıkış suyu, %50 seyreltilmiş çıkış suyu, asit ve baz numuneleri pH seviyeleri 7'ye H_2SO_4 ve NaOH ile ayarlandıktan sonra boşaltılmış ve daphnidler örneklere 24 saat ve 48 saat süreyle maruz bırakılmıştır. Örneklere hiçbir besin maddesi eklenmemiştir.



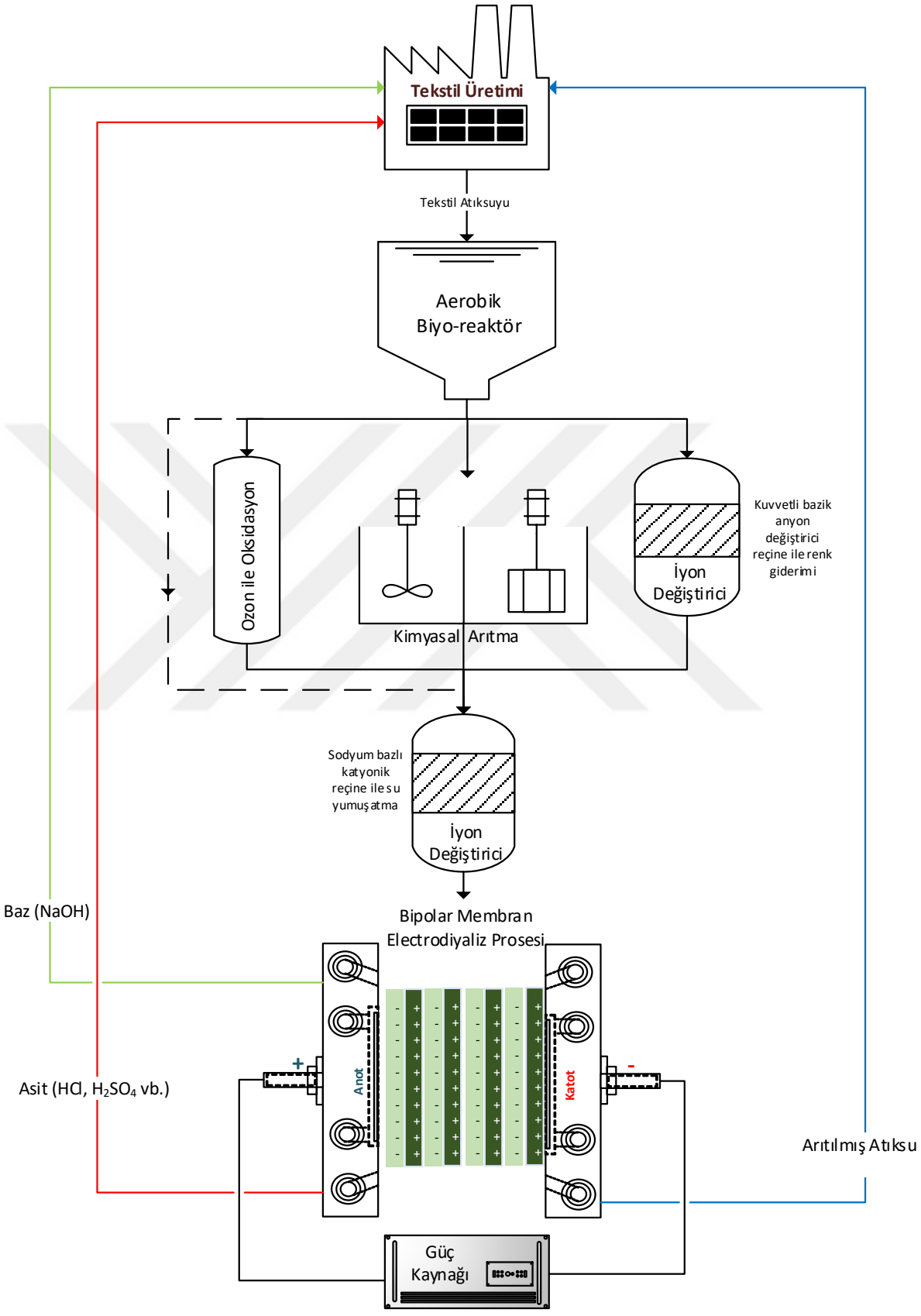
Şekil 3.1 Tez deneysel çalışma akım diyagramı

3.1.TEKSTİL ATIKSUYU ÖN ARITMA PROSESLERİ

Denizli'de bulunan Gümüşsu Arıtma A.Ş.'den tekstil ham atıksuyu ve tesis bünyesinde bulunan biyolojik arıtma tesisi çıkış suları temin edilmiştir. Tekstil ham atıksuları ile biyolojik arıtma çalışmaları gerçekleştirilmiş ve prosesin tekstil atıksularında organik madde ve renk giderim verimleri incelenmiştir. Sonrasında tesisten temin edilen biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuları ozon ile oksidasyon, kimyasal renk giderici ile çöktürme, anyonik iyon değiştirici (AİD) ile renk giderme prosesi gibi farklı ön arıtma yöntemleri ile arıtıldıktan sonra iyon değiştirici reçine kullanılarak yumuşatma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında ise BPMED sistemi ile arıtılmıştır.

Ozon ile oksidasyon kullanılarak renk giderim işlemi tekstil atıksularının arıtılmasında bilinen bir prosestir ve çamur üretmediği için tercih edilir. Bu sebeple BPMED prosesi önce ön arıtma alternatifi olarak seçilmiştir. Bunun dışında renk giderici kimyasal ile çöktürme prosesi mevcut tekstil fabrikalarında biyolojik arıtma sonrasında renk giderim amacıyla kullanılmaktadır. Bu sebeple bu hali ile mevcut arıtma sistemlerinin sonunda BPMED prosesi kullanılabilir mi sorusuna yanıt bulmak amacıyla çalışmalara dahil edilmiştir. Son olarak anyonik iyon değiştirici reçine ile renk giderim yöntemi etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Fakat rejenerasyon işlemi zor olduğu için tercih edilen bir yöntem değildir. Bu tez çalışma konusu olmayan fakat diğer yapılan çalışmalarda rejenerasyon sorununa çözüm bulunmuştur. Bu sebeple iyon değiştirici reçine renk giderim işleminin BPMED prosesi öncesinde etkili olacağı düşünülmüştür.

Ayrıca tekstil atıksuları sadece biyolojik arıtma prosesi ile arıtıldıktan sonra BPMED prosesi ile arıtılarak elde edilen değerler karşılaştırılmıştır. Tekstil atıksuyunda bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi sertliğe neden olan iyonlar OH^- iyonu ile tepkimeye girerek iyon değiştirici membranlar üzerinde $Ca(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ olarak çökerek membranları tıkadığı için bu iyonlar iyon değiştirici reçine yardımı ile atıksudan uzaklaştırılmıştır. Yukarıda anlatılan ön arıtma proseslerinin kullanım alternatifleri özet olacak şekilde şematik olarak Şekil 3.2'de verilmiştir. Buna göre ıslak tekstil proseslerinden karışık olarak toplanan tekstil atıksuları biyolojik arıtma prosesi ile arıtıldıkdan sonra renk giderimi amacıyla ozon ile oksidasyon, polimer bazlı kimyasal ile çöktürme, kuvvetli baz iyon değiştirici reçine ile renk giderim işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra atıksular BPMED ile arıtılarak, ön arıtma prosesleri arasında en iyi çıkış suyu kalitesini veren yöntem tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 Tekstil atıksuyu ön arıtma ve BPMED arıtma sistemi alternatifleri.

3.1.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Proses ile Arıtılması

Tekstil boyama işlemi sonrası yıkama prosesinde oluşan atıksular laboratuvar ölçekli aerobik biyolojik reaktör ile kesikli olarak çalıştırılarak ile arıtım işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.3). Biyolojik arıtımda bakteriler için gerekli oksijen hava kompresörü vasıtasıyla sağlanmıştır. Şekil 3.3'de verilen şekilde büyük reaktör aşı çamuru için kullanılırken diğer reaktörlerde arıtım gerçekleştirilmiştir. Aerobik biyolojik reaktörde aşı çamuru olarak bir tekstil fabrikasının biyolojik arıtma tesisi havalandırma havuzundan gelen geri devir çamuru, içeriğinde bulunan koyu rengin giderilmesi için yıkama işlemine tabi tutulduktan sonra kullanılmıştır. Geri devir çamurunun yıkama işlemi sürerken atıksuyun özelliklerini belirlemek amacıyla atıksuyun karakterizasyonu laboratuvar çalışmalarıyla ortaya çıkarılmıştır.

Boya yıkama ham atıksuyu (12 litre) daha öncesinden hazırlanan aşı çamuru (2 litre) ile karıştırıldıktan sonra numune alınarak giriş numunesi olarak ölçümleri yapılarak aerobik biyolojik arıtma bakteri konsantrasyonu 1000 mg/L olarak ayarlanıştır. Biyolojik arıtma için hidrolik bekletme süresi 1 gün olarak seçilerek, 1 günün sonunda havalandırma işlemi durdurularak çamurun dibe çökmesi sağlanmıştır. Çökme işlemi sonrasında üst faz alınarak bir sonraki arıtma işleminde kullanılmak üzere saklandı ve sonrasında atıksuyun renginin düşürülmesi ve yeniden kullanım alternatiflerinin değerlendirilmesi amacıyla biyolojik arıtma çıkış suyunda iyon değiştirici reçine, ozonlama ve renk giderici kimyasal ile çöktürme sonrasında BPMED prosesleri uygulanarak renk, sertlik, organik madde, iletkenlik değerleri düşürülmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli aerobik biyolojik arıtma sistemi

3.1.2. Tekstil Atıksularının Ozon ile Oksidasyonu

Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuları ozonlama çalışmalarında ise Sander (Şekil 3.4) marka ozon jenaratörü ve 1,5 m uzunluğunda 15 cm çapında laboratuvar ölçekli cam ozon reaktörü kullanılmıştır. Ozonlama işlemi atıksuda renk giderilene kadar devam edilmiştir ve kullanılan ozon miktarı ile ozonlama verimi hesaplanmıştır.



Şekil 3.4 Ozon jeneratörü.

Ozon reaktörü çıkışına içerisinde 20 g/L KI solüsyonu bulunan gaz yıkama şişeleri bağlanarak reaksiyona girmeden kaçan ozon gazı toplanmıştır. Elde edilen solüsyon sodyum tiosülfat solüsyonu ile titre edilerek reaksiyona giren ozon gazı miktarı hesaplanmıştır. Üretilen ozon gazı miktarını hesaplamak için, ozon cihazından çıkan ozon gazı doğrudan gaz yıkama şişelerine verilerek 20g/L KI solüsyonu içerisinde toplanarak titrasyon işlemi uygulanmıştır. Bu sayede ozon cihazı üretim miktarı hesaplanmıştır.

3.1.3. Tekstil Atıksularında Renk Giderici Kimyasal ile Çöktürme

Gümüşsu Arıtma Ltd. Şti. temin edilen tekstil atıksuyu biyolojik arıtma sonrasında POLYKUAT 3200 marka atık sular için organik, katyonik renk giderici ve KOI düşürücü kimyasal ile arıtılarak tarafımıza gönderilmiştir. POLYKUAT 3200 renk giderici bir ürün olup katyonik, organik bir koagülant türüdür. Özellikle tekstil atık suyu başta olmak üzere boya, kâğıt, baskı mürekkebi ve benzeri endüstriyel atık sularında renk giderici ve çöktürücü olarak uygulanır. POLYKUAT 3200 atık suların KOI değerinin düşmesini sağlamaktadır. Laboratuvar ortamında Hidrodec 5D marka renk giderici kimyasal ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmaları ise farklı konsantrasyonlar denenerek renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılması gereken optimum kimyasal dozajını bulmak için jar test deneyi kullanılmıştır. Biyolojik arıtma yöntemi ile arıtılmış tekstil atıksularına farklı kimyasal konsantrasyonlarında ekleme yapılarak 1 dk hızlı, 30 dk yavaş karıştırma yapılmıştır ve sonrasında 1 saat çökelmeye

bırakılmıştır. Arıtma verimini incelemek amacıyla atıksu KOI, absorbans ve renk parametreleri takip edilerek kullanılması gereken optimum kimyasal konsantrasyonuna karar verilmiştir. Kullanılan renk giderici kimyasalın özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Hidrodec 5D marka renk giderici kimyasal özellikleri

Firma Adı	Hidrodepur S.p.A.
Marka Adı	Hidrodec 5D
Tanımı	Solüsyon içerisinde katyonik renk açıcı reçine
pH	5,0 ± 1,0
Yoğunluk (kg/L)	1,23 ± 0,05
İçeriği	Polimetilenpoliamin

3.1.4. Tekstil Atıksularında Anyon Değiştirici Reçine ile Renk Giderimi

Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuları kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine kullanılarak renk giderme işlemine tabi tutulmuştur. Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Buna göre kullanılan reçine iyonik formu Cl^- bazlı olup sudan boya solüsyonunu aldığında suya Cl^- iyonlarının salınımını yapmaktadır. Bu durum arıtılması gereken iletkenlik değerini arttırırken diğer taraftan da üretilecek olan HCl konsantrasyonunun artmasını sağlayacaktır. Ayrıca iyon değiştirici reçine atıksudan boya solüsyonunun yanı sıra negatif yüklü iyonlarında giderimini yapacaktır. Bu sayede BPMED prosesinde hem bu iyonların taşınması için enerji tüketimi olmayacak hem de bu iyonlar asit bölmesine geçerek üretilen asitin kirlenmesine neden olamayacaktır.

Tablo 3.2 Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine özellikleri

Marka	Purolite A870
Polimer yapısı	Divinilbenzen ile çapraz bağlı jel poliakrilik
Görünüm	Küre boncuk
Fonksiyonel grup	Dörtlü ve üçlü Amonyum
İyonik form	FB/Cl^-
Toplam kapasite	1,25 eq/L (Cl^- form)
Nem tutma	56-54% (Cl^- form)
Partikül boyutu	300-1200 µm
Özgül Ağırlığı	1,08
Maksimum sıcaklık	35 °C

Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine, Şekil 3.5'te görülen 5 cm çapında ve 40 cm uzunluğunda silindir şeklindeki kolon içerisine doldurularak saf su ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında kolonun üst kısmından peristaltik pompa yardımı ile verilen atıksular kolonun alt kısmından toplanmıştır. Atıksuların içerisinde bulunan renk tamamen giderilene kadar atıksu kolon içerisine geri devir edilmiştir. Arıtma öncesi ve sonrasında pH, absorbans, klorür iyon konsantrasyonları takip edilmiştir.



Şekil 3.5 Atıksu renk giderimi çalışmalarında kullanılan iyon değiştirici reçine kolonu

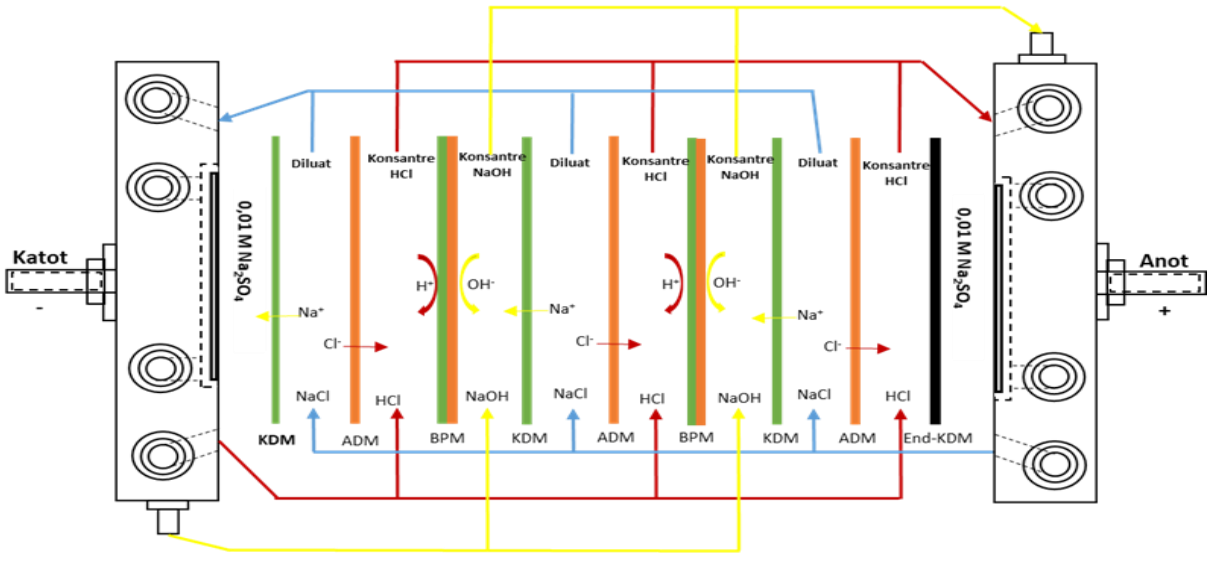
3.2.BPMED PROSESİ SİSTEM ÖZELLİKLERİ VE ÇALIŞMA KOŞULLARI

BPMED prosesi, pompa sistemi, hücre, iyon değiştirici membranlar Almanya'da bulunan PCCell firmasından temin edilerek çalışılmıştır. BPMED olarak sisteminin membran dizilimi üç bölmeli olacak şekilde yapılmıştır. Asit, baz ve diluat bölmesi bir hücreyi oluşturmaktadır. Burada KDM, ADM ve BPM bir hücreyi oluşturmaktadır ve kullanılan elektrolit solüsyonları ile birlikte Şekil 3.6'te ayrıntılı olarak görülmektedir. Elektrolit solüsyonları anot ve katot bölmesinde iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılır. Sistem çalışırken uygulan potansiyel kuvvet ile birlikte elektrolit solüsyonlarından anot bölmesinde oksijen gazı ve katot bölmesinde ise hidrojen gazı oluşmaktadır. Elektrolit olarak NaCl kullanılması durumunda ise anot bölmesinde oksijen yerine klor gazı oluşur. BPMED sistemi n sayıda hücreden oluşabilir (genellikle n=5, 10 veya 100 bile olabilir). Bu durumda n+1 sayıda katyon seçici membran, n sayıda anyon seçici membran ve 2n ayraç kullanılır Şekil 3.6'te verilen sistemde diluat hücresinde iyonlar sudan uzaklaştırılır ve diğer hücrelerde toplanarak asit ve baz oluşur. BPMED sisteminde polarite değiştiğinde hücre sisteminin fonksiyonu ters yönde değişimez çünkü bipolar membran sadece tek yönlü çalışmaktadır .

Tablo 3.3 Kullanılan iyon değiştirici membranların genel özellikleri

Membran Türü	**PC SA (Anyon Seçici)**	**PC SK (Katyon Seçici)**
Genel kullanımı	Standard tuzsuzlaştırma	Standard tuzsuzlaştırma
Membran tipi	Kuvvetli bazik	Kuvvetli asidik
	Amonyum	Sulfonik asit
Transfer sayısı KCl (0.1/0.5 N) Asit (0.7/3 N)	>0.95	>0.95
Direnç /W.cm^2	≈1.8	≈2.5
Aktif membrane alanı, cm^2	64	64
Su içeriği (ağ.%)	≈14	≈9
Maksimum işletme sıcaklığı, ℃	60	50
Kalınlık, µm	180-220	160-200
İyonik form	Cl^-	Na^+

Sistemde kullanılan membranlar ve elektrotlar hakkında bilgi sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'da özetlenmiştir. Elektrotlar arasında elektriksel potansiyeli sağlamak için doğru akım kaynağı kullanılmıştır ve sistem sabit volt (potansiyostatik mod) verilerek çalıştırılmıştır. Sisteme sabit potansiyel fark uygulanması sonucunda zamanla BPMED prosesi toplam direnci solüsyonların iletkenlik değeri değişeceği için değişmektedir ve bu da sistemden geçen akım miktarının değişmesine yol açmaktadır. Bu sebeple sistemden geçen akım miktarı aynı anda bilgisayar ortamında saklanarak çalışma boyunca takip edilmiştir.



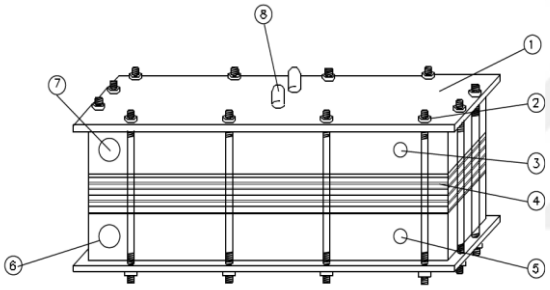
Şekil 3.6 Bipolar membran elektrodiyaliz sistemi hücresi şematik gösterimi.

BPMED sistemi çalışması süresince asit, baz ve atıksu bölmelerinde elektriksel iletkenlik ve pH parametreleri sürekli olarak Hach marka pano tipi iletkenlik ve pH ölçer kullanılarak takip edilerek kayda alınmıştır. Sistemde anolit ve katolit olarak 0.01 M Na_2SO_4 kullanılmıştır.

Tablo 3.4 BPMED sistemi membran, elektrot ve hücre özellikleri.

Cihaz marka ve model	PC Cell 64 04
Membran boyutları	110 x 110 mm
İşletim uzunluğu	80 mm
Hücre sayısı	20 (en fazla)
Elektrot membran aralığı	1 mm
Anot	Pt/Ir kaplama Ti gergili metal
Katot	Ti gergili metal
Hücre malzemesi	Polipropilen
Toplam membran alanı	0.25 m^2

Asit bölmesine başlangıçta 0.01 M HCl ve baz bölmesine 0.01 M NaOH verilerek konsantre hale gelmeleri sağlanmıştır. Asit ve baz bölmelerinde sürekli pH ve iletkenlik ölçümü yapılarak sonuçlar kayıt altına alınmıştır. Kayıt altına alınan pH değerlerinden H^+ ve OH^- molar konsantrasyonları hesaplanmıştır.



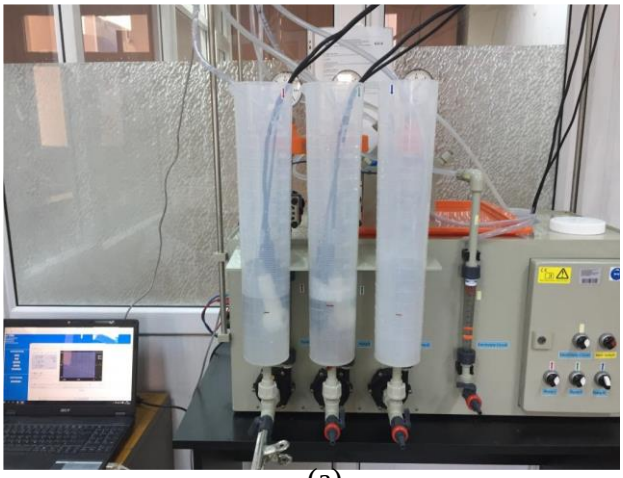
Şekil 3.7 ED hücresi genel görünüm



Şekil 3.8 ED sistemi güç kaynağı ve pompa sistemi

ED hücresinin genel görünümü Şekil 3.7'da verilmiştir. Burada (1) katot levha, (2) bağlantı vidaları, (3) katolit çıkışı, (4) membranlar, (5) anolit çıkışı, (6) konsantre girişi, (7) diluat girişi, (8) elektrot bağlantı noktalarıdır. Şekil 3.8'da ise oluşturan birimler; (1) ana şalter, (2) eksi elektrik çıkışı, (3) artı elektrik çıkışı, (4) maksimum amperi ayarlamak için potansiyometre, (5) maksimum voltajı ayarlamak için potansiyometre, (6) elektrolit tankının kapağıdır.

BPMED sisteminin genel çalışması sırasında çekilen görüntüsü Şekil 3.9 (a)'da verilmiştir. Solüsyonların saklandığı silindirler içerisine daldırılan pH ve iletkenlik probları ile yapılan ölçümler yan tarafta gösterilen bilgisayarda depolanmaktadır. Sistemin açma ve kapama butonları resmin sağ alt köşesinde görülmektedir. BPMED reaktörü ve bağlantı hortumları Şekil 3.9 (b)'de gösterilmiştir. Güç kaynağına bağlı kırmızı kablo katot ve mavi kablo ise anot bağlantılarıdır. Reaktör basınç göstergeleri ile takip edilmektedir. Kullanılan hortumlar yüksek asit ve baz konsantrasyonlarına dayanklı malzemeden seçilmiştir.



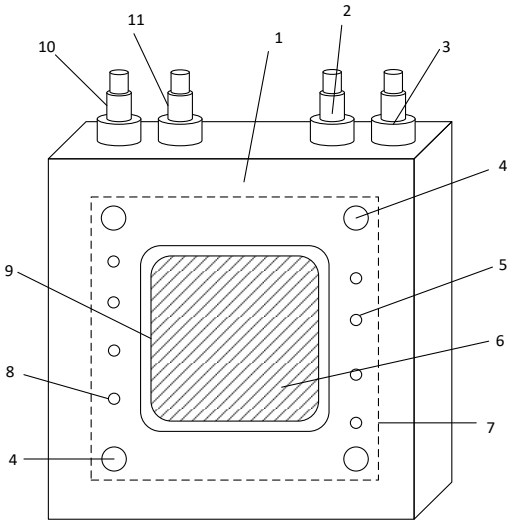
(a)



(b)

Şekil 3.9 BPMED sistemi genel görüntüleri; (a) pompa işletim sistemi ve solüsyon saklama kapları, (b) elektrodiyaliz reaktörü ve DC akım kaynağı.

Elektrodiyaliz reaktörü ve bağlantılarının ayrıntılı görünüşü ve açıklaması Şekil 3.10'da verilmiştir. Verilen şekile göre 1; elektrot bloğu, 2; elektrolit girişi, 3; konsantre/diluat girişi, 4; sıkıştırma civatası, 5; ayraç ile konsantre/diluat bağlantı deliği, 6; elektrot, 7; membran ve ayraç pozisyonu, 8; diluat/konsantre ile çıkış bağlantı deliği, 9; elektrot bölmesi, 10; diluat/konsantre çıkışı, 11; elektrolit çıkışı olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.10 Elektrodiyaliz reaktörü bölümlerinin tanıtımı.

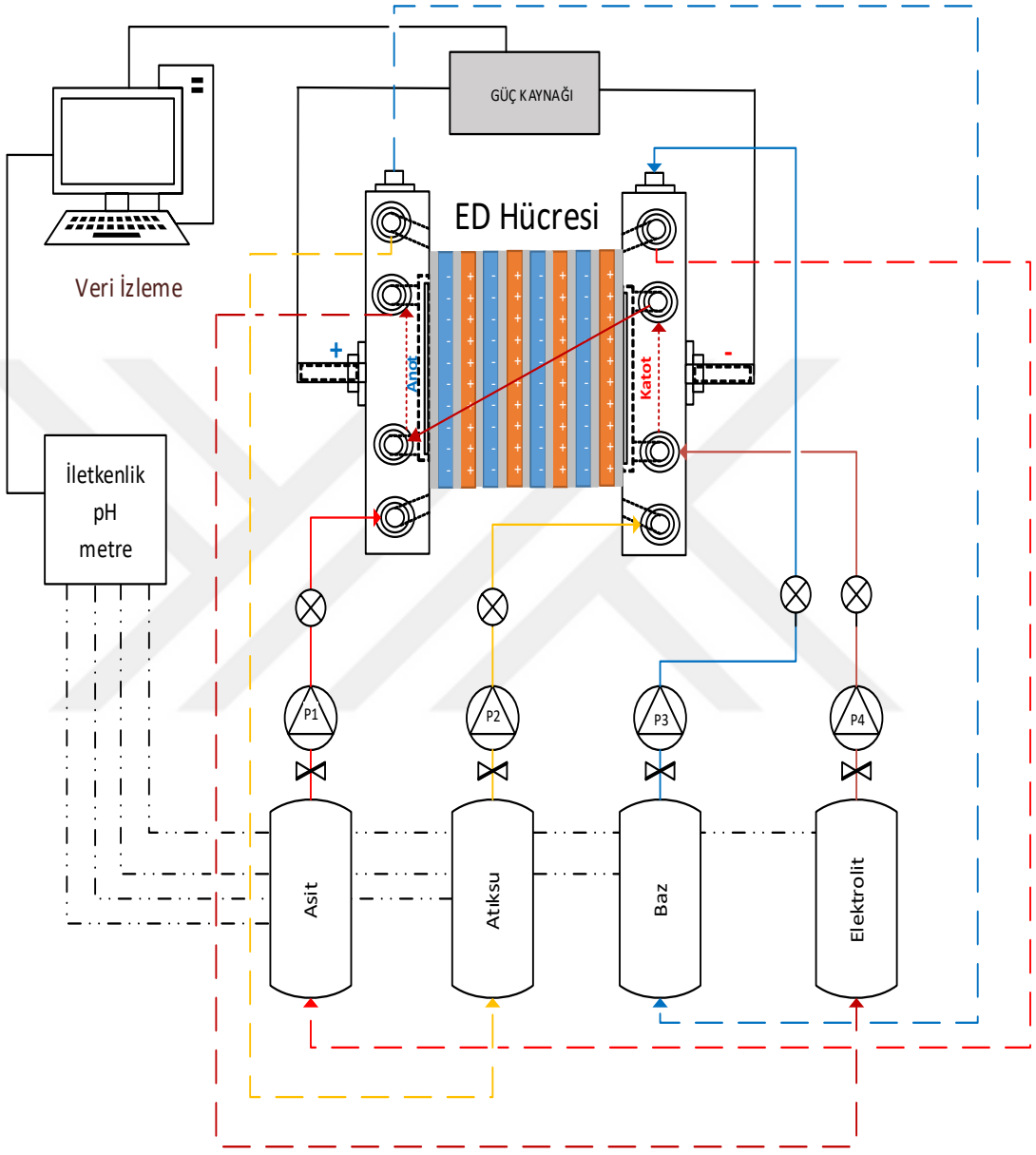
Elektrot bloğu üzerinde yer alan kanallar vasıtası ile solüsyonların membranların arasına yerleştirilen ayraçlara transferi sağlanmaktadır. Elektrot bloğunun karşısında bulunan diğer bloktan ise proses sonrasında elde edilen solüsyonlar dışarı alınmaktadır. İki elektrot bloğu birbirine bloğun dört köşesinde bulunan deliklerden geçirilen sıkıştırma civataları ile

bağlanmaktadır. Elektrotlar her iki blok üzerinde, birbirine simetri olacak şekilde ve elektrotlar için hazırlanan bölmeye yerleştirilmiştir ve elektrotlar üzerinde bulunan boşluklar vasıtasıyla solüsyonlar rahatlıkla kanallara geçebilmektedir. Blok üzerinde yer alan kanalların çıkışı hortumun rahatlıkla bağlanabileceği şekilde tasarlanmıştır. Solüsyon çıkışlarına asit ve baz gibi kimyasallara dayanıklı hortumlar bağlanarak solsüyonların iletimi sağlanmıştır. Kullanılan tüm malzemeler paslanmaya ve korozyona karşı dayanıklı malzemelerden seçilmiştir ve bu sebeple hiçbir şekilde solüsyona etkileri bulunmamaktadır.

Şekil 3.11'de verilen akış şemasında BPMED sistemini oluşturan güç kaynağı, pompalar, BPMED hücresi ve solüsyon saklama tankları gösterilmiştir. Burada kullanılan tüm malzemeler asit ve baz gibi kimyasallara dayanıklı malzemelerden yapılmıştır. BPMED hücresine elektrik enerjisi sağlayan doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır ve veriler anlık olarak takip edilerek kayıt altına alınmıştır. Pompalar yardımıyla BPMED hücresi iyon değiştirici membranların arasına tuzlu solüsyon, asit ve baz ile anot bölmesine anolit ve katot bölmesine ise katolit beslemesi yapılır. Pompalardan sonra sistemde basınç değerlerini kontrol etmek amacıyla basınç ölçer kullanılmıştır. Solüsyonlar basınç farkından dolayı diğer bölmelere geçmemesi için bölmeler arasındaki transmembran basınç değerlerinin eşit olması gerekir. Bu sebeple pompalardan sonra solüsyon hatları üzerinde sıvı basıncını ve debisini ayarlamak amacıyla vanalar kullanılmıştır. Kullanılan sistemde anolit ve katolit olarak aynı solüsyon kullanıldığı için tek bir pompa yardımı ile sıvı bağlantılar yapılarak her iki bölmeye de iletilmiştir. Asit ve baz solüsyonları başlangıçta düşük konsantrasyonda sisteme verilir ve tuzsuzlaştırma işlemi gerçekleşirken asit ve baz konsantrasyonunda artış gözlemlenir. Sistemde kullanılan tüm solüsyonların elektriksel iletkenlik ve pH değerlerini anlık ve sürekli olarak taki ederek iyon hareketlerinin izlenmesi amaçlanmıştır. Bu sayede sistem çalışırken meydana gelen tüm değişimler anlık olarak takip edilmiştir. Elde edilen verilen bilgisayar ortamında depolanmıştır.

İyon değiştirici membranların arasına eklenen ayraçlar kanal görevi görerek solüsyonların membranların arasında istenilen çıkış kanallarına iletilmesini sağlar. Bu ayraçlar sayesinde iki iyon değiştirici membran arasındaki mesafe minimum düzeyde tutularak solüsyondan kaynaklı elektriksel direncin minimum seviyede kalması sağlanmaktadır. Kullanılan bu ayraçlar silikon/polyester veya silikon/PVDF malzemeden üretilmiştir. İyonlarından ayrışan suların direnci arttığı için zamanla ED sisteminde enerji sarfiyatı da artmaktadır. Bunun önüne geçmek

için bazı çalışmalarda bu ayraçlar iletken bir maddeden üretilerek, sistem direncinin yükselmesinin önlenmesi amaçlanmıştır (Zhang vd., 2012).



Şekil 3.11 BPMED kesikli sistem akım şeması genel görünümü

Membranların arasında ilerleyen su içerisinde bulunan iyonlar uygulanan elektriksel potansiyel fark sayesinde sudan uzaklaştırılarak asit ve baz bölmesine taşınır ve bu bölmelerde sırasıyla konsantre asit ve baz elde edilir. ED hücresinden çıkan solüsyonlar tekrar atıksu, asit ve baz bölmelerine verilir. Bu döngü, atıksuda istenilen iletkenlik değerine ulaşılana kadar devam ettirilir. Bazı proseslerde ulaşılmak istenen asit ve baz konsantrasyonu elde edilene kadar asit ve baz sistemden uzaklaştırılmaz. Asit, baz ve atıksu içerisinde pH ve iletkenlik değerleri, pano

tipi multimetre kullanılarak sürekli olarak takip edilir ve bilgisayar ortamında kayıt altına alınır. Ayrıca sisteme akım ve potansiyel fark sağlayan doğru akım kaynağı sürekli olarak akım ve voltaj değerlerini kayıt altına alarak bilgisayar ortamında saklanmasını sağlar. ED hücresi içerisinde bulunan ince kanallar sayesinde solüsyonlar çapraz akım yaparak ED hücresini terk ederler. Bu şekilde sistemde oluşacak bir kısa devrenin önüne geçilir ve solüsyonlar en uzun yoldan ilerleyerek iyon transferinin en yüksek derecede olması amaçlanmıştır (Zhang vd., 2012).

Yapılan çalışmalarda BPMED kesikli olarak işletilmiştir fakat ED hücresinde membran sayısı arttırılarak sistemin sürekli olarak çalıştırılması mümkündür. Membran sayısının yanı sıra sisteme verilen solüsyonların debisinin düşürülmesi ile solüsyonların ED hücresi içerisinde kalacağı zaman da artacağı için iyon transferi daha fazla olacaktır. Sürekli sistemde membran sayısını belirlerken prosese uygulanacak akım yoğunluğundan faydalanılır ve istenilen akım yoğunluğunu elde etmek için gerekli membran yüzey alanı hesaplanır.

3.2.1. Elektrodiyaliz Sistemi Termodinamik Analizi

Elektrodiyaliz sistemi için termodinamik analiz yapılırken genel kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri her bir sistem bileşeni analiz edilmiştir. Genel olarak olarak bakıldığında bir sistem içerisinde kütle değişimi; kütle transferine, enerji değişimi; enerji transferine, entropi değişimi; entropi transferi ve entropi üretimi toplamına, ekserji değişimi; ekserji transferi ve ekserji imhasının farkına eşittir. Herhangi bir sistem için kontrol hacmi içerisindeki kütle dönüşümü aşağıda verilen denklik ile ifade edilmektedir;

$$\sum \dot{m}_{giriş} - \sum \dot{m}_{çıkış} = \frac{dm}{dt} \tag{3.1}$$

Burada, $\dot{m}$; kütle debisi (kg/sn), giriş ve çıkış ise sisteme giren ve terke eden kütle debisini ifade etmektedir. Sistemin kararlı hal altında işletildiği kabul edilmektedir ve bu sistemde bir birikim veya tüketim olmamaktadır yani $\sum \dot{m}_{giriş} = \dot{m}_{çıkış}$ olmaktadır.

Kararlı hal durumunda, potasiyel ve kinetik enerji ihmal edilirse enerji denge denklemi aşağıda verildiği gibi yazılabilir;

$$\dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_{giriş} . h_{giriş} - \sum \dot{m}_{çıkış} . h_{çıkış} = 0 \tag{3.2}$$

Burada, $\dot{Q}$ve $\dot{W}$ sırasıyla sistem sınırlarını geçen ısı transferini ve güç miktarını temsil etmektedir. Solüsyonların kütle debisi ve spesifik entalpi değerleri ise sırasıyla $\dot{m}$ ve h ile gösterilmiştir.

Sistemde kullanılan solüsyonlar için ekserji debileri spesifik entalpi değerleri kullanılarak aşağıda verilen denklem ile ifade edilmiştir,

$$ex_i = h_i - h_0 - T_0(s_i - s_0) + ex_{kim} \tag{3.3}$$

Verilen eşitlikte ex_{kim} solüsyon debilerinin spesifik kimyasal ekserji değerlerini ifade etmektedir.

Kararlı hal durumunda ekserji dengesi incelendiğinde, her bir sistem bileşini için ekserji yıkım oranı aşağıda verilen denklik ile hesaplanır;

$$\dot{E}x_{di} = \dot{E}x^{Qi} - \dot{E}x_{Wi} + \sum \dot{m}_{giriş}\, ex_{giriş} - \sum \dot{m}_{çıkış}\, ex_{çıkış} \tag{3.4}$$

Enerji ve ekserji açısından bakıldığı zaman, sisteme giren değerlerin ürünlere ne kadar verimli bir şekilde dönüştüğünü ifade eden gösterge sistemden elde edilen ürünlerin sisteme verilen değerlere oranıdır. Buna göre, enerji verimi (η_{en}) aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilir;

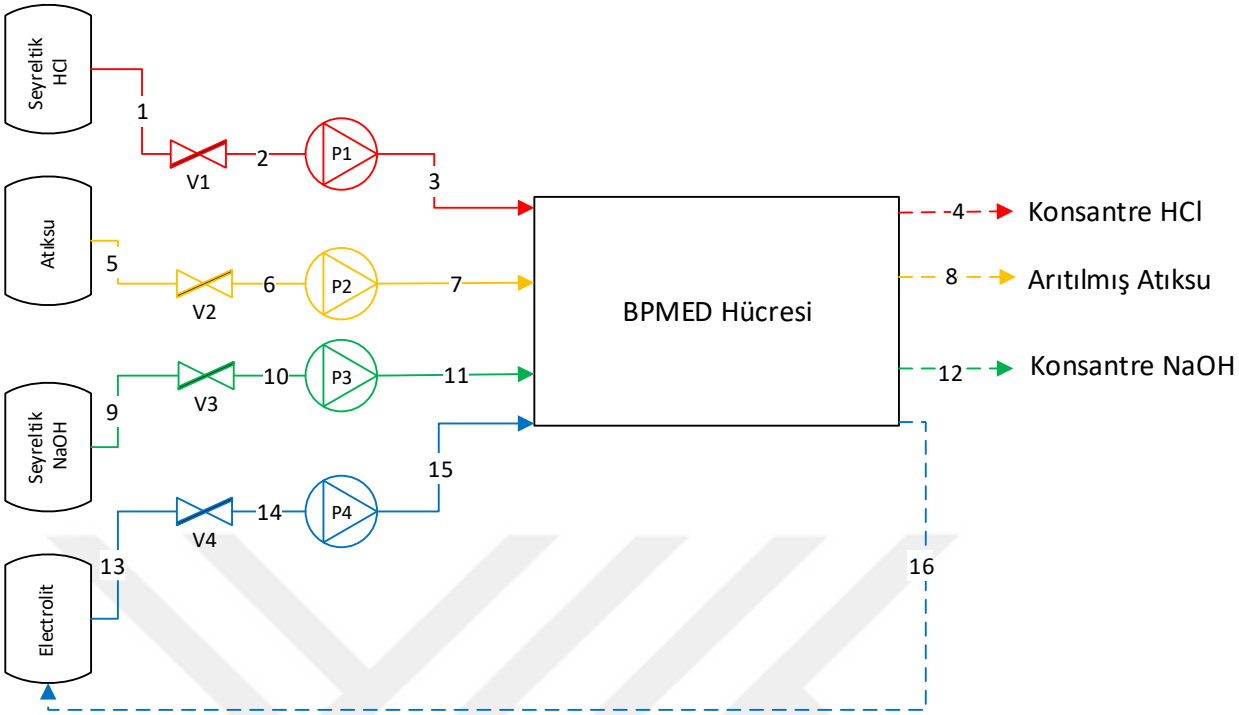
$$\eta_{en} = \frac{\text{Ürün}lerin\ toplam\ enerjisi}{Sisteme\ verilen\ enerji} = 1 - \frac{Enerji\ kaybı}{Sisteme\ verilen\ enerji} \tag{3.5}$$

Enerjinin kullanılabilir bölümü göz önüne alındığında, ekserji verimi (η_{ex}) aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\eta_{ex} = \frac{Geri\ kazanılan\ ekserji}{Sisteme\ verilen\ ekserji} = 1 - \frac{Ekserji\ yıkımı}{Sisteme\ verilen\ ekserji} \tag{3.6}$$

Aşağıda belirtilen koşullar kabul edilerek sistem analiz hesapları gerçekleştirilmiştir;

- Kontrol hacminde meydana gelen değişiklikler ihmal edilmiştir.
- Potansiyel ve kinetik enerjide meydana gelen değişiklikler ihmal edilmiştir.
- Tüm proseslerin kararlı hal ve sabit debi şartları altında işletildiği kabul edilmiştir.



Şekil 3.12 Laboratuvar ölçekli BPMED prosesi akış diagramı

Laboratuvar ölçekli BPMED prosesi giriş ve çıkış solüsyonlar ve kullanılan ekipmanlara göre akım diyagramı Şekil 3.11'de verilmiştir. Buna göre her bir solüsyon haznesinden sonra "v" ile simgelenen kelebek vana yer alırken sonrasında "P" ile simgelenen pompalar yer almaktadır. Her bir sistem bileşeni için hazırlanan kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri Tablo 3.5-3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.5 BPMED sistemindeki vanalar için kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri.

Vana 1:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2$	(3.7)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_1 h_1 = \dot{m}_2 h_2$	(3.8)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_1 s_1 + \dot{S}_{\text{üretim,V1}} = \dot{m}_2 s_2$	(3.9)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_1 ex_1 = \dot{m}_2 ex_2 + \dot{E}x_{yıkım,V1}$	(3.10)
Vana 2:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_5 = \dot{m}_6$	(3.11)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_5 h_5 = \dot{m}_6 h_6$	(3.12)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_5 s_5 + \dot{S}_{\text{üretim,V2}} = \dot{m}_6 s_6$	(3.13)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_5 ex_5 = \dot{m}_6 ex_6 + \dot{E}x_{yıkım,V2}$	(3.14)

Vana 3:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_9 = \dot{m}_{10}$	(3.15)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_9 h_9 = \dot{m}_{10} h_{10}$	(3.16)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_9 s_9 + \dot{S}_{\text{üretim,V3}} = \dot{m}_{10} s_{10}$	(3.17)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_9 ex_9 = \dot{m}_{10} ex_{10} + \dot{E}x_{yıkım,V3}$	(3.18)
Vana 4:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_{13} = \dot{m}_{14}$	(3.19)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_{13} h_{13} = \dot{m}_{14} h_{14}$	(3.20)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_{13} s_{13} + \dot{S}_{\text{üretim,V4}} = \dot{m}_{14} s_{14}$	(3.21)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_{13} ex_{13} = \dot{m}_{14} ex_{14} + \dot{E}x_{yıkım,V4}$	(3.22)

Tablo 3.6 Elektrodiyaliz sisteminde kullanılan pompalar için kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri.

Pompa 1:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_2 = \dot{m}_3$	(3.23)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_2 h_2 + \dot{W}_{P1} = \dot{m}_3 h_3$	(3.24)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_2 s_2 + \dot{S}_{\text{üretim,P1}} = \dot{m}_3 s_3$	(3.25)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_2 ex_2 + \dot{W}_{P1} = \dot{m}_3 ex_3 + \dot{E}x_{yıkım,P1}$	(3.26)
Pompa 2:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_6 = \dot{m}_7$	(3.27)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_6 h_6 + \dot{W}_{P2} = \dot{m}_7 h_7$	(3.28)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_6 s_6 + \dot{S}_{\text{üretim,P2}} = \dot{m}_7 s_7$	(3.29)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_6 ex_6 + \dot{W}_{P2} = \dot{m}_7 ex_7 + \dot{E}x_{yıkım,P2}$	(3.30)
Pompa 3:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_{10} = \dot{m}_{11}$	(3.31)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_{10} h_{10} + \dot{W}_{P3} = \dot{m}_{11} h_{11}$	(3.32)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_{10} s_{10} + \dot{S}_{\text{üretim,P3}} = \dot{m}_{11} s_{11}$	(3.33)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_{10} ex_{10} + \dot{W}_{P3} = \dot{m}_{11} ex_{11} + \dot{E}x_{yıkım,P3}$	(3.34)

Pompa 4:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_{14} = \dot{m}_{15}$	(3.35)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_{14}h_{14} + \dot{W}_{P4} = \dot{m}_{15}h_{15}$	(3.36)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_{14}s_{14} + \dot{S}_{\text{üretim,P4}} = \dot{m}_{15}s_{15}$	(3.37)
Ekserji denge denklemi	$\dot{m}_{14}ex_{14} + \dot{W}_{P4} = \dot{m}_{15}ex_{15} + \dot{E}x_{yıkım,P4}$	(3.38)

Tablo 3.7 Elektrodiyaliz reaktörü için kütle, enerji, entropi ve ekserji denge denklemleri.

Elektrodiyaliz:		
Kütle denge denklemi	$\dot{m}_3 + \dot{m}_7 + \dot{m}_{11} + \dot{m}_{15} = \dot{m}_4 + \dot{m}_8 + \dot{m}_{12} + \dot{m}_{16}$	(3.39)
Enerji denge denklemi	$\dot{m}_3h_3 + \dot{m}_7h_7 + \dot{m}_{11}h_{11} + \dot{m}_{15}h_{15} + \dot{W}_{ED} = \dot{m}_4h_4 + \dot{m}_8h_8 + \dot{m}_{12}h_{12} + \dot{m}_{16}h_{16}$	(3.40)
Entropi denge denklemi	$\dot{m}_3s_3 + \dot{m}_7s_7 + \dot{m}_{11}s_{11} + \dot{m}_{15}s_{15} + \dot{S}_{\text{üretim}} = \dot{m}_4s_4 + \dot{m}_8s_8 + \dot{m}_{12}s_{12} + \dot{m}_{16}s_{16}$	(3.41)
Ekserji denge denklemi	$\dot{W}_{ED} = \dot{m}_4ex_4 + \dot{m}_8ex_8 + \dot{m}_{12}ex_{12} + \dot{m}_{16}ex_{16} + \dot{E}x_{yıkım} + \dot{E}x_{\text{kimyasal}}$	(3.42)

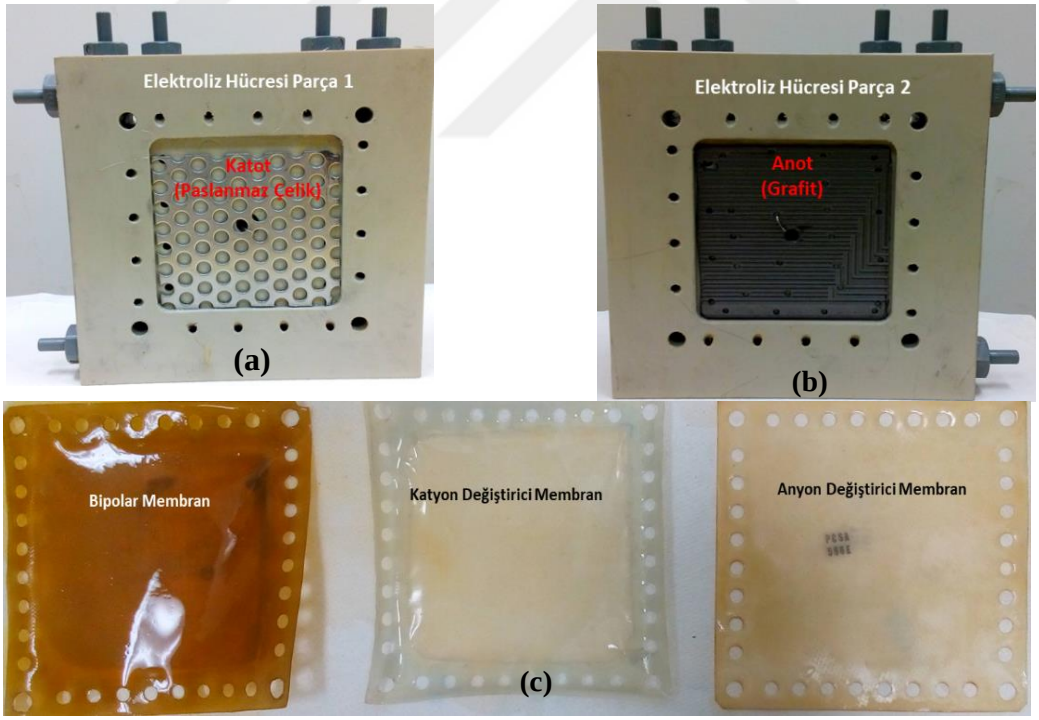
BPMED prosesinde gerçekleştirilen çalışmaların enerji ve ekserji verimlerini değerlendirmek amacıyla Tablo 3.8'de verilen denklemler ile hesap yapılarak sonuçlar karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 3.8 Elektrodiyaliz sistemi ekserji verimi analizinde kullanılan denklemler.

Sistem Elemanı	***Ekserji verimi denklemi***	
Vana1	$\psi_{V1} = \frac{\dot{m}_2ex_2}{\dot{m}_1ex_1}$	(3.43)
Pompa1	$\psi_{P1} = \frac{\dot{m}_7ex_7}{\dot{W}_{P2}}$	(3.44)
Elektrodiyaliz Hücresi	$\psi_{ED} = \frac{\dot{m}_4ex_4 + \dot{m}_8ex_8 + \dot{m}_{12}ex_{12} + \dot{m}_{16}ex_{16}}{\dot{W}_{ED}}$	(3.45)

3.3.ELEKTROLİZ REAKTÖRÜ VE KULLANILAN EKİPLMANLAR

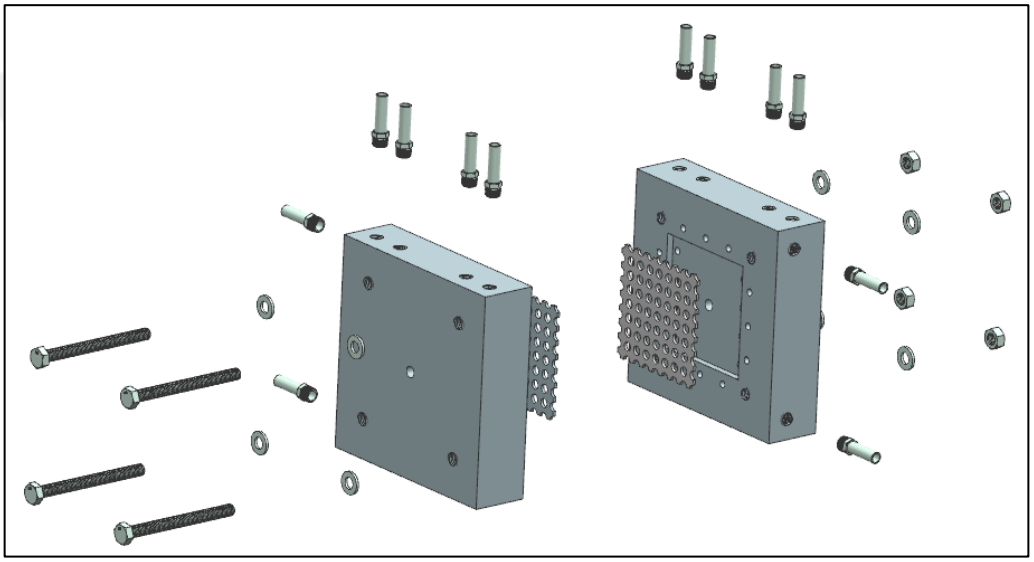
Bipolar membran elektrodiyaliz prosesinde, tuzlu ve acı suların tuzsuzlaştırılması, asit ve baz üretimi sırasında önemli miktarlarda enerji harcanmaktadır. Tüketilen bu enerji, sistem işletim maliyetini yükseltmektedir. Her ne kadar geri kazanılan asit ve bazın yeniden kullanılabilmesi sisteme artı bir değer katıp işletme maliyetini düşürse de, elimizdeki mevcut kaynaklar kullanılarak, enerji elde etmek için alternatif yakıt üretmek, sistemi daha da cazip bir hale getirecektir. Bu nedenle bipolar membran elektrodiyaliz prosesine elektroliz prosesinin iki farklı şekilde entegre edilerek, hidrojen gazı üretim alternatifleri incelenmiştir. Bu noktada bipolar membran elektrodiyaliz prosesinde kullanılan iyon değiştirici membranlar (anyon, katyon ve bipolar) elektroliz prosesinde anot ve katot arasına eklenerek, elektroliz prosesinde hidrojen üretimi ve sistem enerji verimliliğini arttırmaya yönelik araştırma ve incelemeler yapılmıştır. Kullanılan elektroliz reaktörünün ve iyon değiştirici membranların görüntüleri Şekil 3.13 (a-c)'de sırası ile verilmiştir.



Şekil 3.13 Elektroliz hücresi (a) katot, (b) anot ve (c) iyon değiştirici membranlar.

Burada, elektrodiyaliz reaktöründe kullanılan elektrotlar çıkartılarak anot olarak bipolar grafit plaka ve katot olarak paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır. Kullanılan elektrotlar Şekil 3.14'te verilen yenilenen elektroliz reaktörü üzerinde şematik olarak gösterilmiştir. Elektrodiyaliz reaktörü üzerinde bulunan solüsyon kanalları kauçuk çerçeveler kullanılarak kapatılmış ve

sızdırmazlık sağlanmıştır. Kauçuk çerçevelerin üzerine yerleştirilen gaz çıkış boruları ile elektroliz prosesinde elde edilen hidrojen ve oksijen gazları toplanmıştır. Bu kauçuk çerçeveler aynı zamanda iyon değiştirici membranlara destek olarak kullanılmıştır. İyon değiştirici membranlar solüsyonların birbirine karışmasını engellerken, iyon transferi de sağlamaktadır. Kullanılan kauçuk çerçeveler aynı zamanda da reaktörün içerisinde bulunan solüsyon hacmini de etkilemektedir. Kauçuk çerçevelerin kalınlığı azaltılarak hem reaktörde bulunan solüsyonun hacmi azaltılmış, hem de iki elektrot arasında bulunan mesafe azaltılmıştır. Anot ve katot elektrotlara Pt kablo bağlanarak reaktöre elektrik akımı iletimi sağlanmıştır.

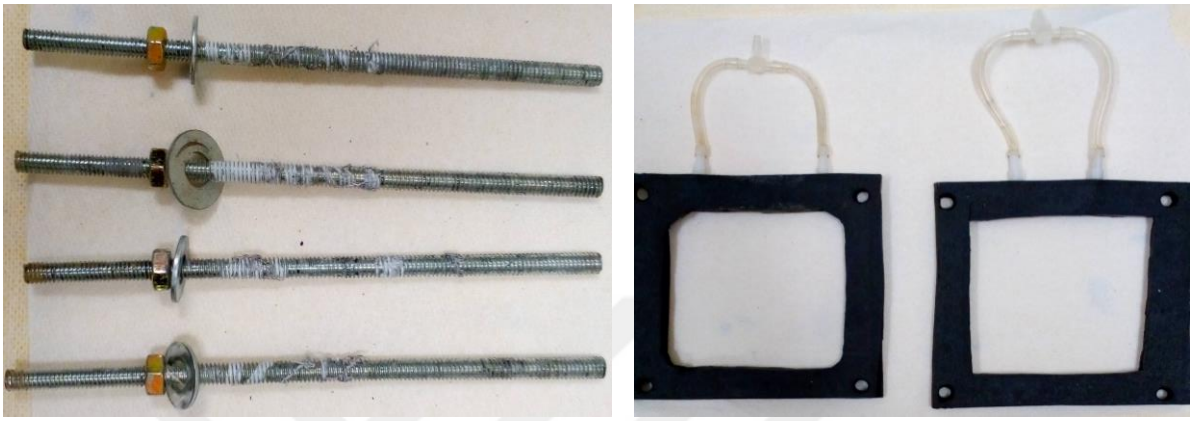


Şekil 3.14 Elektroliz reaktörü parçalarının şematik gösterimi.

Reaktör olarak elektrodiyaliz prosesinde kullanılan reaktör revize edilerek yeniden kullanılmıştır. Daha önce gerçekleştirilen çalışmada grafit anot ve paslanmaz çelik katot kullanarak fotoelektroliz prosesi hidrojen üretimi incelenmiştir (Chehade vd., 2018). Elde edilen verilere göre grafit anot ve paslanmaz çelik katot elektrotlar kullanılarak yüksek verim elde edilmiştir. Bu sebeple elektroliz prosesinde katot olarak 29 cm^2 yüzey alanına sahip 304 paslanmaz çelik elektrot, anot olarak ise 64 cm^2 yüzey alanına sahip grafit elektrot kullanılmıştır. Akım yoğunluğu katot elektrot yüzey alanına göre hesaplanmıştır.

Elektroliz hücre parçaları Şekil 3.15 (a)'da gösterilen paslanmaz çelik dişli çubuklar birbirine bağlanarak birleştirilmiştir. İki parça arasındaki mesafeyi uzatarak reaktörün hacmini arttırmak amacıyla iki parça arasına Şekil 3.15 (b)'de gösterilen kauçuk çerçeveler eklenmiştir ve üretilen gazı toplamak amacıyla ince boru bağlantıları yapılmıştır. Eklenen bu kauçuk çerçeveler reaktör hacmini arttırırken iki elektrot arasındaki mesafenin de artmasına sebep olmuştur. Bu

sebeple aradaki mesafenin hidrojen üretimi üzerine etkisini görmek amacıyla eklenen bu çerçeveler çıkartılarak iki elektrot arasındaki mesafe azaltılmış ve su elektroliz reaktörü daha düşük hacimde işletilmiştir. Bu sayede elektrolitin direnci düşürülmüş ve sistem üzerindeki etkisi izlenmiştir. Elde edilen veriler karşılaştırılarak uygun işletme şartları ortaya çıkarılmıştır.

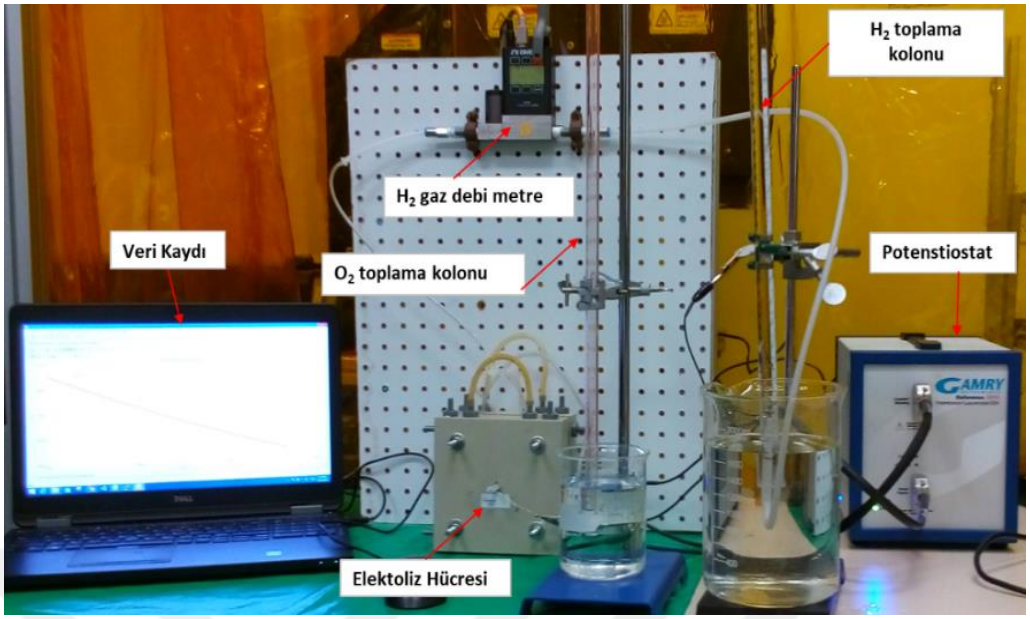


(a) (b)

Şekil 3.15 Elektroliz ara bağlantı parçaları (a) reaktörün parçalarını birleştirmek için kullanılan vidalı miller, (b) membrana destek sağlayan ve reaktör hacmini belirleyen kaçuk çerçeveler.

Elektroliz prosesinde üretilen hidrojen ve oksijen gazları 150 ml hacminde dereceli bir kolon içerisinde toplanmıştır. Toplanan gaz hacmine göre ideal gaz kanunundan üretilen hidrojen gazının mol değeri hesaplanmıştır. Ayrıca üretilen hidrojen gazının debisi Omega marka gaz debimetre kullanılarak sürekli olarak takip edilmiştir ve elde edilen verilen bilgisayar ortamında kayıt altına alınmıştır. Elektrokimyasal çalışmaların yapılması, sisteme elektrik akımı ve voltaj sağlamak için Gamry marka potenstiotat kullanılmıştır. Kullanılan tüm ekipmanlar, elektroliz prosesi için kurulan deney düzeneğinde Şekil 3.16'de verilerek tüm ekipmanların isimleri şekil üzerinde belirtilmiştir.

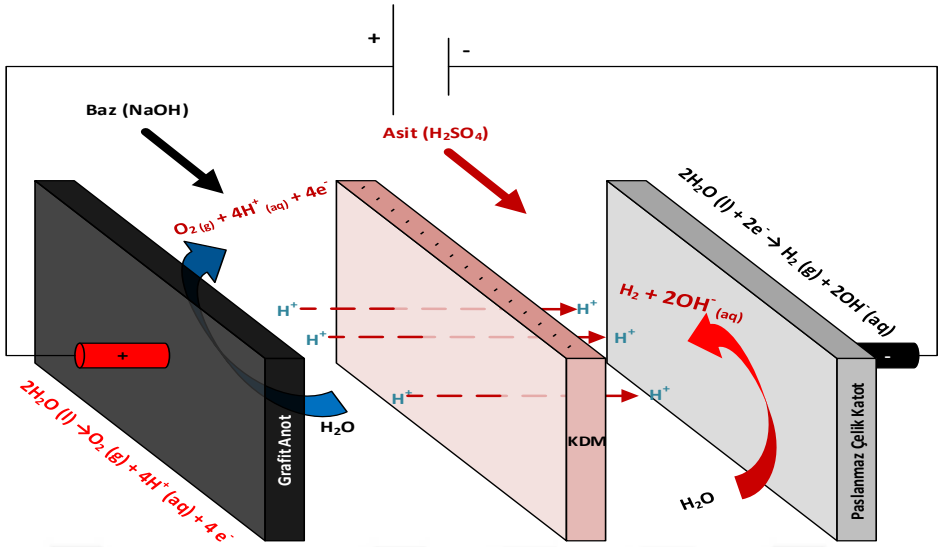
Elektroliz prosesinde anyon değiştirici membran, katyon değiştirici membran ve bipolar membran ayrı ayrı kullanılarak hidrojen gazı üretimine etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda elektroliz sisteminde açık devre potansiyeli (OCP), dönüşümlü voltametri (CV), kimyasal empedans spektroskopisi ve potenstiotatik mod ile hidrojen üretimi gibi deneyler tekrarlı bir şekilde gerçekleştirilerek aralarında karşılaştırma yapılmıştır. Bunun yanı sıra, elektroliz hücresi arasına eklenen kauçuk çerçeveler yardımı ile elektrotlar arasındaki mesafe iki farklı uzunlukta (2.2 cm ve 0.8 cm) ayarlanarak elektrotlar arası mesafenin hidrojen gazı üretimi üzerine etkileri laboratuvar ölçeğinde karşılaştırılmalı olarak araştırılmıştır.



Şekil 3.16 Elektroliz sistemi ile hidrojen üretimi deney düzeneği.

3.4.İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLI ELEKTROLİZ PROSESLERİ

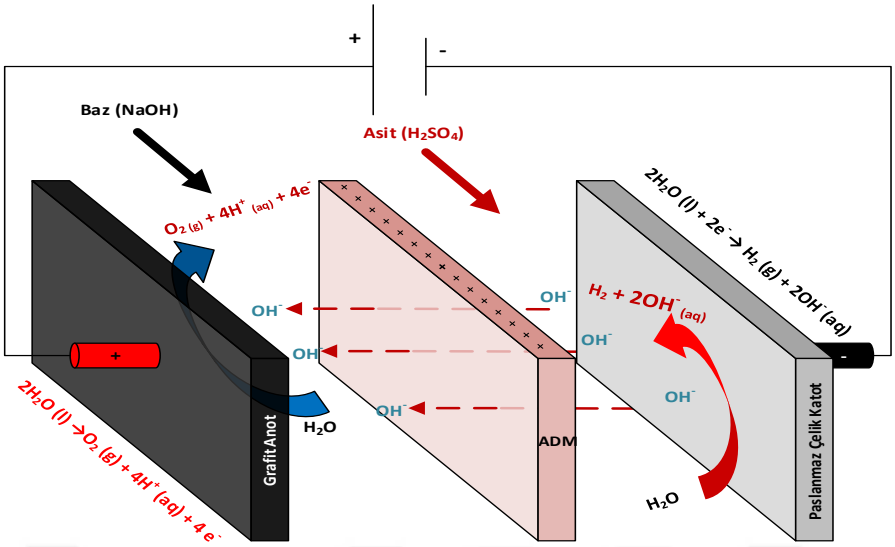
Su elektroliz prosesinde hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ve oksijen oluşum reaksiyonu (OER) incelendiğinde hidrojen üretiminin gerçekleştiği katot bölmesi asidik, anot bölmesi ise alkali olduğu durumlarda sistem daha hızlı çalışmaktadır. Günümüzde bu iki bölmenin ayrılmasında çoğunlukla diyafram, proton değiştirici membran kullanılır fakat son yıllarda iyon değiştirici membranların elektroliz proseslerinde kullanılması önem kazanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada elektrodiyaliz prosesi için kullanılan iyon değiştirici membranların, elektroliz prosesinde kullanıldığında hidrojen üretim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.17'de anot bölmesine NaOH ve katot bölmesine H_2SO_4 verilerek elektroliz prosesinin çalışması gösterilmiştir. Bunun haricinde her iki bölmeye de tekstil atıksuyunu temsil edecek nötr seviyesine yakın bir pH değerinde (≈7.5) tuzlu su eklenerek sistem çalışması gerçekleştirilebilmektedir. Daha farklı kombinasyonlarda da sistem çalışması incelenerek en yüksek hidrojen gazı üretiminin olduğu ve enerji tüketiminin en düşük olduğu şartlar araştırılabilir. Şekil 3.17'de elektroliz prosesinde anot ve katot arasına KDM yerleştirilmiştir. Anot bölmesine 1 M NaOH ve katot bölmesine ise 1 M H_2SO_4 verilerek elektroliz prosesi 30 dakika boyunca çalıştırılarak sistem performansı hidrojen üretim miktarı, enerji ve ekserji analizi yapılarak değerlendirilmiştir. KDM sadece H^+ transferine izin verirken katot üzerinde hidrojen üretimi sırasında oluşan OH^- iyonlarının anot bölmesine geçmesine izin vermez. Bu şekilde elektroliz reaktörü çalıştığında elde edilecek sonuçlar araştırılmıştır.



Şekil 3.17 KDM ilaveli elektroliz sistemi ile hidrojen gazı üretim prosesi.

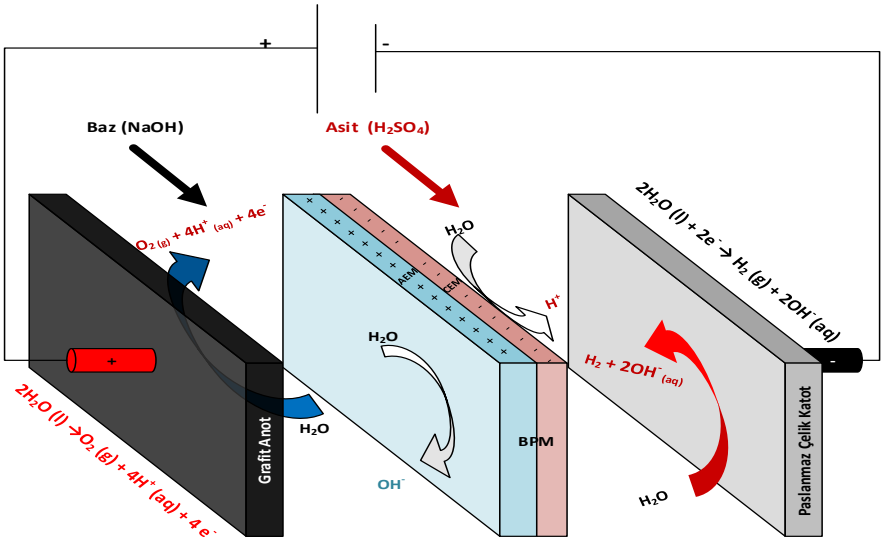
Şekil 3.17'de verilen şemaya göre O_2 gazı oluşum reaksiyonu sonunda açığa çıkan H^+ iyonları katot bölmesine geçerek H_2 gazının üretilmesine ve reaksiyon hızının artmasına yardımcı olması beklenilmektedir. İşlem sonrasında elektrolit pH değerleri ölçülerek iyonların geçiş oranları incelenmiştir. Kullanılan KDM yerine anyon değiştirici membran (ADM) kullanılarak sistem hidrojen gazı üretim performansı değerlendirilmiştir. Aynı şekilde anot bölmesinde 1 M NaOH ve katot bölmesinde 1 M H_2SO_4 kullanılarak elektroliz prosesi 30 dakika süresince çalıştırılmıştır. Sistemde oluşan H_2 gazı toplanarak proses verimi hesaplanmıştır.

Şekil 3.18'de verilen çizime göre H^+ iyonları kullanılan membran türünde yer değiştiremezken OH^- iyonları anot bölmesine geçerek O_2 üretim hızının artmasına katkı sağlamaktadır. Aynı zamanda anot bölmesine geçen OH^- iyonları, katot bölmesinde H^+ iyonları ile tepkimeye girmediği için sistemin verimi artmaktadır. Katot bölmesinde kalan H^+ iyonları ise elektrik akımının etkisi ile hidrojen gazına dönüştürülürken suyun elektrolizine göre daha az güç harcanmaktadır. Reaktör içerisinde gerçekleşen tepkimenin hızına göre solüsyonların pH değerlerinde farklılıkların gözlemlenmesi mümkündür. ADM ve KDM monopolar membranlar olup sadece anyonların veya sadece katyonların geçişine olanak sağlar. Bunların arasında BPM ise bir tarafında anyon değiştirici membran tabakası diğer tarafında ise katyon değiştirici membran tabakasından oluşur. BPM, iyonların geçişine olanak sağlamazken iki membran tabakasının birleşme noktasında suyu H^+ ve OH^- olarak iyonlarına ayırır. Birleşme noktasında oluşan H^+ iyonunu katot tarafına, OH^- iyonunu ise anot tarafına geçer. Burada önemli olan BPM'nın suyu ayrıştırabilme hızıdır. Yeteri kadar hızlı olduğu takdirde anot ve katot bölmesine sürekli olarak OH^- ve H^+ iyonlarını sağlayabilecektir.



Şekil 3.18 ADM ilaveli elektroliz sistemi ile hidrojen gazı üretim prosesi.

Şekil 3.19'da BPM'ın elektroliz prosesindeki davranışı şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre iki elektrot arasına elektriksel potansiyel fark uygulandığı zaman BPM sayesinde sürekli olarak anot bölmesine OH^- ve katot bölmesine H^+ iyonları taşınacaktır. Bunun sayesinde suyun iyonlarına ayrışması BPM tarafından sağlanırken, elde edilen iyonlardan O_2 ve H_2 gazlarının oluşması elektrotlar üzerinde gerçekleşecektir.



Şekil 3.19 Bipolar membran elektroliz sistemi ile hidrojen gazı üretim prosesi.

BPM'ın elektroliz prosesinde kullanılması sırasında, eğer elektroliz hızı BPM'ın suyu ayrıştırmasından daha hızlı olursa solüsyonların pH değerine tersine değişecektir. Elektroliz prosesinde BPM kullanıldığında p-n bağlantılı yarı iletkenlere benzer şekilde özellik gösterir. Anyon ve katyon membranların birleşme noktasında tükenme bölgesi oluşarak, içeride yaklaşık

olarak 0.83 V potansiyel farkın oluşmasına neden olmaktadır. Bu değerin üzerinde potansiyel uygulandığı zaman membranın arayüzey tabakasında geniş elektriksek alanların oluşmasına ve su moleküllerin polarize olarak ayrışmasına sebep olmaktadır.

3.4.1. Elektroliz Sistemi Enerji ve Ekserji Analizi

Elektroliz sistemi çalışma performansını değerlendirmek amacıyla enerji, ekserji ve Faraday verimleri hesaplanmıştır. Faraday verimi elektroliz prosesinde verimlerin karşılaştırılması açısından önemli diğer bir parametredir. Faraday verimi gerçekleşen reaksiyon içerisinde dönüşen akım değerini ifade eder ve deney sırasından elde edilen hidrojen hacminin teorik olarak uygulanan akım değerinde üretilmesi gereken hidrojen hacmine oranıdır. Faraday verimi, sistemde kayıplar yaşanacağı için her zaman 1'den küçük bulunur. Faraday verimi elektroliz reaksiyonlarını incelerken, termal verim tüm termal dengeyi dikkate alır.

$$\eta_{Faraday} = \frac{V_{H_2\,deneysel}}{V_{H_{2_{teorik}}}} \tag{3.46}$$

$V_{H_2 deneysel}$ deney sırasında elde edilen hidrojen gazı hacmini ifade ederken teorik olarak elde edilmesi gereken hidrojen gazı hacmi aşağıda verilen formül ile hesaplanabilir;

$$V_{H_{2_{teorik}}} = \frac{I \times t \times V_m}{a \times F} \tag{3.47}$$

Burada, I; akım (A), t; deney süresi, V_m; hidrojen gazının molar hacmi, a; katotta hidrojen gazı elde etmek için değiştirilen elektron sayısı, F; Faraday sabiti (96500 C/mol) olarak ifade edilir.

Enerji verimi hesaplanırken elektroliz sisteminde elde edilen faydalı ürünlerin enerji değerleri toplamının sistem için harcanan enerji miktarına oranı göz önüne alınmıştır. Elektroliz sistemi enerji verimi için kullanılan formül aşağıda verilmiştir;

$$\eta_{en} = \frac{\dot{n_{H_2}}.HHV_{H_2}}{\dot{W_e}} \tag{3.48}$$

Burada, $\dot{m}_{H_2}$; hidrojen gazı mol debisi (mol/sn), HHV_{H_2}; hidrojen gazı üst ısı değeri (kJ/mol), W_e; sisteme verilen enerji değeri (kW) olarak ifade edilmiştir.

Ekserji verimi hesabında ise enerji verimi hesabında olduğu gibi elde edilen faydalı ürünlerin ekserji değerleri toplamının sistem için harcanan enerji miktarına oranı göz önüne alınmıştır. Ekserji verimi için kullanılan formül aşağıda verilmiştir;

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{n_{H_2}}.ex_{H_2}}{\dot{W_e}} \tag{3.49}$$

3.5.ENTEGRE ATIKSU ARITMA VE HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİ

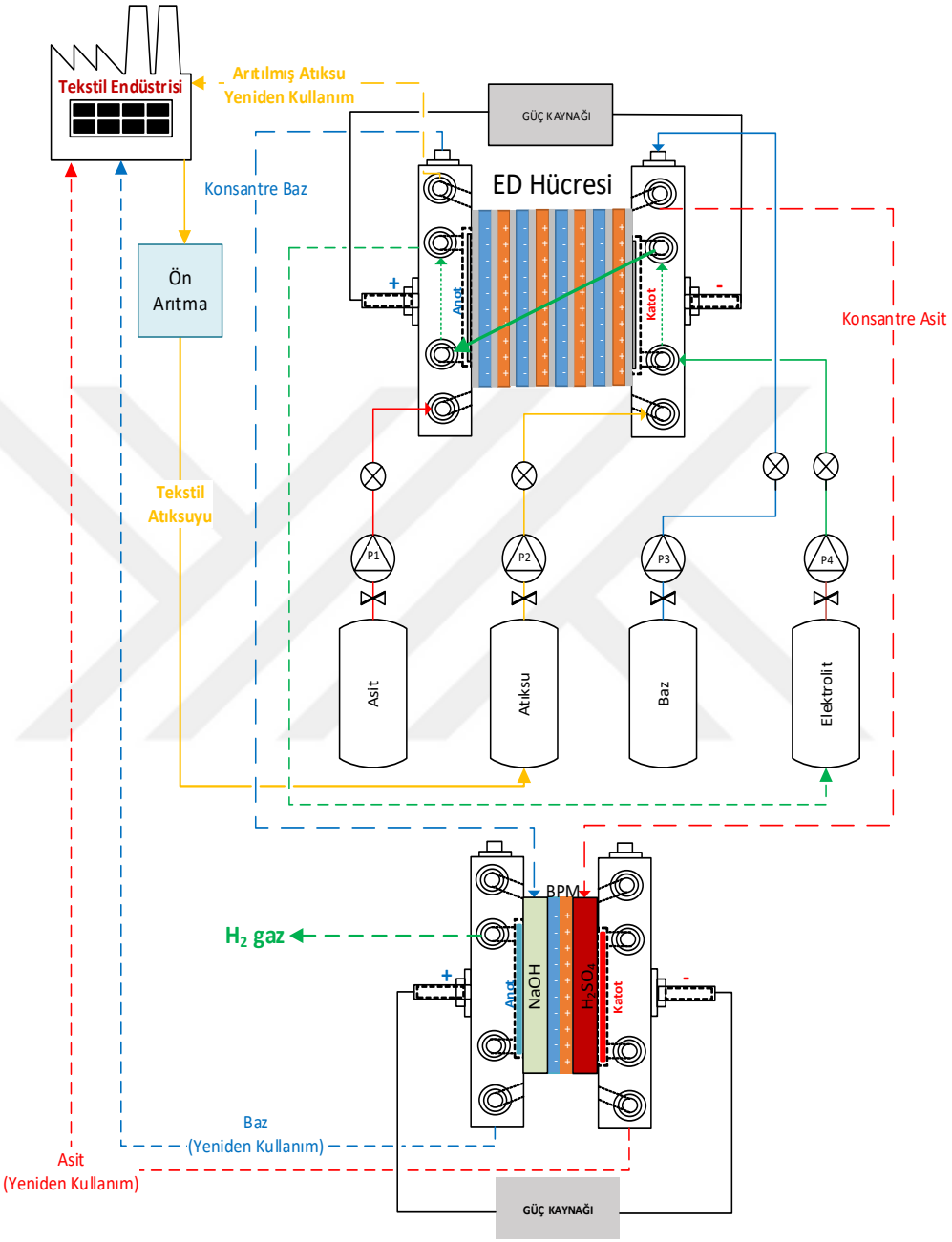
Tekstil atıksularının bipolar membran elektrodiyaliz prosesi ile arıtılması sırasında elde edilen asit ve baz elektroliz prosesi ile hidrojen gazı üretiminde elektrolit olarak kullanılabilir. Bunun yanında ön arıtma prosesleri ile arıtılan tuz konsantrasyonu yüksek tekstil atıksuyu elektroliz prosesinde elektrolit olarak kullanılarak hidrojen gazı elde edilmesi mümkündür. Bu iki farklı yaklaşım düşünülürek BPMED prosesi ile elektroliz prosesinin iki farklı metod ile entegre bir şekilde uygulanması düşünülmüştür.

3.5.1. Entegre Hidrojen Üretim ve Atıksu Arıtma Sistemi 1

Önerilen ilk proses düşüncesinde BPMED prosesinde elde edilen asit ve baz, elektroliz prosesinde elektrolit olarak kullanılacak ve elektroliz prosesi sonrasında ise tekstil proseslerinde veya nötralizasyon işlemlerinde tekrar kullanılabilecektir. Önerilen prosesin akım şeması Şekil 3.20'de verilmiştir. Buna göre daha önce belirtilen ön arıtma proseslerine tabi tutulan tekstil atıksuyu sonrasında BPMED prosesi ile arıtılmaktadır. BPMED prosesi ile arıtılan tekstil atıksularının içeriğinde bulunan tuzdan elde edilen asit (H_2SO_4 veya HCl) ve baz (NaOH) geliştirilen BPM elektroliz sisteminde elektrolit olarak kullanılarak hidrojen gazı elde edilmektedir.

Bilindiği üzere elektroliz prosesinde katot bölmesinde gerçekleşen hidrojen üretimi asidik ortamda daha yüksek verimle gerçekleşirken, anot bölmesinde ise alkali ortamda daha yüksek verimle oksijen üretimi gerçekleşmektedir. Ayrıca bu durumda oluşacak hidrojen ve oksijen gazı ortamda bulunan H^+ ve OH^- iyonlarından üretileceği için suyun ayrışması için harcanacak enerjiden tasarruf edilecektir. Tekstil atıksuyu içeriğinde bulunan tuzun NaCl olması durumunda anot bölmesinde de klor gazı (Cl_2) üretilecektir. Burada üretilen klor gazının kuvvetli oksidan olması nedeniyle arıtma proseslerinde kullanılması mümkündür. Proseslerin

sonunda elde edilen ürünlerin diğer proseslerde yeniden kullanılabilmesi, ve yeni atık oluşturmaması sistemin çevresel açıdan sürdürülebilir olduğunu göstermektedir.

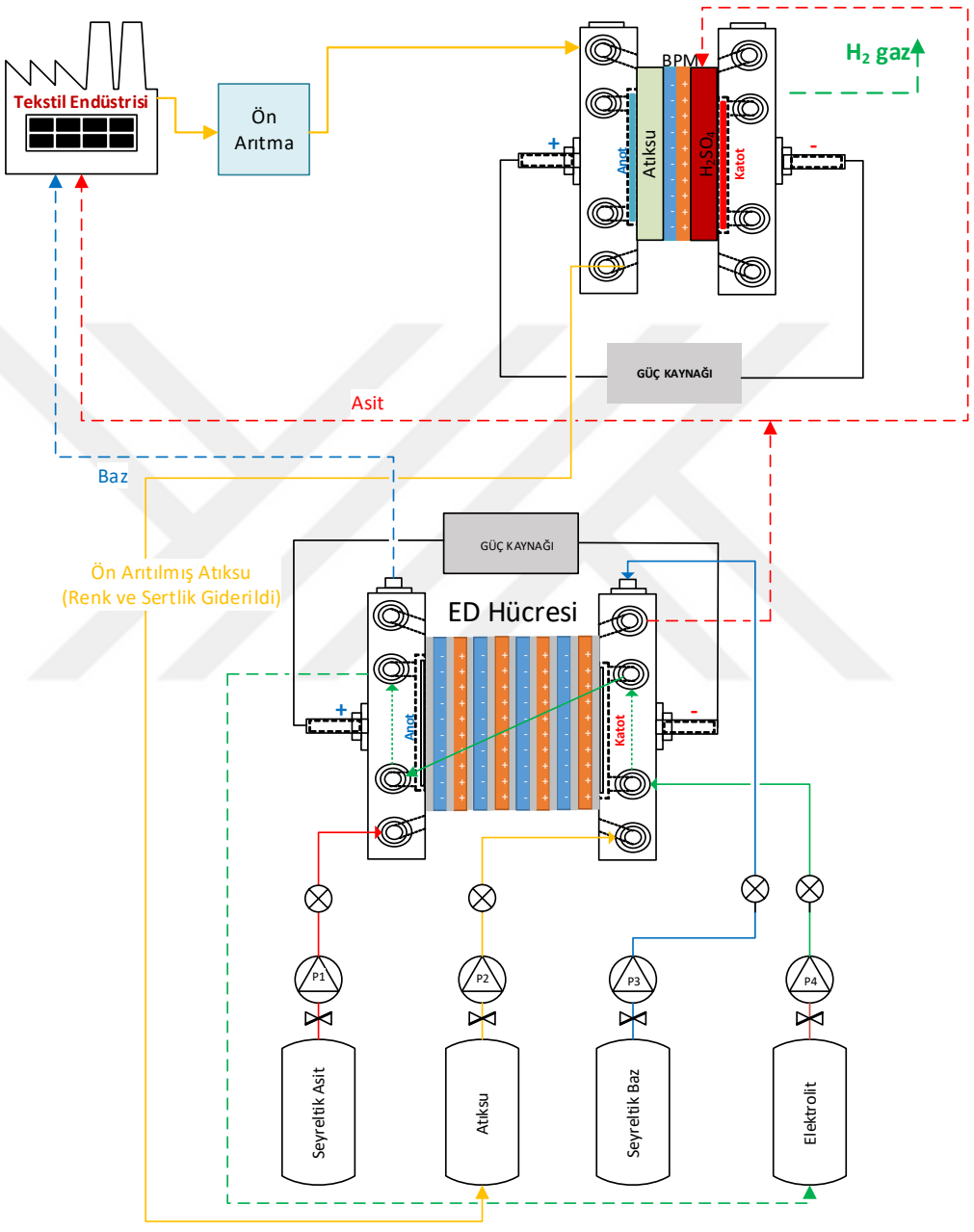


Şekil 3.20 Entegre hidrojen üretim ve atıksu arıtma sistemi 1 akım şeması.

3.5.2. Entegre Hidrojen Üretim ve Atıksu Arıtma Sistemi 2

Önerilen ikinci proses akım şeması Şekil 3.21'de verilmiştir. İlk prosesten farklı olarak anot bölmesinde tekstil atıksuyu, katot bölmesinde ise asit elektrolit olarak kullanılacaktır. Anot bölmesinde tekstil atıksuyu içeriğinde bulunan tuz NaCl olması durumunda oluşucak klor gazı

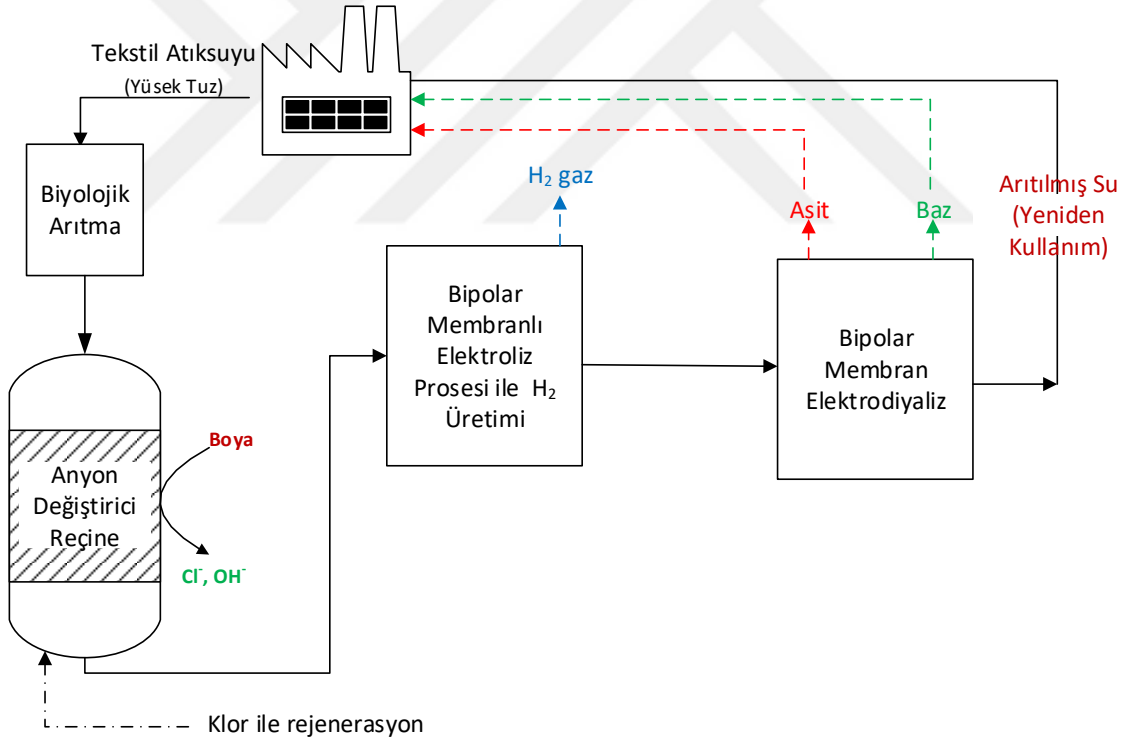
ile atıksuyun içeriğinde bulunan renk, organik karbon gibi kirleticiler oksitlenerek giderilecektir. Atıksu pH değişimine göre de atıksu sertlik değerinin düşürülmesi beklenilmektedir.



Şekil 3.21 Entegre hidrojen üretim ve atıksu arıtma sistemi 2 akım şeması.

Entegre sistem 2'de belirtilen tekstil atıksuyu ön arıtma sistemi için biyolojik arıtma ve sonrasında anyon değiştirici reçine ile renk giderim prosesleri seçilmiştir. Şekil 3.23'de verilen akım diagramına göre organik madde ve renk giderimi yapılan tekstil atıksuları elektrolit olarak BPM elektroliz prosesinde kullanılarak hidrojen gazı üretilecektir. Anyon değiştirici reçine

sonrasında pH değeri yüksek olan atıksu aynı zamanda içeriğinde bulunan yüksek tuz konsantrasyonu nedeni ile de iletkenliği oldukça yüksektir. Atıksu iletkenliğinin yüksek olması elektrolitin direncini düşüreceği için uygulanan düşük potansiyel farklarda yüksek akım yoğunluğu elde edilmesi amaçlanmıştır. İyon değiştirici reçine ve BPM elektroliz prosesleri sonrasında elde edilen atıksuların içeriğinde bulunan yüksek OH^- iyon konsantrasyonu aynı zamanda sertliğe neden olan iyonların çökelmesini de sağlayacaktır ve bu sayede BPMED prosesi öncesinde yeniden atıksuda sertlik giderimi yapılmasına ihtiyaç kalmayacaktır. Eğer tekstil boyama proseslerinde tuz olarak NaCl kullanılırsa bu durumda BPM elektroliz prosesinde anot bölmesinde O_2 yerine Cl_2 gazı üretilecek ve bu sayede atıksu içerisinde organik madde ve boya kalmış olursa, bunlar üretilen Cl_2 gazı sayesinde oksitlenerek atıksudan uzaklaştırılacaktır. Önerilen bu sistem sayesinde atıksudan hem enerji eldesi gerçekleşirken hem de atıksu arıtılması gerçekleşmiş olacaktır.



Şekil 3.22 Bipolar membran ile entegre tekstil atıksuyu arıtma ve hidrojen üretim sistemi.

4. BULGULAR

Bu bölümde tekstil atıksuyu ön arıtma prosesleri ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçları, ön arıtma sonrasında uygulanan BPMED prosesinden elde edilen sonuçlar ve sonrasında elektroliz prosesi ile hidrojen üretimi sonuçları verilmiştir. Farklı parametrelerin uygulanan sistemler üzerine etkisi araştırılmıştır ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak, arıtma ve hidrojen üretim proseslerinin verimliliği değerlendirilmiştir.

4.1.TEKSTİL ATIKSUYU ÖN ARITMA YÖNTEMLERİNİN PERFORMANSI

BPMED prosesi ile tekstil atıksuları doğrudan arıtılırsa tekstil atıksuları içerisinde bulunan organik madde, boya ve sertliğe neden olan (+2) değerlikli metal iyonları kullanılan iyon değiştirici membranların gözeneklerini tıkayarak membranların kullanım ömrünü azaltmaktadır. Sistemin daha verimli çalışması, iyon değiştirici membranların kullanım ömrünün uzun olması için tekstil atıksuyu içerisinde bulunan kirleticilerin giderilmesi gerekir. Bu kapsamda tekstil atıksuyundan organik madde giderimi için biyolojik arıtma yöntemi, sonrasında renk giderimi amacıyla polimer bazlı koagulant ile çöktürme, ozon gazı ile oksidasyon, kuvvetli bazik anyonik iyon değiştirici reçine ayrıca sertlik giderimi için sodyum bazlı iyon değiştirici reçine ile yumuşatma yöntemleri kullanılarak laboratuvar ortamında arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ön arıtma yöntemleri ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmalarından sonra elde edilen atıksular BPMED prosesi ile arıtılarak, kullanılan ön arıtma yöntemlerinin BPMED prosesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmaları farklı zamanlarda yürütüldüğü için proseslerde farklı tekstil atıksuları kullanılmıştır. Bu sebeple prosesler arasında atıksu değerleri farklılık göstermektedir.

4.1.1. Biyolojik Arıtma Yöntemi ile Tekstil Atıksularının Arıtılması

Tekstil boyama işlemi sonrası yıkama prosesinde oluşan atıksular, içeriğinde bulunan organik maddenin giderilmesi amacıyla, laboratuvar ölçeğinde kesikli olarak aerobik biyolojik reaktör ile arıtılmıştır. Yıkama prosesinde oluşan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 4.1'de verilmiştir. Ham atıksu karakterizasyonu incelendiğinde, aerobik biyolojik arıtma yönteminin organik madde giderimi amacıyla kullanılabileceği gözlemlenmektedir. Aerobik bakterileri için gerekli C:N:P oranının 100:5:1 olduğu literatürden bilinmektedir (Thompson vd., 2006). Elde edilen

sonuçlara göre tekstil atıksuyu içerisinde aerobik bakteriler için yeterli besin maddesinin olduğu görülmektedir.

Tekstil atıksuyu arıtma tesisinden elde edilen aşı çamuru kullanılarak biyolojik arıtma için gerekli olan bakteriler elde edilmiştir. Bakterilerin atıksu özelliklerine alışması amacıyla, arıtılacak atıksu bir hafta boyunca bakterilere azar azar verilerek alışmaları sağlanmıştır. Özellikle yüksek KOI değerinin bakterilere şok etki yapmaması amacıyla, bakterilere verilen atıksuda KOI değeri kademeli olarak arttırılmıştır. Verilen sonuçlar bakterilerin atıksuya alışmasından sonra elde edilen sonuçlardır.

Tablo 4.1 Tekstil ham atıksu karakterizasyonu

Parametre	**Sonuç**
pH	8,55
İletkenlik, (mS/cm)	13,36
Renk, (PtCo)	396
Amonyak,(mg/L)	103
KOI, (mg/L)	1.140
BOI_5, (mg/L)	455
TOK, (mg/L)	383
Alkalinite, (mg/L)	524
AKM, (mg/L)	1.032
UAKM, (mg/L)	248
Sertlik, (mg/L)	950

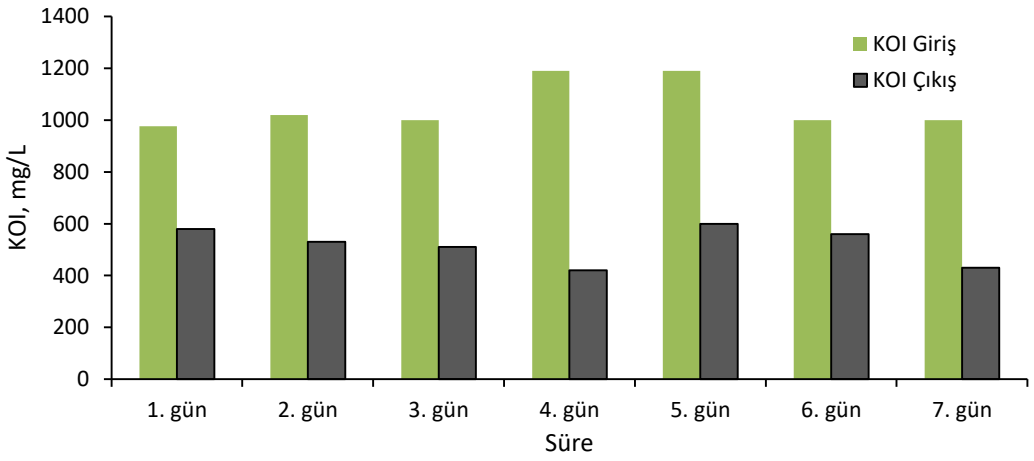
Aerobik biyolojik arıtma yöntemi ile tekstil atıksularının bir hafta boyunca arıtılması sonucunda elde edilen giriş ve çıkış değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasında giriş ve çıkış atıksu pH, iletkenlik, sertlik ve alkalinite değerlerinde büyük bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aerobik bakteriler için optimum pH değeri 6-8 arasında olduğu bilinmektedir (Tchobanoglous, Burton ve Stensel, 2003). Reaktör içinde pH değerinin 8'in üzerinde olmasının bakteriler üzerinde olumsuz etkisinin olduğu reaktör içi UAKM konsantrasyonunun azalmasından anlaşılmaktadır. Ayrıca atıksu iletkenlik değerinin yüksek olması tuz konsantrasyonun da yüksek olduğunu göstermektedir ve yüksek tuz konsantrasyonu bakteriler üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır (Panswad ve Anan, 1999). Daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alınırsa yoğun ve koyu renkli boyama atıksuları ile yıkama atıksuları karşılaştırıldığında, yıkama atıksuyunun aerobik biyolojik arıtımında daha yüksek giderim verimlerinin sağlandığı ve boya solüsyonlarının bakterilere zarar verdiği görülmektedir. Uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonu bize reaktör içerisindeki bakteri konsantrasyonunu

temsil etmektedir. Giriş konsantrasyonuna göre ilk gün %26 oranında reaktör içinde bakteri kaybı yaşandığı sonuçlardan görülmektedir. Bunun sebebi olarak ilk defa verilen yüksek KOI konsantrasyonunun şok etkisi yarattığı düşünülmektedir. Ayrıca reaktör içi bakteri konsantrasyonu 672 mg/L'den 944 mg/L'ye yükselerek yaklaşık olarak %29 oranında artış göstermektedir (Tablo 4.2). Bu sonuçlar bize bakterilerin aklimasyon sürecinin devam ettiğini ve arıtılan atıksuya alıştığını göstermektedir.

Tablo 4.2 Biyolojik arıtma giriş ve çıkış atıksu değerleri.

	1. Gün		**2. Gün**		**3. Gün**		**4. Gün**		**5. Gün**		**6. Gün**		**7. Gün**	
	Giriş	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**
pH	8.53	8.6	8.7	8.6	8.7	8.35	8.6	8.6	8.65	8.5	8.7	8.5	8.8	8,8
İletkenlik, mS/cm	12.5	12.7	13.6	14.3	14.3	14.9	14.3	14.5	13.6	13.9	13.6	13.9	14.3	14.4
Alkalinite, mg/L	976	1024	1480	1550	1500	1570	1470	1400	1210	1350	1190	1430	1770	1360
AKM, mg/L	1190	816	976	1126	1130	1100	1950	810	2210	1060	2680	895	2930	3200
UAKM, mg/L	910	672	780	944	890	875	900	630	865	715	640	490	1595	1670
Sertlik, mg/L	900	870	910	890	900	880	840	900	890	900	910	910	910	900

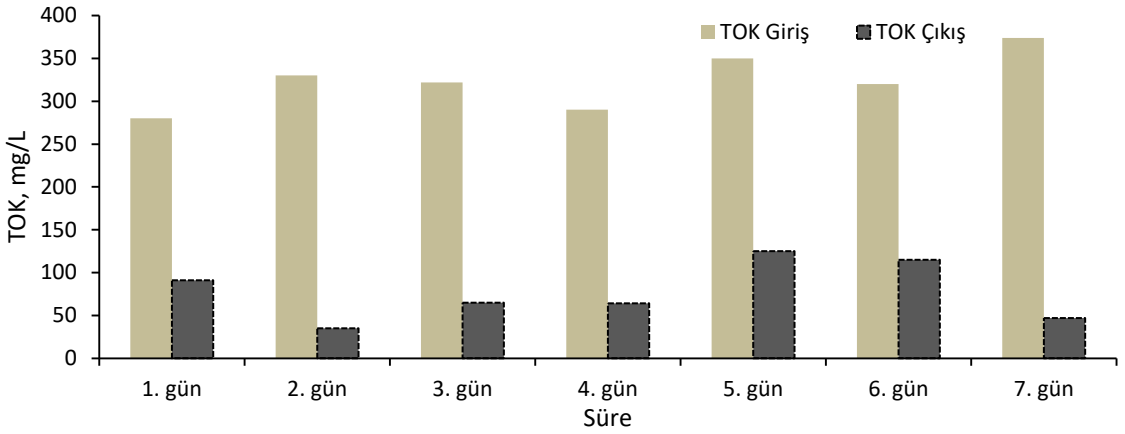
Elde edilen verilere göre biyolojik arıtma sonrasında ilk gün %40 oranında KOI ve %38 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Bunun yanı sıra %68 oranında TOK giderimi gerçekleşmiştir. İkinci gün sonunda biyolojik arıtma çıkış suyu analiz edildiğinde KOI giderimi 48% oranına yükseldiği görülmektedir (Şekil 4.1).



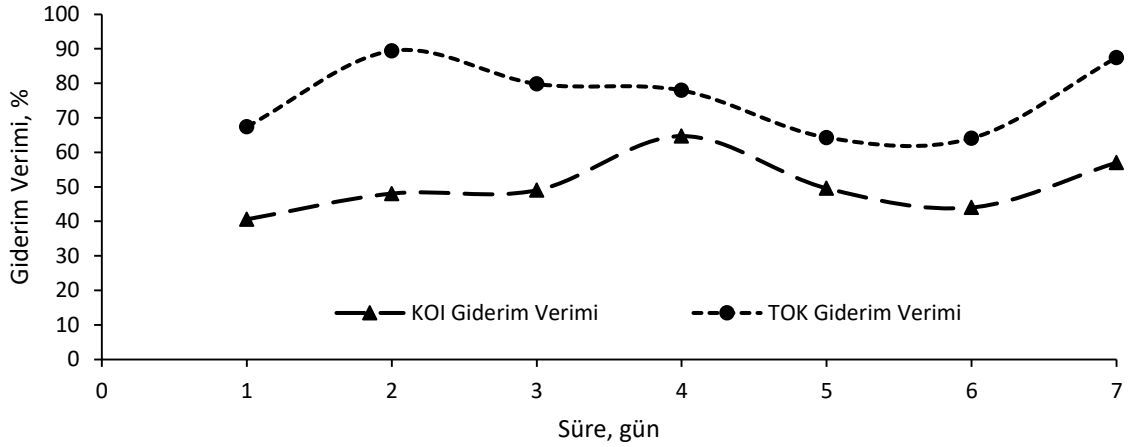
Şekil 4.1 Aerobik biyolojik reaktör atıksu giriş ve çıkış KOI değişimleri.

TOK konsantrasyonunda ise ikinci günün sonunda %89 oranında azalma meydana gelmiştir. (Şekil 4.2). Genel itibari ile incelendiğinde aerobik biyolojik arıtma kullanıldığında KOI ve TOK parametrelerinde sırasıyla %50 ve %75 civarında olduğu gözlemlenmektedir. TOK

değerlerinden anlaşılacağı üzere KOI değerinin büyük kısmını biyolojik olarak ayrışması zor bileşiklerden oluştuğu görülmektedir. Bu durum TOK giderim veriminin KOI giderim veriminden daha yüksek olmasına neden olmaktadır (Şekil 4.3).

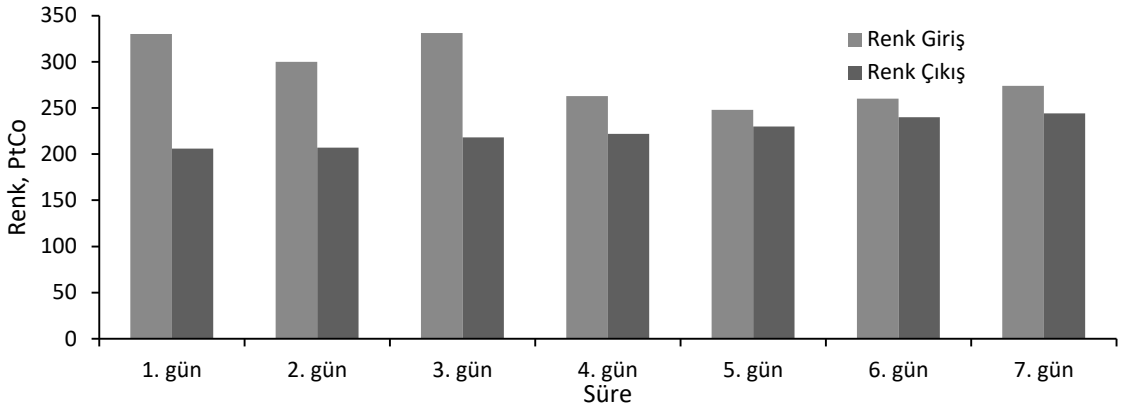


Şekil 4.2 Aerobik biyolojik reaktör atıksu giriş ve çıkış TOK değişimleri



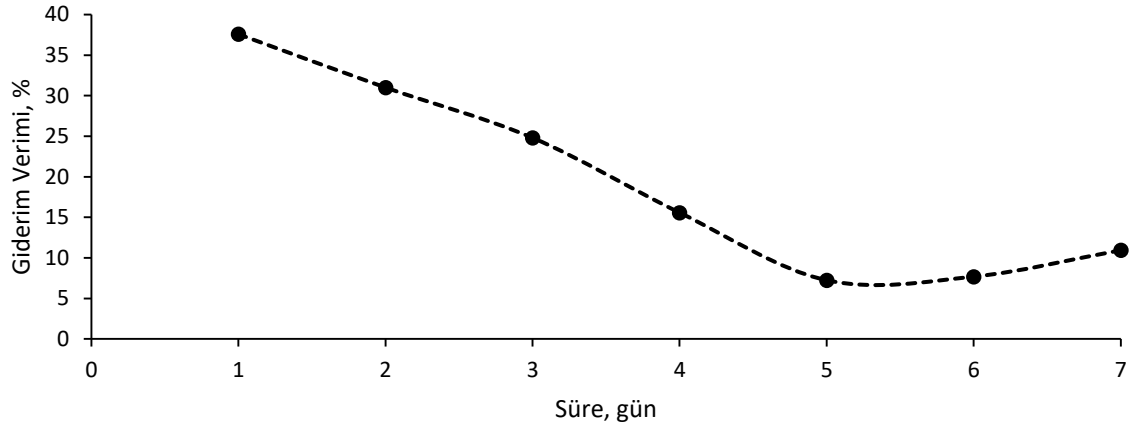
Şekil 4.3 Aerobik biyolojik reaktör KOI ve TOK giderim verimleri.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde yapılan değişiklikten sonra atıksuların deşarj edilebilmesi için renk parametresinin 280 PtCo değerinin altında olması gerekmektedir. Biyolojik reaktöre girişte atıksu renk parametresi 260-330 PtCo arasında değişim göstermektedir (Şekil 4.4). Bu durumda atıksuların kanala deşarj edilebilmesi için dahi renk değerinin düşürülmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır. Biyolojik arıtma sonrasında atıksu renk değeri 280 PtCo seviyesinin altına düşmüş olmasına rağmen tekstil atıksularının BPMED prosesi ile arıtılıp yeniden kullanılması için atıksu renginin tamamen giderilmesi gerekmektedir. Atıksu renk gideriminde kullanılacak bu yöntemin sürdürülebilir olması açısından düşük maliyetli ve yüksek verimli olması gerekmektedir. Ayrıca kullanılacak renk giderim yönteminin yeni bir kirletici oluşturmaması beklenmektedir.



Şekil 4.4 Aerobik biyolojik reaktör atıksu renk değeri değişimi.

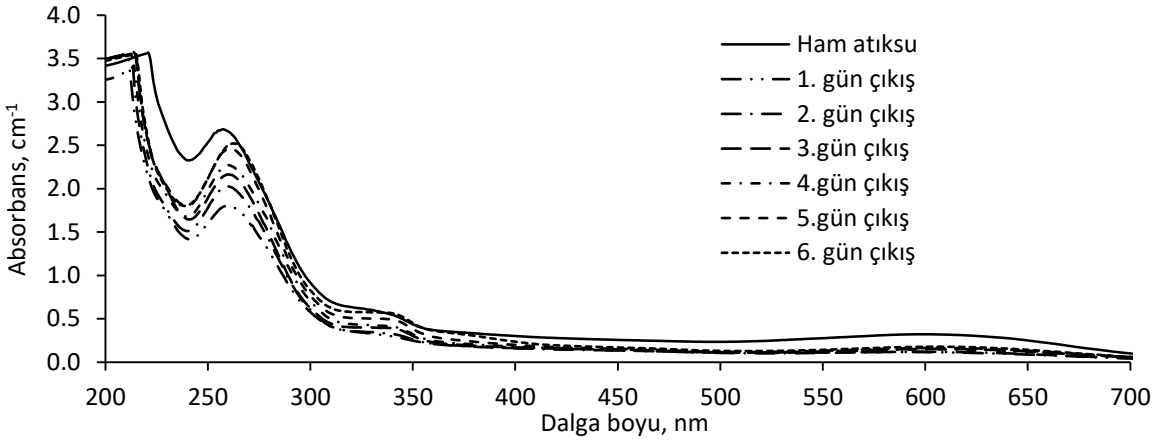
Aerobik biyolojik arıtma sonrasında renk giderim verimi başlangıçta %30 mertebesinde olmasına karşı bu değer ilerleyen günlerde %10 seviyesine düşmüştür. Başlangıçta bu oranda renk giderilmesinin sebebi aktif çamurun yıkanmasından sonra bakterilerin sudan rengi absorblamasından kaynaklanmaktadır. Renk giderim verimi bakterilerin absorbalama kapasitesi dolduğu için ilerleyen günlerde %10 seviyesine düşmüştür (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Aerobik biyolojik reaktör atıksudan renk giderim verimleri değişimi.

Atıksu renk değeri sadece bir dalga boyunda ölçüm yaptığından dolayı atıksuyun geneli hakkında bilgi vermemektedir bu sebeple biyolojik arıtma çıkış atıksularının 200-800 nm dalga boyları arasında absorbans taraması yapılmıştır (Şekil 4.6). Elde edilen verilere göre ilk günlerde çıkış suyunda absorbans değerinin daha düşük olduğu ve zaman geçtikçe bakterilerin sudan rengi absorblama kapasitesinin dolduğundan dolayı bu değerin yükseldiği gözlemlenmektedir. Sonuç olarak elde edilen veriler incelendiğinde renk giderimi çok seviyelerde gerçekleşmemesine karşılık genel itibari ile %50'nin üzerinde KOI giderim verimi elde edilmiştir. TOK değerlerine baktığımızda ise yaklaşık olarak %90 oranında organik madde

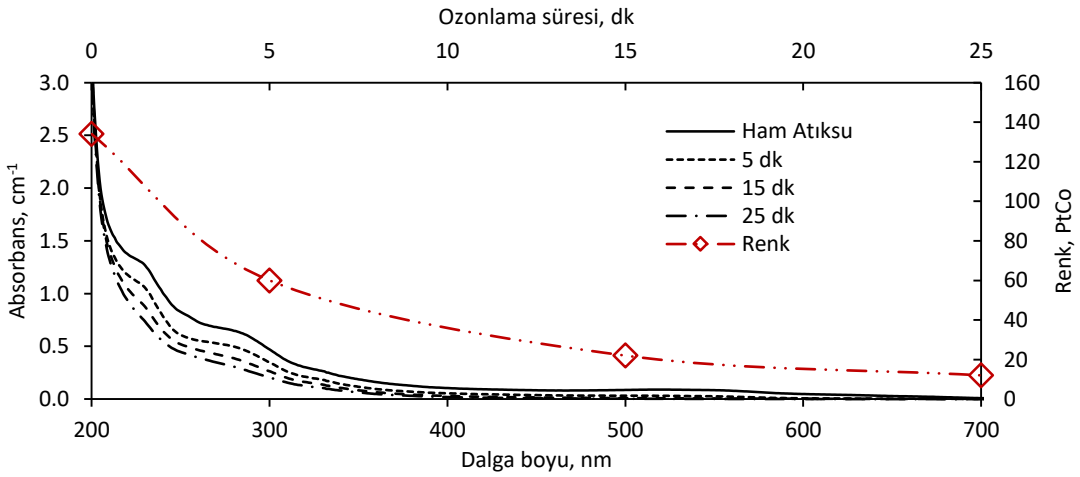
giderim verimine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar bize aerobik biyolojik arıtma yönteminin tekstil yıkama atıksularında etkin bir ön arıtma yöntemi olabileceğini ortaya koymuştur.



Şekil 4.6 Aerobik biyolojik reaktör atıksu çıkış absorbans değerleri

4.1.2. Ozon ile Oksidasyon Yöntemi ile Renk Giderimi

Biyolojik arıtma yöntemi ile arıtılmış tekstil yıkama prosesi atıksuları ozon gazı ile okside edilerek atıksuda renk giderimi sağlanmıştır. Biyolojik arıtma sonrasında tekstil atıksuyu farklı sürelerde ozon gazına tabi tutulmuştur ve atıksu absorbans değişimi takip edilerek en optimum ozonlama süresi bulunmuştur. İyon değiştirici membranların ömrünü uzatmak amacıyla BPMED prosesi giriş suyunun tamamen renksizleştirilmesi amaçlanmıştır. Ozon ile oksidasyon prosesi sonunda elde edilen zamana bağlı renk ve absorbans verileri Şekil 4.7'te verilmiştir.

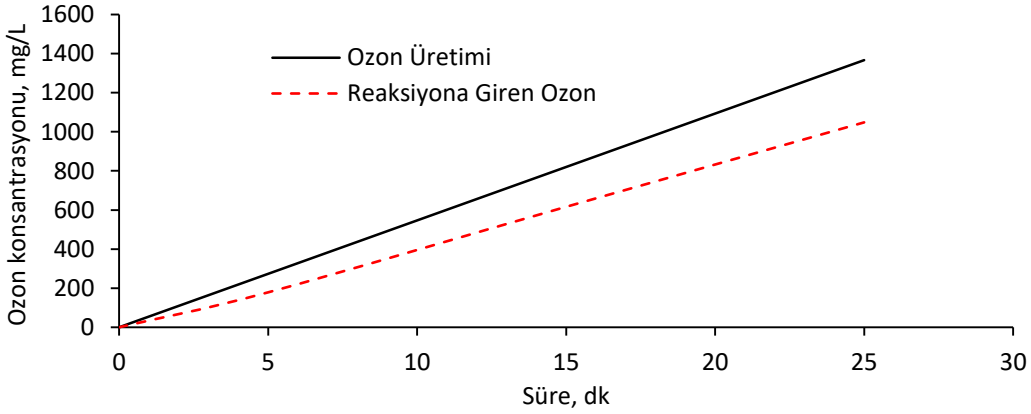


Şekil 4.7 Tekstil atıksuyu ozon ile oksidasyon sonrası absorbans ve renk değişim grafiği.

Biyolojik proses sonrası tekstil atıksuyunda ozon ile %90 civarında renk giderim verimi elde edilmiştir. Ozonlama işleminde yaklaşık 15 dk sonrasında %83 oranında renk giderim verimi

elde edilirken bu noktadan sonra ozon gazı verilmesinin gerekli olmadığı görülmektedir. Elde edilen atıksu absorbans değerleri karşılaştırıldığında da aynı sonuca ulaşılmaktadır. Ozonlama süresinin 15 dk'dan 25 dk'ya çıkarılması ile atıksu renk giderim veriminde çok büyük değişiklik olmamıştır. Ozonlama süresi arttığında reaktörde reaksiyona girmeden kaçan ozon gazı miktarında da artış olduğu görülmektedir. Bu durum hem ozon reaktörünün tasarımından hem de atıksu içerisinde kalan renk konsantrasyonunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Ozon reaktörünün yüksek verimle çalışarak atıksu renk değerinin düşürülmesi için 15 dk ozonlamanın en uygun arıtma süresi olduğu görülmektedir.

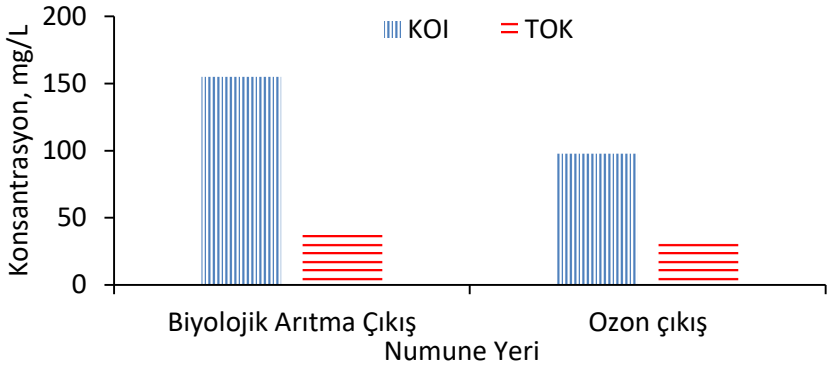
25 dk boyunca ozon gazı verilen atıksu yaklaşık olarak 1000 mg/L ozon ile reaksiyona girerken kullanılan reaktörün yapısından dolayı üretilen ozonun yaklaşık %20 kadarı reaksiyona girmeden sistemi terk etmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Zamana bağlı üretilen ve reaksiyona giren ozon konsantrasyon grafiği.

Reaksiyon süresi arttıkça reaktör verimi düşmektedir. Ozon ile oksidasyon sonrası renk parametresi giderilen tekstil atıksuyunun sertlik değeri 550 mg/L seviyesinden iyon değiştirici reçine kullanılarak < 5 mg/L seviyelerine düşürülmüştür. Sertliğe neden olan (+2) yüklü iyonların giderilmesi sonrasında tekstil atıksuları 15 V sabit voltaj uygulanarak BPMED prosesi ile arıtılmıştır. BPMED prosesi, atıksu iletkenlik değeri 0.3 mS/cm olana kadar sürdürülmüştür ve atıksu başlangıç pH değerlerinin bu süre üzerindeki etkisi incelenerek sistemin çalışma performansı üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

Tekstil atıksuyu KOI ve TOK konsantrasyonları incelendiğinde ozon ile oksidasyon prosesi kullanılarak %37 oranında KOI ve %15 oranında TOK giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.9). Biyolojik arıtma sonrasında atıksu içerisinde parçalanması zor olan organik madde içeriği kalmıştır. Bu sebeple ozonlama prosesinde TOK giderim verimi de düşük olmuştur.



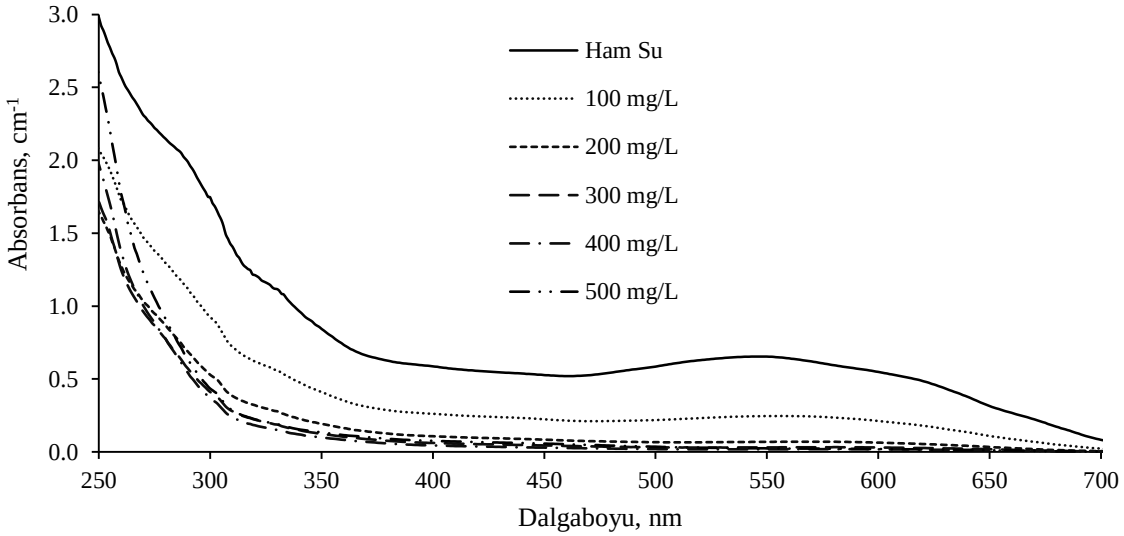
Şekil 4.9 Biyolojik arıtma ve ozonlama çıkışı atıksu KOI ve TOK konsantrasyon grafiği

4.1.3. Kimyasal Renk Giderici ile Çöktürme Yöntemi

Gerçek tekstil atıksularının temin edildiği tekstil fabrikasında, biyolojik arıtma çıkış atıksuları tesis içerisinde hızlı ve yavaş karıştırma üniteleri ile bir adet çöktürme ünitesinden oluşan kimyasal arıtma ünitesinde POLYKUAT 3200 renk ve KOI giderici kimyasal kullanılarak arıtılmaktadır. Kimyasal arıtma ünitesinde elde edilen çıkış suları laboratuvara getirildikten sonra iyon değiştirici reçine ile yumuşatma işlemine tabi tutulduktan sonra BPMED sistemi ile arıtılmıştır. POLYKUAT 3200 kimyasalın atıksu üzerindeki davranışını incelemek amacıyla laboratuvar ortamında bu arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirilmiştir ve işlem sonrasında absorbans ve renk değerleri ölçülmüştür. Bunun dışında farklı bir renk giderici kimyasalın BPMED prosesi üzerine etkisini inceleyerek karşılaştırma yapmak amacıyla Hidrodec 5D marka renk giderici kimyasal ile laboratuvar ortamında arıtılabilirlik çalışması yapılmıştır ve elde edilen KOI, renk ve absorbans değerleri grafikler halinde verilmiştir.

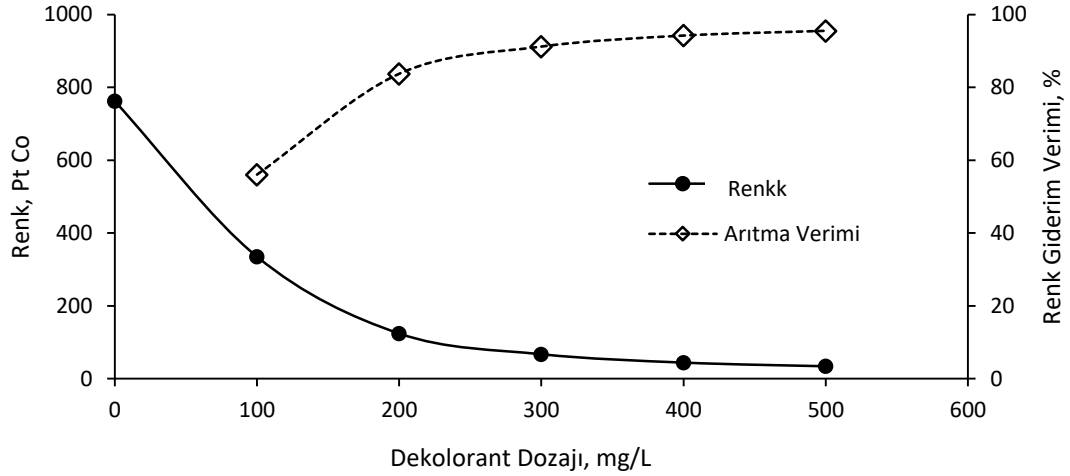
4.1.3.1.Polykuat 3200 ile Renk Giderimi

Renk giderici kimyasal ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmalarında ise farklı konsantrasyonlar denenerek arıtma verimi takip edilmiştir. Her kimyasal dozajında elde edilen absorbans değerleri ölçülerek Şekil 4.10'da grafik halinde verilmiştir. En düşük absorbans değeri 500 mg/L kimyasal dozajında elde edilmiş olsa da, 400 mg/L kimyasal dozajı kullanıldığı zaman elde edilen absorbans değeri ile hemen hemen aynı değere sahiptir. Tekstil atıksuyu çıkış absorbans değerine göre 100 mg/L konsantrasyon üzerinde tüm değerler birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir bu sebeple arıtma maliyeti göz önünde bulundurularak 200 mg/L kimyasal dozajı renk giderimi için yeterli görülmektedir. Bu kimyasal dozajı değerinde absorbans değeri diğerlerinden yüksek olsa da kanala deşarj etmek için gerekli seviyededir.



Şekil 4.10 Polykuat 3200 renk giderici kimyasal ile çöktürme sonrası atıksu absorbans değerleri.

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek renk giderim verimi 500 mg/L kullanıldığında %96 olmasına karşın 200 mg/L dozaj kullanıldığında renk değerinin 124 PtCo olduğu görülmüştür (Şekil 4.11). Arıtma sonunda ulaşılan bu değer her ne kadar atıksuların kanala deşarj standardını sağlamış olsa da atıksuların yeniden kullanılması için içeriğinde bulunan tüm rengin giderilmesi gerekmektedir.

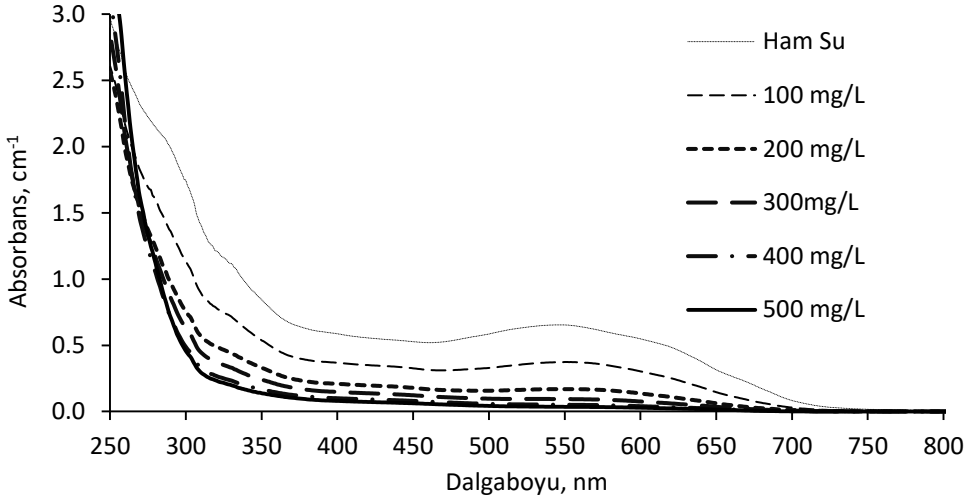


Şekil 4.11 Polykuat 3200 renk giderici kimyasal ile çöktürme sonrası atıksu renk ve giderim verimleri.

4.1.3.2.Hidrodec 5D ile Renk Giderimi

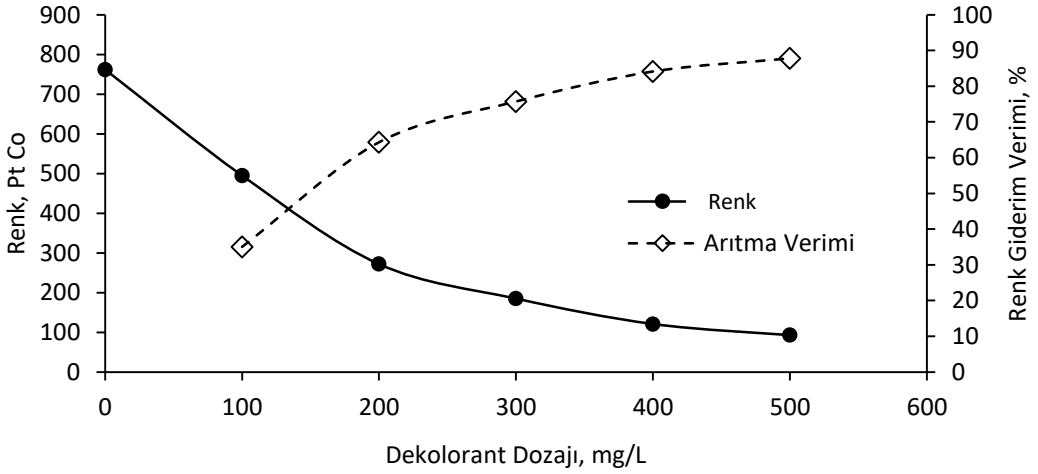
Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuları, Hidrodec 5D marka renk giderici kimyasal kullanılarak renk giderme işlemine tabi tutulmuştur. Renk değeri giderilen tekstil atıksuyu, BPMED sistemi ile arıtılarak tuzsuzlaştırılmış ve asi-baz elde edilmiştir. Kimyasal renk

giderici ile çöktürme işlemi sonrasında atıksu absorbans değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.12) en yüksek verimin 500 mg/L kimyasal kullanıldığında elde edildiği görülmektedir fakat 400 mg/L'de çok yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir.



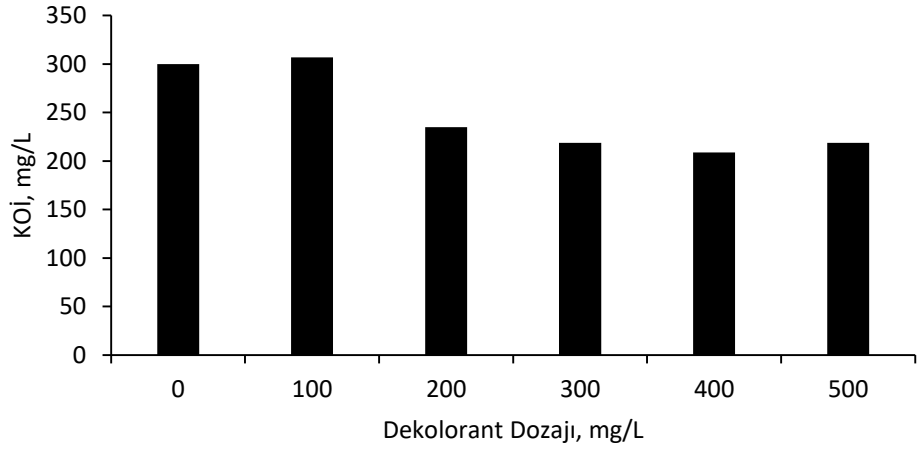
Şekil 4.12 Hidrodec 5D marka renk giderici ile çöktürme sonrası atıksu absorbans değişimleri.

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek renk giderim verimi 500 mg/L kullanıldığında %88 olarak elde edilmiş ve atıksu renk değeri 93 PtCo olarak bulunmuştur. Buna karşı, renk giderici kimyasal konsantrasyonu 400 mg/L olacak şekilde kullanıldığında renk değerinin 121 PtCo olduğu ve renk giderim veriminin %84 oranında elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.13), bu değer deşarj standartlarını sağladığı için, daha fazla kimyasal harcayıp arıtma maliyetini arttırmamak adına dozaj konsantrasyonu olarak 400 mg/L kullanılmıştır.



Şekil 4.13 Hidrodec 5D marka renk giderici ile çöktürme sonrası atıksu renk ve giderim verimleri.

Renk giderici kimyasal besleme dozaj konsantrasyonunu arttırmak renk giderim verimini lineer olarak arttırmamaktır. Ayrıca dozaj konsantrasyonu arttıkça atıksu içerisinde reaksiyona girmeden kalan kimyasal madde konsantrasyonu da artmaktadır. Bu durum sonraki BPMED prosesinde iyon değiştirici membranları tıkayarak yeni problemlere neden olmaktadır.Yapılan çalışma sonucunda elde edilen KOI değerlerine bakıldığında Hidrodec 5D'nin %20 civarında KOI giderimi yaptığı görülmüştür (Şekil 4.14). Buradan kullanılan renk giderici kimyasalın KOI giderimi konusunda yetersiz olduğu, sadece renk giderimi amacıyla kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Çöktürme işlemi sonrasında Şekil 4.14 incelendiği zaman bazı KOI değerlerin girişten yüksek olduğu ve KOI değerlerinde dalgalanmaların olduğu görülmektedir. Bu duruma atıksu içerisinde bakiye kalan renk giderici kimyasalın sebep olduğu düşünülmektedir. Renk giderici kimyasal konsantrasyonu 500 mg/L olarak ayarlandığı zaman atıksu içerisinde daha fazla kimyasal madde kalarak önceki sonuçlara göre atıksu KOI konsantrasyonunu arttırmıştır.



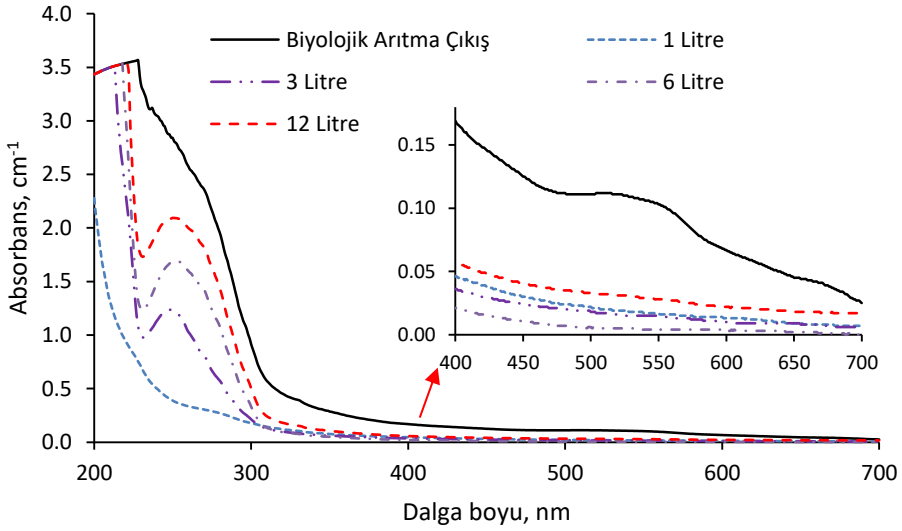
Şekil 4.14 Hidrodec 5D marka renk giderici ile çöktürme sonrası atıksu KOI konsantrasyonu.

4.1.4. Anyonik İyon Değiştirici Reçine ile Renk Giderimi

Kuvvetli bazik anyonik iyon değiştirici reçine, asıl olarak sulardan anyonların giderimi amacıyla kullanılmaktadır faka bu çalışmada tekstil atıksularından renk giderimi amacıyla kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar kuvvetli bazik anyonik reçinenin tekstil atıksularından boya solüsyonunu üzerine alarak renk giderimi sağlanmıştır. Bu kapsamda reçine kapasitesini görebilmek amacıyla iyon reçinesi kolonundan tekstil atıksuyu geçirilerek çıkış atıksu absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre 100 ml reçine kullanılarak 12 litre atıksu arıtıldıktan sonra reçinenin daha fazla boya

tutmadığı ve reçine kapasitesinin dolduğu görülmüştür. Bu noktadan sonra reçine kapasitesi dolduğu için iyon değiştirici reçinelerinin rejenere edilmesi gerekmektedir. Literatürde rejenerasyon için alkali ve asidik yöntemler kullanılmıştır (Karcher vd., 2002).

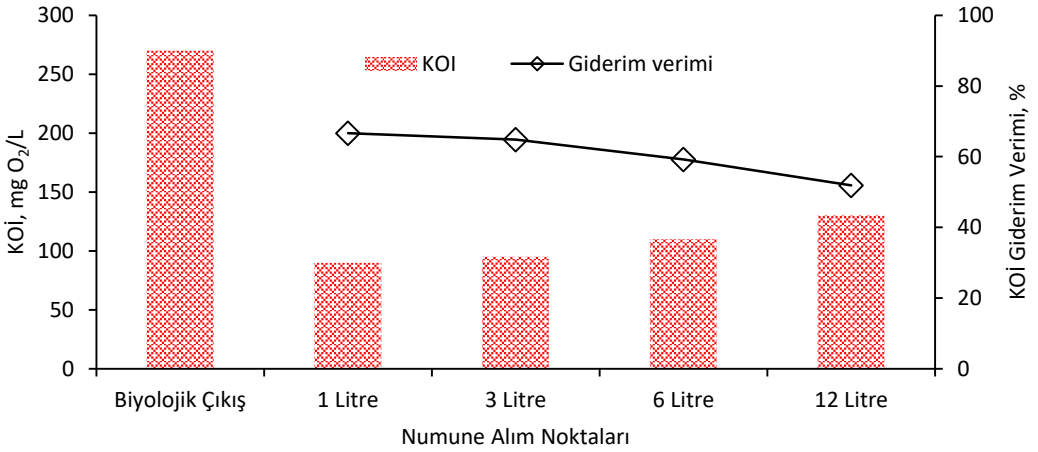
İyon değiştirici reçine sonrasından atıksu pH değeri 10.5'e kadar yükselmiştir ve sertlik değerinde %60 oranında azalma meydana gelmiştir. Yüksek pH değeri ile birlikte çökelen Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları kaba filtre ile süzüldükten sonra kalan iyonların da giderilmesi amacıyla Na reçinesi ile arıtılarak suyun sertliği tamamen giderilmiştir. İyon reçinesi kolonu çıkış suyunda elde edilen değerlere göre iletkenlik değeri 8.61 mS/cm seviyesinden 8.83 mS/cm seviyesine kadar yükselmiştir. Toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonu ise 4.66 g/L seviyesinden 4.78 g/L seviyesine kadar yükselmiştir. Ölçülen tüm atıksu renk değerleri 20 PtCo seviyesinden düşük ölçülmüştür. Elde edilen veriler incelendiğinde iyon değiştirici reçineler üzerinde boya solüsyonunu tutarken atıksuya OH^- iyonlarını ve Cl^- iyonlarını vermiştir. Elde edilen su kullanılarak bipolar membran ile elektroliz prosesi çalıştırılmıştır ve hidrojen üretim kapasitesi incelenmiştir. Daha sonra BPMED prosesi ile atıksu tuz konsantrasyonu giderilerek temiz su, HCl ve NaOH üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.15 İyon değiştirici reçine ile rengi giderilen tekstil atıksuyunun absorbans değişim grafiği.

Anyonik iyon değiştirici reçine sonrasında atıksu KOI değerleri ölçülmüştür ve KOI giderim verimi değerleri ile birlikte Şekil 4.16'da verilmiştir. Başlangıçta iyon değiştirici reçine ile % 66 oranında KOI giderim verimi elde edilmiştir. Bu oran 12 litre atıksu arıtıldıktan sonra yaklaşık olarak % 52 seviyesine düşmüştür. Elde edilen bu oranlar daha önce yapılan çalışmalar

(Karcher vd., 2002) ile karşılaştırıldığında benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu değerler anyonik iyon değiştirici reçinelerin atıksu renk gideriminin yanı sıra KOI gideriminde de etkili bir metot olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.16 İyon değiştirici reçine sonrası atıksu KOI konsantrasyonu değişim ve giderim verimi.

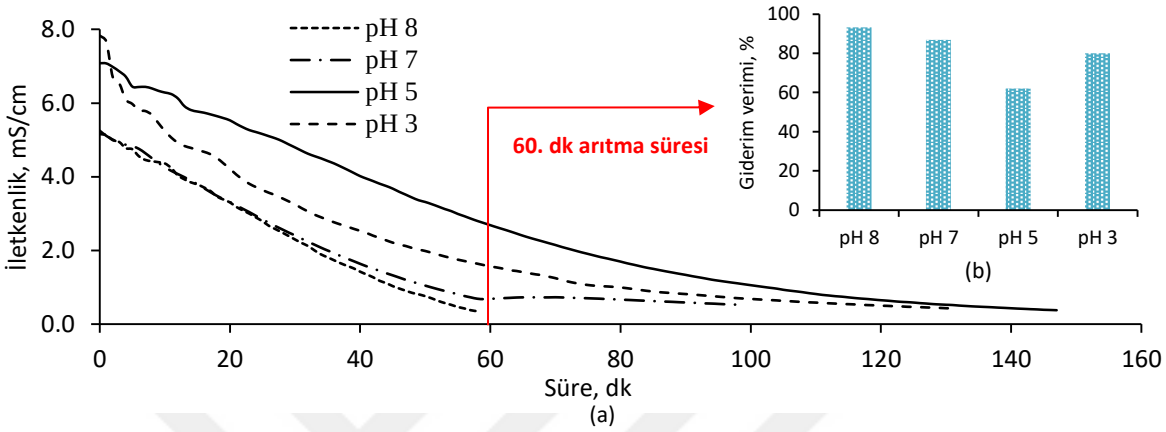
4.2.ÖN ARITMA SONRASI BPMED PROSESİ İŞLETİM PERFORMANSI

Ön arıtma yöntemleri ile organik madde, renk ve sertlik konsantrasyonları giderilen tekstil atıksuları BPMED prosesi ile arıtılmıştır. Kullanılan ön arıtma yöntemlerinin BPMED prosesi iletkenlik giderimi, asit ve baz üretimi üzerine etkisi incelenerek BPMED prosesi ile beraber çalışabilecek en uygun ön arıtma yöntemi belirlenmiştir. BPMED prosesi ile elde edilen sonuçlar bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir. BPMED prosesi işletilmesinde esas olarak atıksu iletkenliğinin tekstil proseslerinde yeniden kullanılacak şekilde olması için 0.3 mS/cm seviyesine kadar düşürülmesi amaçlanmıştır ve elde edilen sonuçlarda reaksiyon sürelerinde farklılıklar görülmüştür. Bu noktada karşılaştırma yapabilmek adına en düşük reaksiyon süresi baz alınarak tüm sistem parametreleri 60 dk sonunda elde edilen verilere göre karşılaştırılmıştır. BPMED prosesi öncesi atıksu sertliği tamamen giderilmiştir.

4.2.1. Biyolojik Arıtma Sonrası BPMED Prosesi İşletimi

Biyolojik proses ile arıtılmış tekstil atıksuyu iyon değiştirici reçine ile sertlik giderimi yapıldıktan sonra BPMED sistemi ile arıtılmıştır. Biyolojik arıtma sonrası sertlik değeri 550 mg $CaCO_3$/L seviyesinde ölçülürken iyon değiştirici reçine çıkış suyunda sertlik 2 mg $CaCO_3$/L olarak ölçülmüştür. BPMED sistemi sabit 15 V elektrik potansiyeli uygulanarak çalıştırılarak, atıksuyun dört farklı pH (pH 3, 5, 7 ve 8) değerlerinde arıtım verimi incelenmiştir. Sistem

çalışması sırasında elde edilen iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.17 (a)'da verilmiştir. Elde edilen verilere göre pH 8 değerinde iletkenlik hızlı bir şekilde düşüş göstermiş ve yaklaşık 60 dk içerisinde 300 µS/cm seviyesine kadar azalmıştır. Atıksu pH değeri azaldıkça iyon geçişlerinin yavaşladığı ve iletkenliğin daha uzun sürelerde azaldığı görülmektedir.



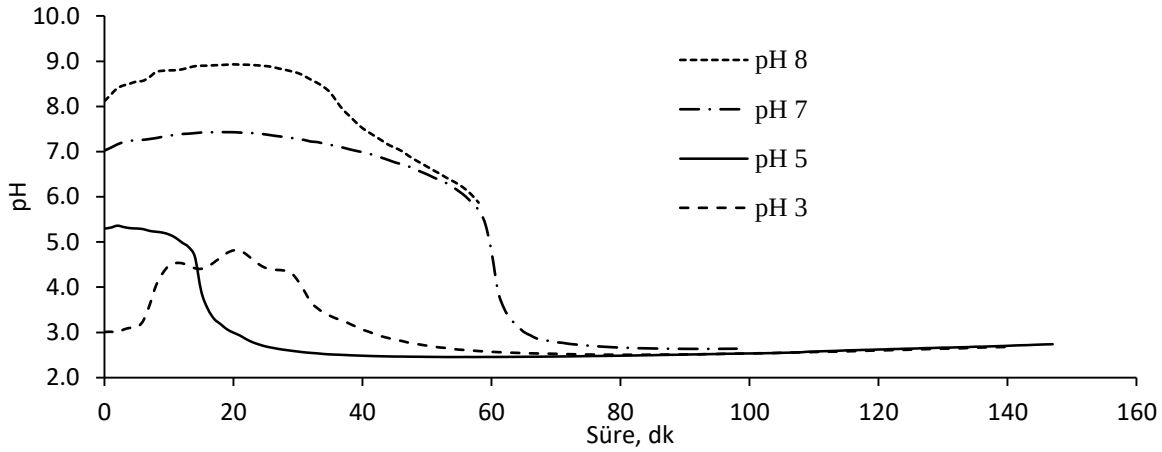
Şekil 4.17 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi ile arıtılmış tekstil atıksuyu (a) zamana bağlı iletkenlik değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen iletkenlik giderim verimi.

Atıksu pH 7 seviyesinde arıtmaya alındığında ilk 60 dk içerisinde iletkenlik 700 µS/cm seviyesine kadar azaldığı fakat bu seviyeden sonra iletkenlik değerinin azalması neredeyse durduğu görülmektedir. Bu dakikada Na^+ ve Cl^- iyonlarının transferi tamamlanmaktadır ve iletkenliğe büyük oranda atıksu içerisinde bulunan diğer iyonlar ve atıksu pH değerini düşürmek için ilave edilen HCl sebep olmaktadır. Kullanılan iyon değiştirici membran türünün düşük pH değerlerinde etkili olmadığı açıkca görülmektedir. Tablo 4.3'de BPMED sistemi sonrasında elde edilen atıksu içerisinde kalan KOI ve TOK konsantrasyonları verilmiştir. Elde edilen verilere göre %30-35 arasında KOI konsantrasyonu azalırken ve %12-20 arasında da TOK konsantrasyonu azalmıştır.

Tablo 4.3 Biyolojik arıtma ve BPMED sistemi sonrası tekstil atıksuyu KOI ve TOK değerleri.

Numune Yeri	KOI (mg/L)	TOK (mg/L)
Biyolojik Arıtma Çıkış	155	38,5
BPMED Çıkış (pH 8)	103	30,8
BPMED Çıkış (pH 7)	103	31,8
BPMED Çıkış (pH 5)	98,5	30,3
BPMED Çıkış (pH 3)	108	33,6

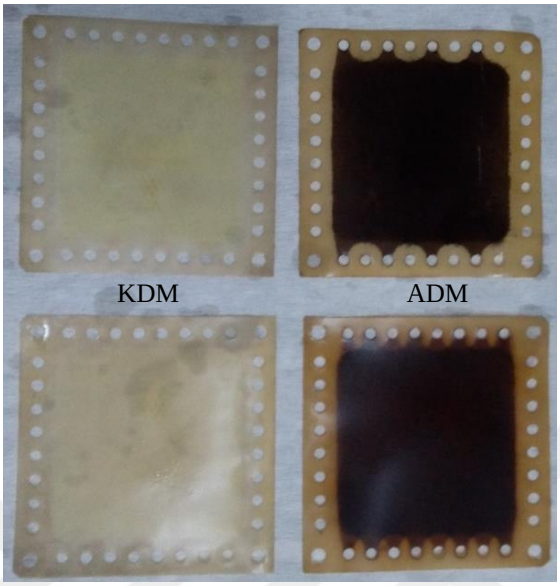
Reaktör içerisinde organik maddeyi oksitleyecek herhangi bir oksidan bulunmadığı için atıksu içerisinde bulunan organik maddenin de taşındığı anlaşılmaktadır. Bir miktar organik madde asit ve baz tarafına geçerken bir miktar organik maddenin de iyon değiştirici membranlar üzerinde tutulduğu düşünülmektedir.Tekstil atıksularının BPMED prosesi ile arıtılması sırasında atıksu pH değeride sürekli olarak takip edilmiştir (Şekil 4.18). Elde edilen sonuçlar atıksu pH değerinde önce bir artış sonrasında ise azalma olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 60 dk sonunda ise atıksuların pH değeri 3'e düşmektedir. Bu durum sistemde 60 dk sonrasında membrane yüzeyinde polarizasyon meydana geldiğini ve bu noktadan sonra verilen akım ile suyun iyonlarına ayrıştığını göstermektedir.



Şekil 4.18 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi işletimi sırasında atıksu pH değişim grafiği.

Biyolojik arıtma sonrasında atıksudan renk giderilmeden BPMED prosesi çalıştırıldığı için, atıksu içerisinde bulunan boya ADM üzerinde birikerek belli bir süre sonra membranın işlevini kaybetmesine neden olmaktadır. Bu durum hiçbir kimyasal veya fiziksel temizleme işlemi ile tersine dönmemekte ve membranlar temizlenememektedir. Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuları BPMED prosesi ile arıtıldıktan sonra BPMED hücresi içerisinden çıkarılan ADM ve KDM görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Verilen şekilde açıkça görüldüğü üzere atıksu içeriğinde bulunan boya çözeltisi ADM üzerinde birikerek membranın tıkanmasına yol açmıştır. Böylece membran üzerinden iyon transferi zorlaşırken membran direncinde artış meydana gelmektedir. Membran direncinde meydana gelen artış sistemin toplam direncinin de artmasına neden olarak sistemde normalden daha fazla miktarda enerji tüketilmesine neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı BPMED prosesi öncesinde renk giderilmesinin ne kadar gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Atıksu içerisinde bulunan boya çözeltisinin ADM üzerinde

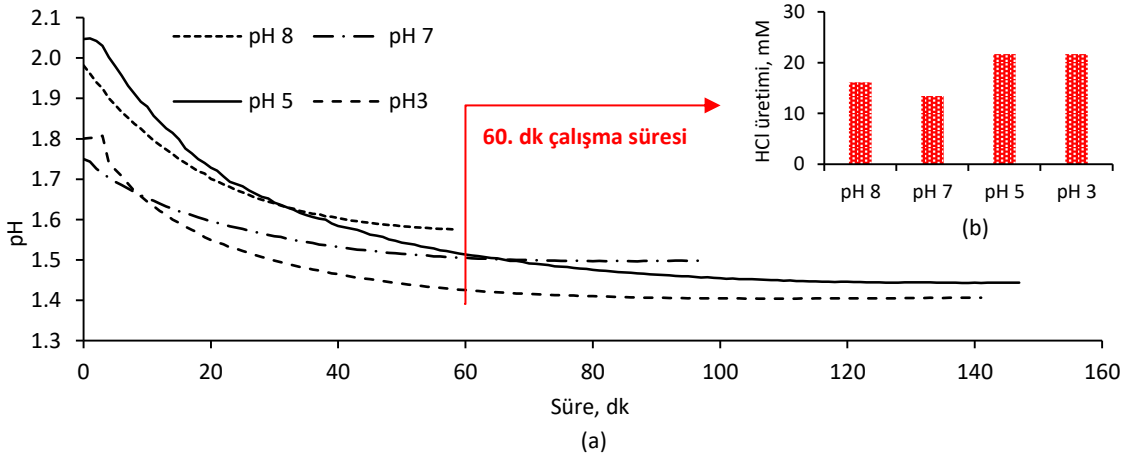
birikmesi ve KDM üzerinde hiçbir birikmenin olmaması, boya solüsyonun anyonik özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.19 Biyolojik arıtma sonrası anyon ve katyon değiştirici membranların görüntüsü.

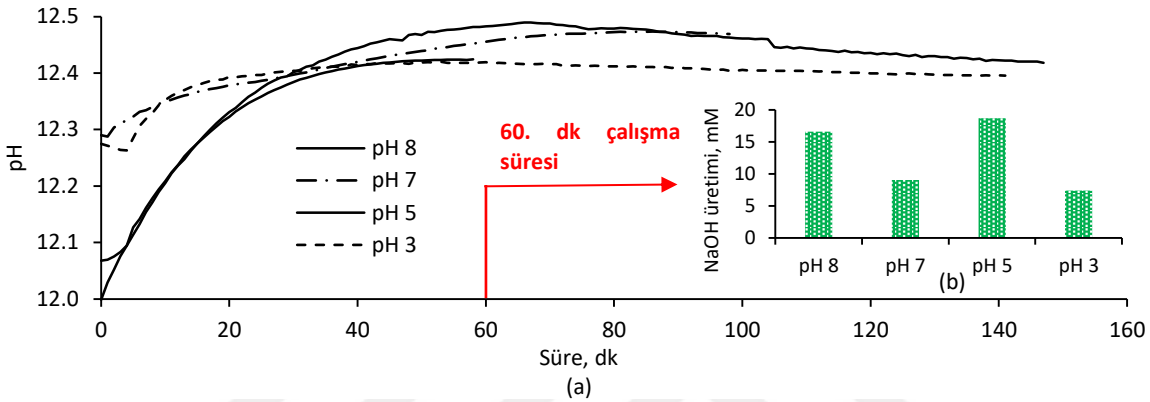
Asit ve Baz Üretimi

Biyolojik arıtma sonrası BPMED işletimi sırasında asit bölmesinde üretilen HCl'in zamana bağlı pH değişim grafiği ve üretilen HCl konsantrasyonu Şekil 4.20 (a ve b) 'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre asit üretiminin yaklaşık 60 dk sonra durduğu ve pH değerinin değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.20 Biyolojik arıtma sonrası BPMED ile arıtılmış tekstil atıksuyu asit bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen HCl üretim miktarı.

Atıksu başlangıç pH değeri düştükçe üretilen asit miktarının artarken, atıksu iletkenliğini 0.5 mS/cm altına düşürmek için gereken zaman da artmaktadır. Biyolojik arıtma sonrası BPMED işletimi sırasında baz bölmesinde üretilen NaOH'in zamana bağlı pH değişim grafiği ve üretilen NaOH konsantrasyonu Şekil 4.21 (a ve b) 'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre baz üretiminin pH 7 ve pH 3 değerlerinde daha düşük olduğu pH 8 ve pH 5 değerlerinde daha yüksek baz üretiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.21 Biyolojik arıtma sonrası BPMED ile arıtılmış tekstil atıksuyu baz bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen NaOH üretim miktarı.

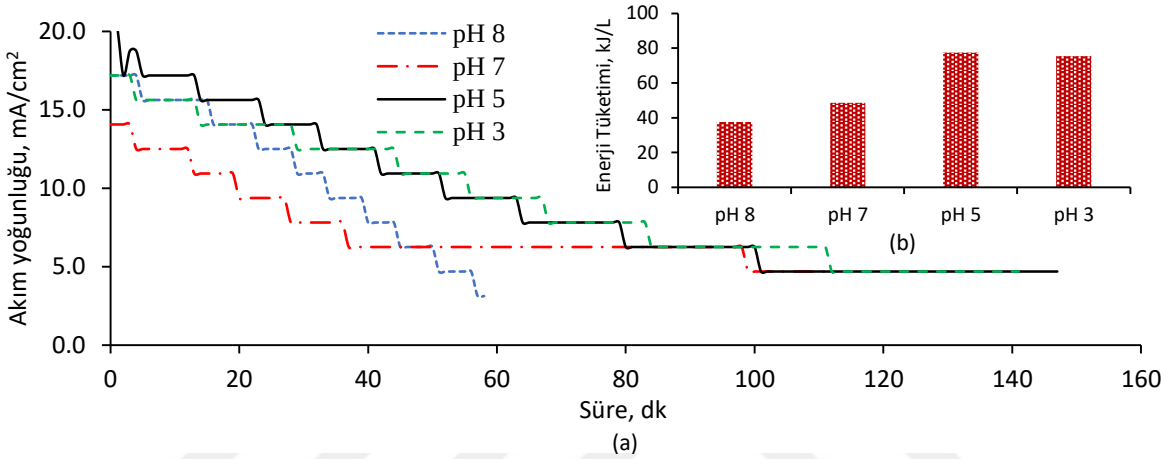
Başlangıçta asit ve baz bölmelerinde organik madde bulunmadığı göz önüne alındığı zaman, asit bölmesine geçen organik madde konsantrasyonunun daha fazla olduğu görülmektedir (Tablo 4.4). Bu noktada atıksu içerisinde bulunan organik maddenin bir kısmınında pozitif ve negatif olarak yüklü olduğu, negatif yüklerin atıksu içerisinde taşınımının daha kolay olduğu anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalardan organik maddenin membranlar üzerinde olumsuz etkisinin olduğu bilinmektedir. Burada elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere atıksu içerisinde bulunan organik maddenin bir kısmı membran üzerinde tutulmuştur ve bu durum iyon değiştirici membranların direncinin artmasına ve sonuç olarak da sistemde daha fazla enerji tüketilmesine neden olmaktadır.

Tablo 4.4 Biyolojik arıtma ve BPMED sistemi sonrası asit ve baz bölmesi KOI ve TOK değerleri.

Numune Yeri	**TOK (mg/L)**	
	Asit	**Baz**
BPMED Çıkış (pH 8)	2,9	1,8
BPMED Çıkış (pH 7)	4,4	1,2
BPMED Çıkış (pH 5)	3,8	1,7
BPMED Çıkış (pH 3)	3,5	0,7

Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu

Biyolojik arıtma sonrasında BPMED prosesi ile arıtılan tekstil atıksuları farklı pH değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu değişim grafiği Şekil 4.22 (a)'da verilmiştir. Ortalama akım yoğunlukları incelendiği zaman pH 8'den pH 3'e kadar sırasıyla ortalama 11.07 mA/cm^2, 7.47 mA/cm^2, 9.08 mA/cm^2, 9,22 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. En yüksek ortalama akım yoğunluğu atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman elde edilmiştir.



Şekil 4.22 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) 1 L atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı.

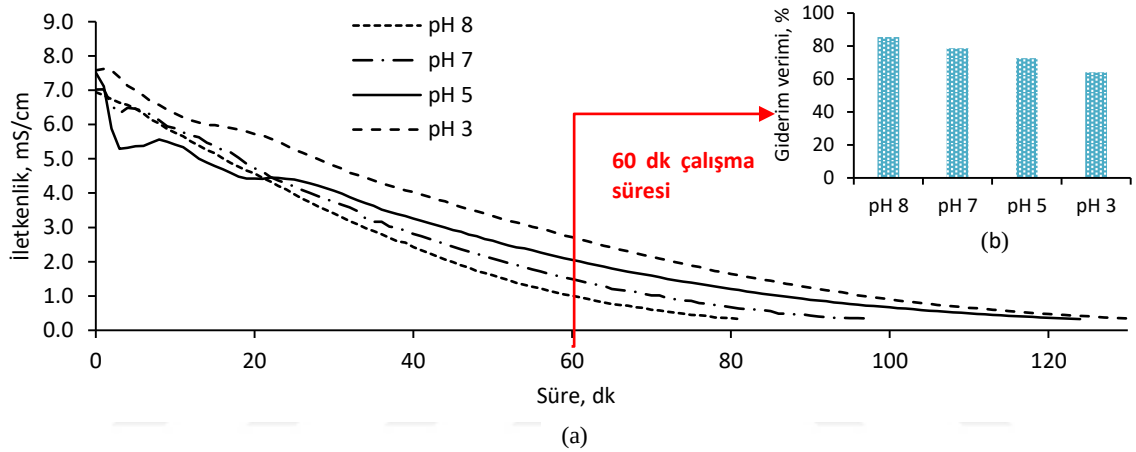
Atıksu iletkenlik değeri azaldıkça artan direnç nedeniyle akım yoğunluğu da zamana bağlı olarak azalmaktadır. Buna bağlı olarak da arıtım süresinin artması ile doğru orantılı olarak tüketilen enerji miktarı artmaktadır. Şekil 4.22 (b)'de verilen grafikte görüldüğü gibi atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman BPMED prosesinde en düşük enerji sarfiyatı meydana gelmiştir. Sonuç olarak atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman daha az enerji harcanarak ve daha kısa sürede arıtım tamamlanmıştır.

4.2.2. Ozon ile Oksidasyon Sonrası BPMED Prosesi İşletimi

Atıksu başlangıç pH değerleri asit ve baz kullanılarak ayarlama yapıldığı için başlangıç iletkenlik değerleri farklılık gösermektedir. Ozonlama sonrasında oluşan yan ürünlerin BPMED prosesini olumsuz yönde etkilediği, BPMED sisteminin daha uzun süre çalışmasına neden olduğu ve aynı süreler göz önüne alındığında iletkenlik giderim verimini düşürdüğü Şekil 4.23 (a) ve (b)'de açıkça görülmektedir. Ozon gazı kuvvetli oksidan olarak büyük organik maddeleri

parçalayarak daha küçük hale getirmektedir ve oluşan daha küçük organik maddeler iyon değiştirici membranların gözeneklerini tıkayarak iyon transferini engellemektedir.

Atıksu farklı başlangıç pH değerlerinde çalışan BPMED sisteminde, pH değerleri düşürüldükçe BPMED çalışma süresinin uzadığı ve aynı sürelerde elde edilen arıtma verimlerinde düşük pH değerine doğru azalma olduğu ortaya çıkmıştır. Bu noktada kullanılan iyon değiştirici membranların düşük pH değerlerinde iyi sonuç vermedikleri görülmüştür. İletkenlik giderim verimi incelendiğinde 60 dk sonunda en yüksek verim %85 olarak pH 8'de elde edilmiştir.



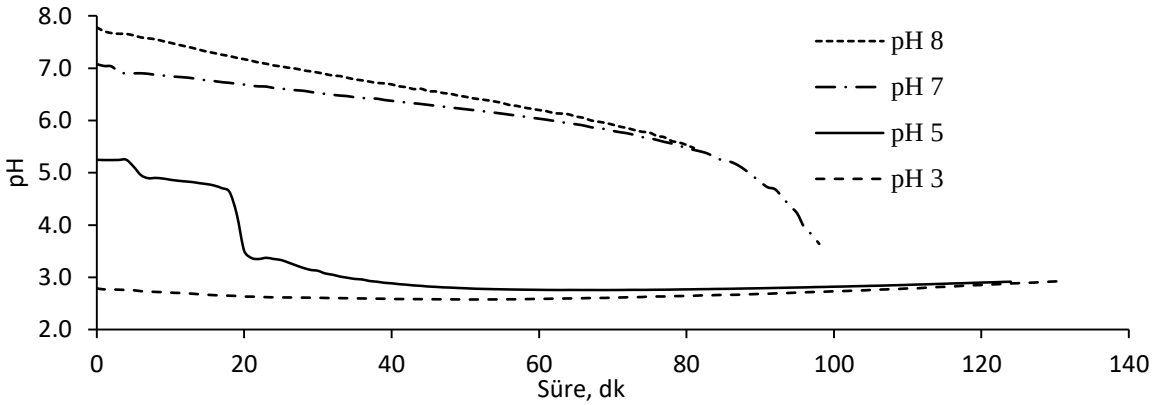
Şekil 4.23 Ozon ile arıtılan tekstil atıksuyunun BPMED prosesi ile arıtılması sırasında zamana bağlı (a) iletkenlik değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen iletkenlik giderim verimi.

BPMED sistemi giriş ve çıkış atıksularında KOI ve TOK konsantrasyonları takip edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları Tablo 4.5'da özetlenmiştir. Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyunda ozon ile oksidasyon prosesi kullanılarak %37 oranında KOI giderimi elde edilirken %15 oranında TOK giderimi gerçekleşmiştir. BPMED prosesinde tekstil atıksuyu TOK değerinin büyük bir kısmının iyon değiştirici membranlar üzerinde tutulduğu ve zamanla organik tıkanmaya yol açtığı görülmektedir.

Tablo 4.5 Ozon ile oksidasyon ve BPMED arıtma sistemi sonrası atıksu KOI ve TOK değerleri.

Numune Yeri	KOI (mg/L)	TOK (mg/L)
Biyolojik Arıtma Çıkış	155	38,5
Ozon çıkış	97,7	32,8
BPMED Çıkış (pH 8)	57,9	19,3
BPMED Çıkış (pH 7)	73,6	23,2
BPMED Çıkış (pH 5)	73,4	22,8
BPMED Çıkış (pH 3)	64,6	11,9

Ozon ile oksidasyon sonrasında BPMED prosesi ile arıtılan tekstil atıksularının farklı başlangıç pH değeleri için oluşturulan zamana bağlı atıksu pH değişim grafiği Şekil 4.24'te verilmiştir. Atıksu başlangıç pH değeri 8 ve 7 olduğu zaman yavaş yavaş azalan atıksu pH değeri 80 dk sonrasında hızlı bir düşüş göstermiştir. Aynı şekilde atıksu başlangıç pH değeri 5 olduğunda 20 dk içerisinde sert düşüş gözlemlenmiştir. Buna karşı pH değeri 3 olduğunda atıksu pH değeri zamana göre çok fazla bir değişim göstermemiştir.



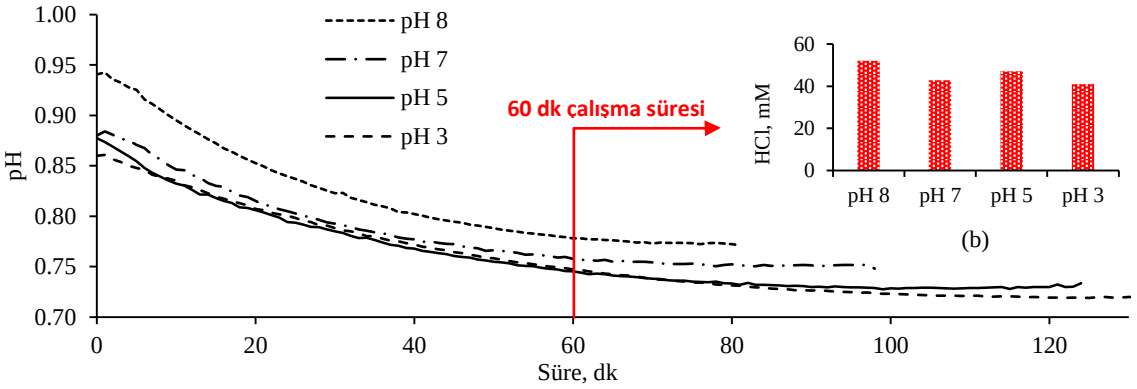
Şekil 4.24 Ozon ile oksidasyon sonrası BPMED prosesi işletimi sırasında atıksu pH değişim grafiği.

Literatürde limit akım yoğunluğunun aşıldığı durumda arıtılan atıksu bölmesinde elektriksel direncin arttığı ve membrane yüzeyinde suyun iyonlarına ayrıştığı, bu durumun akım kullanımını ve solüsyon içerisinde pH değişikliklerine neden olduğu belirtilmektedir (Strathmann, 2010b). Bu durumdan yüksek elektriksel direncin arıtılan su bölmesinde suyun ayrışmasına neden olduğu anlaşılabilir. Aynı şekilde atıksudan iyonlar uzaklaştıkça iletkenlik azaldığı için elektriksel direnç artmakta ve artan elektriksel direnç membrane yüzeyinde suyun ayrışmasına neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar membrane yüzeyinde oluşan polarizasyonu açıkça göstermektedir.

Asit ve Baz Üretimi

Tekstil atıksuyu iletkenlik değişiminin yanı sıra asit ve baz üretim miktarı da önem taşımaktadır. BPMED sistemi 60 dk çalıştığında HCl üretim miktarına baktığımız zaman en yüksek üretim atıksu pH değeri 8 olduğunda elde edilirken en düşük üretim pH 3 olduğunda gerçekleşmiştir (Şekil 4.25). BPMED sistemi asit bölmesi pH değişimi incelendiğinde 60 dk sonrasında üretimin neredeyse durduğu ve tekstil atıksuyundan giderilen iyonların asit ve baz bölmesine geçtiği gözlemlenmektedir. Atıksu giriş iletkenlik değerinin düşük olması üretilen

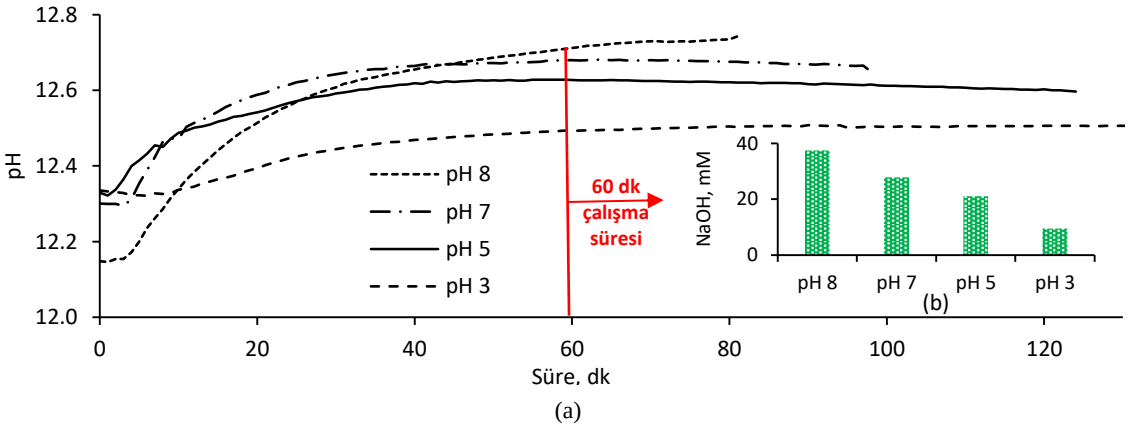
asit ve baz konsantrasyonunu da etkilemektedir. Ayrıca bipolar membranın suyu ayrıştırması için gerekli olan akım miktarı sağlanamadığı için asit ve baz üretimi de çok düşük konsantrasyonlarda kalmaktadır. Bu nokta atıksu iletkenlik değeri yaklaşık olarak 0.8-0.9 mS/cm seviyesine geldiğinde çalışmanın tamamlanması gerekmektedir.



(a)

Şekil 4.25 Ozon ile arıtılan tekstil atıksuyunun BPMED prosesi ile arıtılması sırasında asit bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen HCl üretim miktarı.

Baz bölmesi için Şekil 4.26 (a)'da verilen grafik incelendiğinde de yaklaşık 40 dk sonra pH değişiminin neredeyse durduğunu göstermektedir. Bu durum iletkenlik değişimi ile karşılaştırıldığında daha erken gerçekleşmiştir. Baz bölmesinde gerçekleşen pH değişimi bize aynı zamanda üretilen NaOH miktarı hakkında bilgi vermektedir.



(a)

Şekil 4.26 Ozon ile arıtılan tekstil atıksuyunun BPMED prosesi ile arıtılması sırasında baz bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen NaOH üretim miktarı

Tekstil atıksuyu başlangıç pH değeri azaldıkça üretilen NaOH miktarının da azaldığı görülmektedir (Şekil 4.26 (b)). Tekstil atıksuyu pH değeri 3 olduğu zaman NaOH üretiminin neredeyse olmadığı gözlemlenmiştir. Asit ve baz bölmesinde ölçülen TOK konsantrasyonları Tablo 4.6'da verilmiştir. Asit ve baz solüsyonları içeriğinde bulunan TOK konsantrasyonları incelendiği zaman asit bölmesinde daha yüksek miktarda TOK konsantrasyonu ölçülmüştür. Ayrıca ölçülen TOK değerlerinden organic maddenin bir kısmının membranlar üzerinde tutulduğu anlaşılmaktadır. Atıksu içerisinde bulunan organik madde konsantrasyonunun bir bölümünün anyonik olduğu görülmektedir.

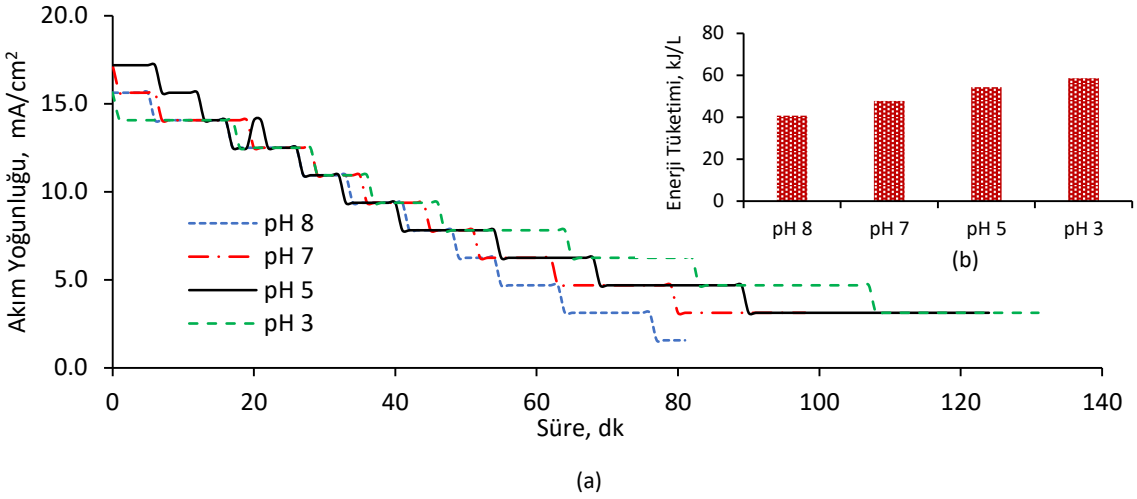
Tablo 4.6 Ozon ile oksidasyon ve BPMED arıtma sistemi sonrası asit ve baz TOK değerleri.

Numune Yeri	**TOK (mg/L)**	
	Asit	**Baz**
BPMED Çıkış (pH 8)	2,9	1,8
BPMED Çıkış (pH 7)	4,4	1,2
BPMED Çıkış (pH 5)	3,8	1,7
BPMED Çıkış (pH 3)	3,5	0,7

Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu

Ozon ile oksidasyon prosesi sonrasında BPMED prosesinde elde edilen, atıksu farklı başlangıç pH değerlerine göre akım yoğunluğu değişimi grafiği Şekil 4.27 (a)'da verilmiştir. Ortalama akım yoğunlukları pH 8'den pH 3'e kadar sırasıyla 8.63 mA/cm^2, 8.38 mA/cm^2, 7.55 mA/cm^2 ve 7.71 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

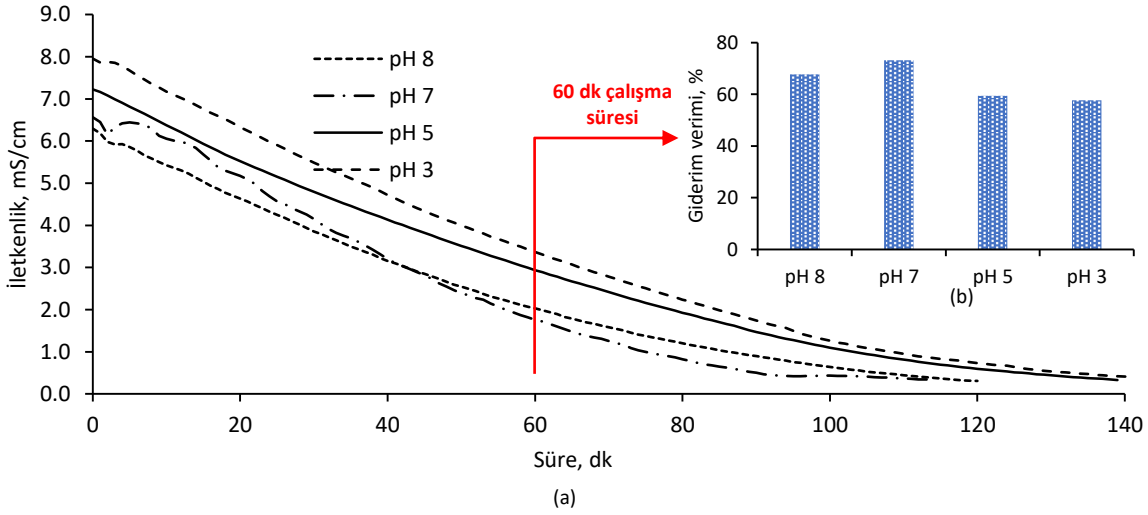
En yüksek akım yoğunluğu başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman elde edilmiştir. Arıtılan 1 L atıksu hacmi için tüketilen enerji miktarı ise Şekil 4.27 (b)'de verilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasında elde edilen değer gibi en düşük enerji sarfiyatı 40.77 kJ/L olarak atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman elde edilmiştir. Bu duruma iki farklı parametrenin sebep olduğu düşünülmektedir. Birinci iyon değiştirici membranların düşük pH değerlerinde düşük performans ile çalışmasıdır. İkincisi ise pH azaldığında sistemde iki bölmede yüksek pH farkından dolayı potansiyel fark da artmaktadır ve artan potansiyel fark sistemin direncini arttırmaktadır. Bu durumda sistem aynı verimi elde edebilmek için daha fazla enerji tüketmek durumunda kalmaktadır. Diğer bir konu ise sınırlayıcı akım yoğunluğu değeri pH 3 olduğunda daha küçük değerlerde elde edilmektedir ve bu durumda sisteme verilen elektrik akımı suyun ayrışmasına neden olarak iyon transferini gerçekleştirmemektedir.



Şekil 4.27 Ozon ile oksidasyon sonrası BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) 1 L atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı.

4.2.3. Kimyasal Renk Giderici ile Çöktürme Sonrası BPMED Prosesi İşletimi

Kimyasal renk giderici Polykuat 3200 ile çöktürme sonrasında BPMED prosesi ile gerçekleştirilen tuzsuzlaştırma işleminde, atıksu giriş pH değerleri değiştirilirek elde edilen iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.28 (a)'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde tüm giriş pH değerlerinde işlemin 120 dk ve üzerinde tamamlandığı görülmektedir. İletkenlik giderim verimlerini karşılaştırmak için, 60. dk iletkenlik giderim verimi değerleri Şekil 4.28 (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.28 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi atıksu (a) iletkenlik değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen iletkenlik giderim verimi.

Elde edilen verilere göre atıksu pH 7 ile bağladığında en yüksek giderimi elde edilirken, atıksu iletkenlik değerini 0.3 mS/cm seviyesine düşürmek için gereken süre, pH 8 ve pH 7 değerleri için neredeyse aynıdır. Ön arıtma olarak kimyasal renk giderici ile çöktürme kullanıldığı zaman BPMED prosesi işletim sürelerinin uzadığı görülmektedir. Bu duruma kullanılan polimer bazlı renk giderici kimyasalın neden olduğu düşünülmektedir. Renk giderici kimyasallar membranların gözeneklerini tıkayarak iyon transferini engellemektedir.

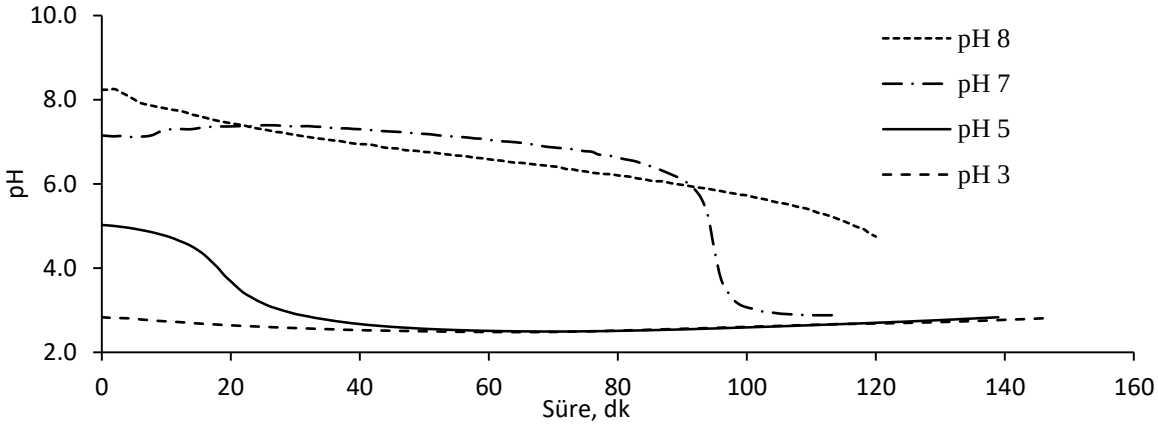
BPMED prosesi giriş ve çıkış atıksu KOI ve TOK değerleri analiz edilerek Tablo 4.7'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde BPMED prosesi sonrasında %25 ile %35 arasında atıksu KOI konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Atıksu TOK konsantrasyonları incelendiğinde ise %13 ile %21 oranları arasında düşüş olduğu görülmektedir. Organik maddenin bir bölümünün iyon değiştirici membranlar üzerinde tutulduğu, bir bölümünün ise asit ve baz bölmesine geçtiği görülmektedir. Atıksu başlangıç pH değeri yüksek olduğu çalışmalarda KOI ve TOK konsantrasyonunun daha düşük olduğu görülmüştür.

Tablo 4.7 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi atıksu KOI ve TOK değerleri

Numune Yeri	KOI (mg/L)	TOK (mg/L)
Biyolojik Arıtma Çıkış	155	38,5
Kimyasal Arıtma Çıkış	143	37,1
BPMED Çıkış (pH 8)	92,5	29,1
BPMED Çıkış (pH 7)	95,3	29,1
BPMED Çıkış (PH 5)	101	30,8
BPMED Çıkış (pH 3)	105	32,2

Tekstil atıksuyu bölmesinde zamana bağlı olarak takip edilen pH değerleri değişimi Şekil 4.29'da grafik halinde verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda görülen ani pH değişimleri bu çalışmada daha uzun süre geçtikten sonra elde edilmiştir. Bu durum atıksu içerisinde bulunan iyonların daha yavaş transfer edildiğini göstermektedir. Bu çalışmada da artan elektriksel direnç ile beraber iyon değiştirici membran yüzeyinde su iyonlarına ayrışmıştır ve atıksuda ani pH değişimlerine neden olmuştur. Atıksu başlangıç pH değeri 8 olarak ayarlandığı zaman BPMED prosesi arıtma sonunda pH 4.75'e kadar düşmüştür. Diğer atıksu başlangıç pH değerlerinde ise atıksu pH değeri 2.75'e kadar düşmüştür. Yapılan çalışmaların kullanılan iyon değiştirici membranların yüksek pH değerlerinde daha yüksek verim ile çalıştığını ortaya koymuştur. Büyük ölçekli sistem tasarımı yapılırken bu durumun göz önüne alınarak çalışma yapılması gerekmektedir. Arıtma süresinin grafikte elde edilen kırılma anından öncesi olarak ayarlanması

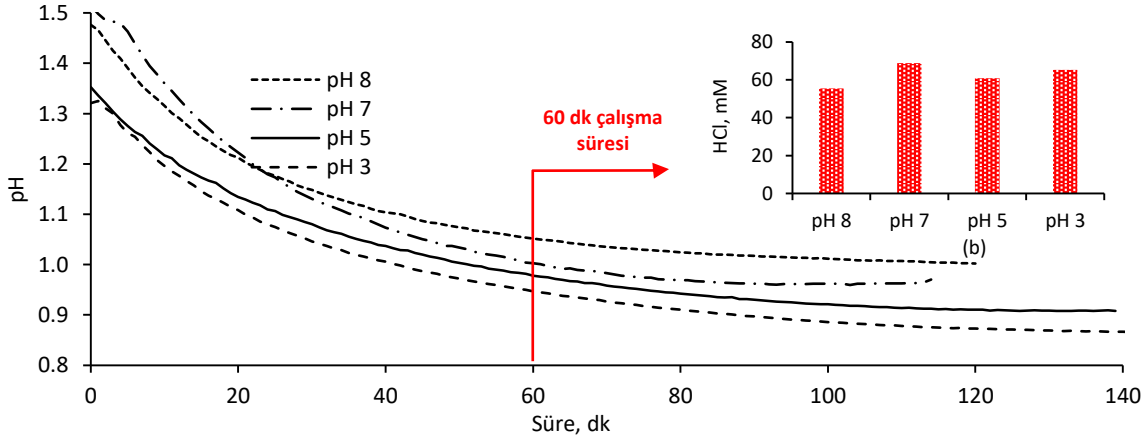
gerekir. Yukarıda belirtilen ani pH değişimlerini engellemek adına atıksu iletkenlik değeri belli bir değerin altına indiğinde sistemin durdurulması gerekir. Azalan atıksu iletkenliği ile beraber artan atıksu direnci suyu iyonlarına ayrışmasına ve ani pH değişimlerine neden olmaktadır.



Şekil 4.29 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi atıksu pH değişimi.

Asit ve Baz Üretimi

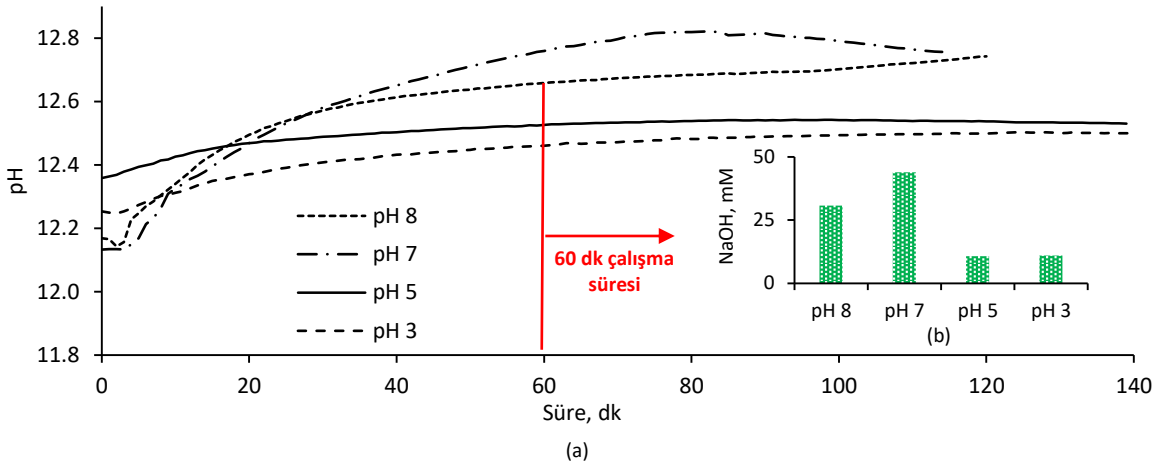
BPMED prosesinde farklı atıksu giriş pH değerlerinde elde edilen asitin zamana bağlı pH değişim grafiği Şekil 4.30 (a)'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ilk 40 dk boyunca asit üretiminin hızlı bir şekilde gerçekleştiğini sonrasında ise asit üretiminin neredeyse durma noktasına geldiğini göstermektedir.



(a)

Şekil 4.30 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi asit bölmesi (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen HCl üretim miktarı

Prosesin ilk 60 dk'lık bölümü incelendiğinde atıksu giriş pH değeri 7 olarak ayarlandığı zaman en yüksek asit konsantrasyonuna ulaşıldığı Şekil 4.30 (b)'de görülmektedir. Diğer taraftan 40 dk sonrasında asit üretim hızının yavaşlamasının sebebi, azalan atıksu iletkenlik değeri ile birlikte direncin artması ve sistemden geçen akım miktarının azalması sonucunda BPM'ın suyu ayrıştırması için gereken akımın sağlanamamasıdır. Bu durumda 40 dk'dan sonra sistemin çalıştırılması daha fazla güç harcanmasına ve maliyetin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ön arıtma olarak kimyasal renk giderici ile çöktürme kullanılması verimin düşmesine sebep olmaktadır. Ön arıtma olarak çöktürme yöntemi kullanıldığında, BPMED prosesi baz bölmesi pH değişimi Şekil 4.31 (a)'da verilmiştir. Elde edilen grafiğe göre baz bölmesi pH değişimi çok yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 4.31 (b)'de verilen baz üretim miktarları incelendiği zaman ise üretilen baz konsantrasyonunun çok düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.31 Kimyasal renk giderici ile çöktürme yöntemi sonrası BPMED prosesi baz bölmesi zamana bağlı (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen NaOH üretim miktarı.

Çöktürmede kullanılan polimer bazlı renk giderici kimyasalın olumsuz etkisi burada da açıkça görülmektedir. Buna rağmen en yüksek baz üretimi 60. dk göz önüne alındığında atıksu giriş pH değeri 7 olarak ayarlandığı zaman elde edilmiştir. Atıksu giriş pH değeri asidik olduğu durumlarda ise baz üretimi oldukça düşük olmuştur. Buradan iyon değiştirici membranların nötr ve nötr'e yakın pH değerlerinde en iyi performans ile çalıştıkları anlaşılmaktadır. Bunun yanında zamanla sistemde artan direnç ile birlikte geçen akım miktarının azalması sonucu BPM'ın suyu ayrıştıramaması üretimin bu kadar düşük olmasının sebebidir

Asit ve baz bölmesinde ölçülen TOK konsantrasyonları Tablo 4.8'de verilmiştir. Asit ve baz bölmesinde TOK konsantrasyonu incelendiği zaman, asit bölmesinde daha yüksek miktarda

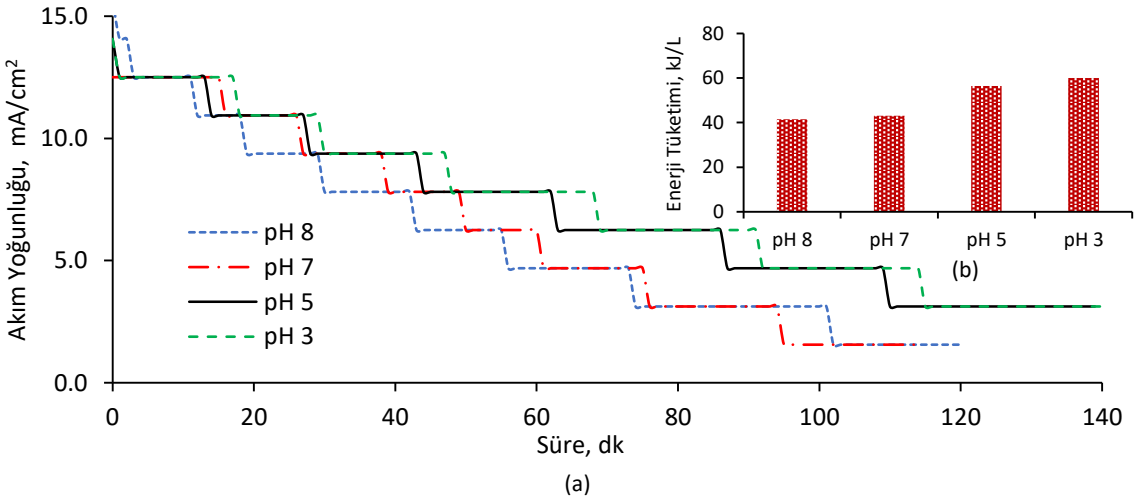
TOK konsantrasyonu ölçülmüştür. Analiz sonuçları atıksu içerisinde bulunan organik maddenin elektriksel olarak yüklü olduğunu burada da göstermektedir ve organik maddenin bir kısmının iyon değiştirici membranlar üzerinde tutulduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.8 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi asit ve baz TOK değerleri.

Numune Yeri	TOK (mg/L)	
	Asit	Baz
BPMED Çıkış (pH 8)	4,7	1,7
BPMED Çıkış (pH 7)	4,0	0,4
BPMED Çıkış (pH 5)	3,5	-
BPMED Çıkış (pH 3)	4,2	-

Enerji Türekimi ve Akım Yoğunluğu

Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrasında teksil atıksularının BPMED prosesi ile arıtılması sırasında elde edilen zamana bağlı akım yoğunlu grafiği farklı atıksu başlangıç pH değerleri için Şekil 4.32 (a)'da verilmiştir.

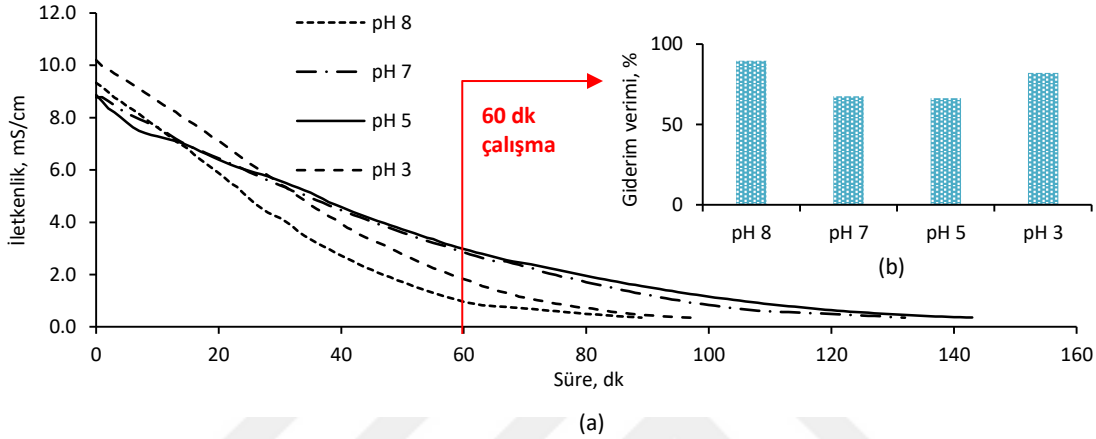


Şekil 4.32 Kimyasal renk giderici ile çöktürme yöntemi sonrası BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) 1 L atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı.

Ortalama akım yoğunlukları pH 8'den pH 3'e kadar sırasıyla 5.95 mA/cm^2, 6.51 mA/cm^2, 7.00 mA/cm^2 ve 7.09 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. BPMED prosesi işletimi sırasında harcanan enerji miktarı ise Şekil 4.32 (b)'de verilmiştir. Buna göre en düşük enerji sarfiyatı atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman elde edilmiştir. Diğer proseslerde açıklanan nedenlerden dolayı atıksu pH değeri azaldığında tüketilen enerji miktarında artış meydana gelmektedir.

4.2.4. Anyonik İyon Değiştirici Reçine Sonrası BPMED Prosesi İşletimi

Tekstil atıksuları anyonik iyon değiştirici reçine ile renk giderim işlemine tabi tutulduktan sonra BPMED prosesi kullanılarak tuz giderimi amacıyla arıtılmıştır. BPMED prosesi iyon giderim verimini incelemek amacıyla çalışma süresinde takip edilen atıksu iletkenlik değeri Şekil 4.33 (a)'da grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.33 İyon değiştirici reçine prosesi sonrası BPMED prosesi atıksu farklı başlangıç pH değerlerinde (a) iletkenlik değerleri ve (b) 60 dk çalışma süresinde iletkenlik giderim verimi.

Atıksu başlangıç iletkenlik değerleri pH ayarlaması yapıldığı için farklı olduğundan dolayı verim karşılaştırılması yapabilmek amacıyla sistemin 60 dakika sonunda elde ettiği giderim verimleri hesaplanarak Şekil 4.33 (b)'de verilmiştir.

Şekil 4.33 incelendiği zaman en yüksek giderim verimi (% 89) atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu çalışmada elde edildiği görülmektedir. Aynı şekilde atıksu başlangıç pH değeri 8 olduğu çalışmada iyon transfer hızı en fazladır ve desalinasyon işlemi daha kısa sürede tamamlanmaktadır. İyon değiştirici reçine ile yapılan ön arıtma sonrasında iyon değiştirici membranların tıkanmasına neden olan kirleticiler giderildiği için BPMED prosesi daha hızlı ve etkili çalışmıştır. Atıksu ilk pH değeri 3 olduğu zaman yüksek giderim verimi elde edildiği gözlemlense de iletkenlik değerinin 0.3 mS/cm seviyesine gelmesi için geçen süre düşük pH değerinde daha fazladır.

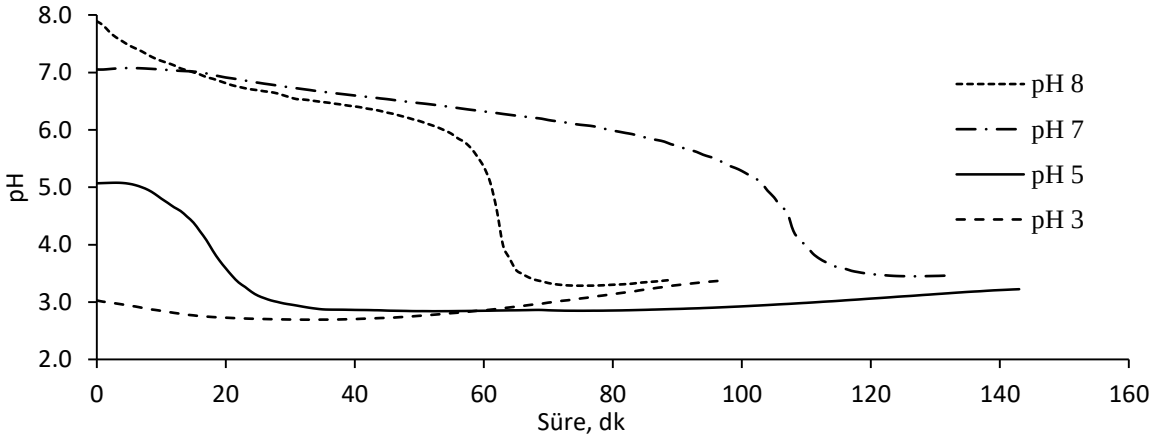
İyon değiştirici reçine ile renk giderimi sonrasında BPMED prosesi ile arıtılan tekstil atıksularının farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen KOI ve TOK konsantrasyonları Tablo 4.9'da verilmiştir. BPMED prosesinde KOI değerlerinde %25-45 oranlarında bir azalma

gözlenirken, TOK konsantrasyonunda %35-45 oranlarında azalma olmuştur. Meydana gelen bu azalmalar organik maddenin asit-baz bölmelerine taşınması ve bir kısmının da iyon değiştirici membranlar üzerinde tutulmasından kaynaklanmaktadır. Atıksu içerisinde bulunan organik madde iyon değiştirici membranların tıkanmasına neden olarak membranların elektriksel direncini arttırmaktadır (Lindstrand vd., 2000) ve sonuç olarak da sistemde harcanan enerji miktarını arttırmaktadır. Atıksuda bulunan Cl^- iyonları ile yarış halinde olan yüklü organik parçacıklar Cl^- iyonlarının tükenmesinden sonra hızlı bir şekilde diğer bölmelere transfer edilmektedir (Ghyselbrecht vd., 2014).

Tablo 4.9 İyon değiştirici reçine ve BPMED arıtma sistemi sonrası tekstil atıksuyu farklı başlangıç pH değerlerine göre KOI ve TOK konsantrasyonları

Numune Yeri	KOI (mg/L)	TOK (mg/L)
Biyolojik Arıtma Çıkış	155	38,5
İyon Değiştirici Reçine Çıkış	95	30,7
BPMED Çıkış (pH 8)	52	17,2
BPMED Çıkış (pH 7)	68	21,1
BPMED Çıkış (pH 5)	68	20,2
BPMED Çıkış (pH 3)	59	18,9

BPMED sistemi sırasında atıksu pH değişimi takip edilmiştir ve zamana bağlı atıksu pH değişimleri Şekil 4.34'te verilmiştir ve ani atıksu pH değişimleri bu çalışmada da görülmüştür.



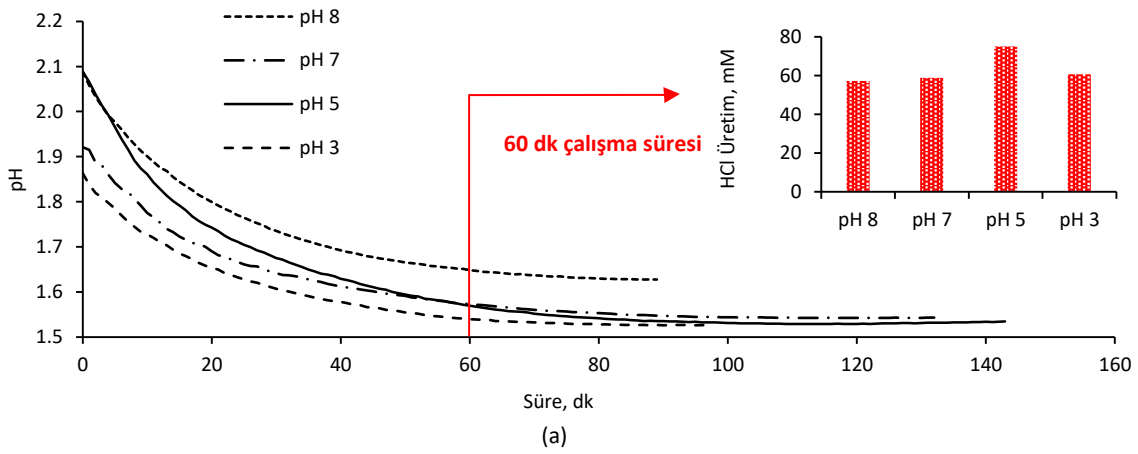
Şekil 4.34 İyon değiştirici reçine ile renk giderimi sonrası BPMED prosesi atıksu pH değişimi.

Atıksu pH değişimleri aynı eğilimi gösterirken başlangıç atıksu pH değeri arttıkça pH değişimi için geçen zaman da artmaktadır. Ayrıca bu durum atıksu iletkenlik değeri ile ilişkili olduğu

görülmektedir. Atıksu elektriksel direnci azalan iletkenlik nedeniyle arttığı için suyun iyonlarına ayrışmasına ve pH değişimlerine neden olmaktadır.

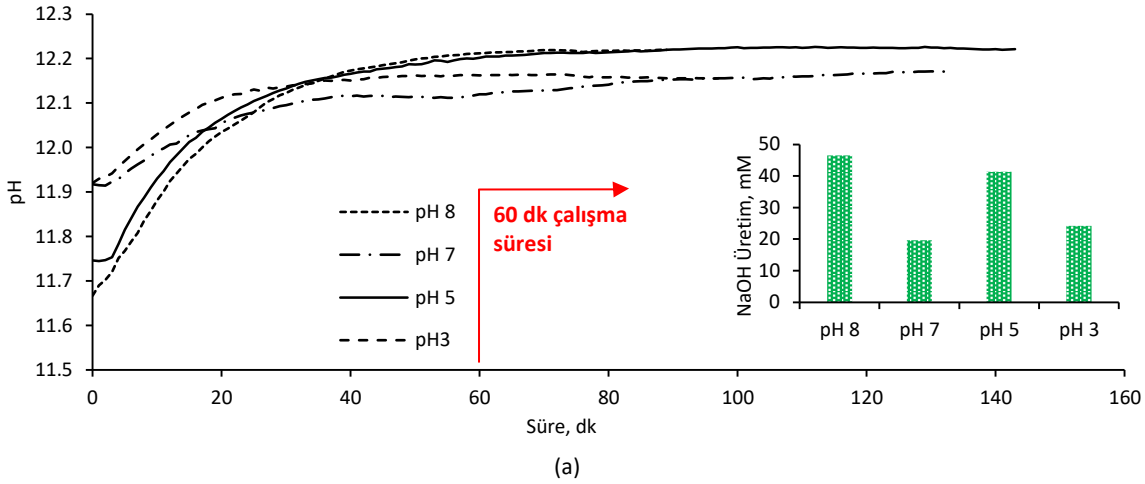
Asit ve Baz Üretimi

BPMED prosesi anyonik iyon değiştirme reçineleri ön arıtma prosesi olarak kullanıldığı zaman ulaşılan en yüksek asit konsantrasyonu 75 mM olarak atıksu ilk başlangıç pH değeri 5 olduğunda elde edilmiştir (Şekil 4.35 (a) ve (b)). İyon değiştirici reçine prosesinin ön arıtma olarak kullanılmasının diğer bir avantajı ise eksi yüklü diğer iyonları sudan uzaklaştırarak sadece Cl^- iyonlarının kalmasını sağlamaktadır. Bu sayede oluşan asit kirlilikten uzak üretilmektedir.



Şekil 4.35 BPMED prosesi asit bölmesi (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen asit üretim miktarı.

BPMED sisteminde ulaşılan en yüksek baz konsantrasyonu 46.5 mM olarak atıksu ilk başlangıç pH değeri 8 olduğu zaman elde edilmiştir. Atıksu başlangıç pH değeri azaldıkça üretilen baz konsantrasyonunda da azalma gözlemlenmiştir. Şekil 4.36 (a) ve (b)'de verilen değerler incelendiği zaman baz üretiminin yaklaşık 30 dk sonunda durduğu görülmektedir. Burada en büyük sebep artan dirençten dolayı bipolar membranın suyu ayrıştıracak potansiyel akım yoğunluğuna ulaşamamasıdır. Baz bölmesi pH değişiminden de açıkça görüldüğü üzere 30 dk sonrasında sistemden geçen akım asit ve baz üretmek için değil sadece atıksu içerisinde bulunan iyonların asit ve baz bölmelerine taşınması için kullanılmıştır. Bu dakikadan sonra atıksu içerisinde iletkenlik değerinin azaldığı görülürken asit ve baz konsantrasyonunda bir değişim olmamıştır. Bu duruma aynı zamanda kullanılan bipolar membranın da etkisi bulunmaktadır.

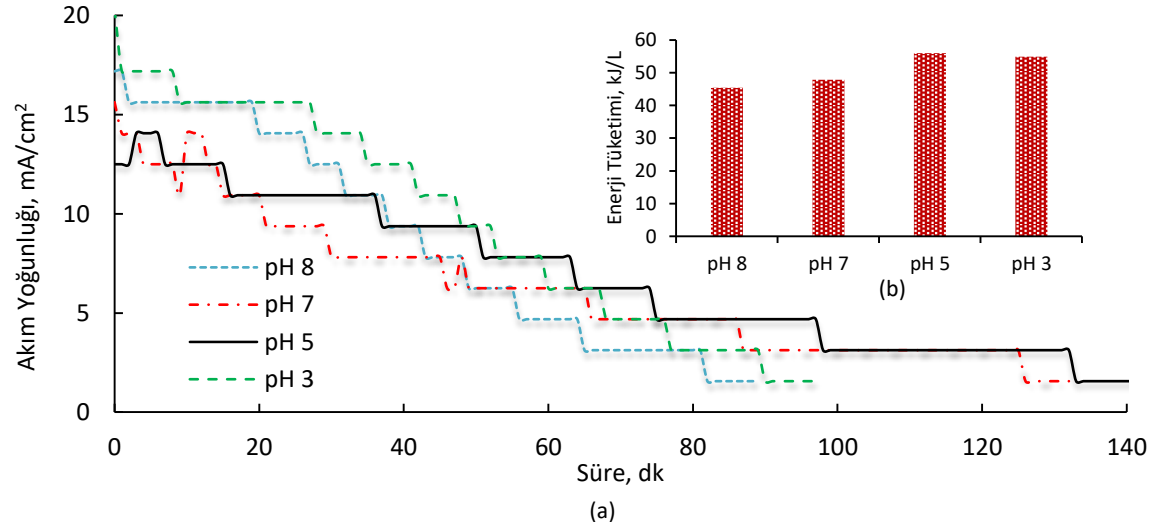


(a)

Şekil 4.36 BPMED prosesi baz bölmesi (a) pH değişimi ve (b) 60 dk çalışma süresinde elde edilen baz üretim miktarı

Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu

BPMED prosesi işletimi süresinde sistemden geçen akım kayıt edilmiştir ve akım yoğunluğu hesaplanarak Şekil 4.37 (a)'da verilmiştir. BPMED prosesinde sabit 15 V potansiyel fark uygulanarak elde edilen sonuçlara göre en yüksek akım yoğunluğu başlangıç iletkenlik değeri en yüksek olan pH 3'te elde edilmiştir. Diğer ön arıtma prosesleri sonrasında yapılan BPMED prosesi çalışmalarında olduğu gibi yaklaşık 40 dk sonrasında sistemde iyon transferi yavaşlamakta ve durma noktasına gelmektedir.



(b)

(a)

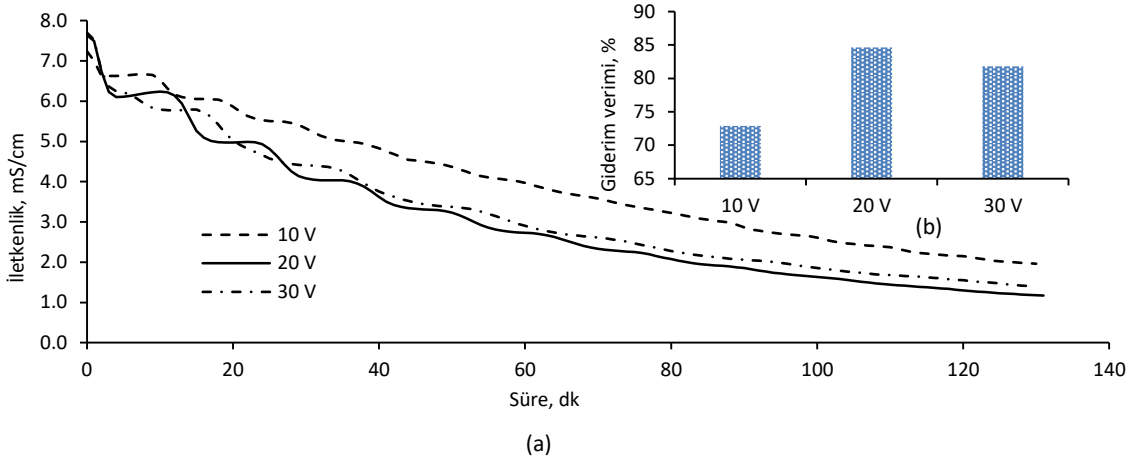
Şekil 4.37 İyon değiştirici reçine ile arıtım sonrasında BPMED prosesi ile farklı atıksu başlangıç pH değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu grafiği.

Bu durum daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi zamanla atıksu iletkenlik değerinin azalması ile birlikte sistemden geçen akım miktarının da azalmasından kaynaklanmaktadır. Ortalama akım yoğunlukları pH 8'den pH 3'e kadar sırasıyla 8,75 mA/cm^2, 6,25 mA/cm^2, 6,75 mA/cm^2 ve 9,72 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır Farklı atıksu giriş pH değerleri karşılaştırıldığında genel olarak tüm çalışmalarda yaklaşık 40 dk sonra akım yoğunluğu 8 mA/cm^2 değerinin altına düşmektedir. Bu durumda transfer edilen iyon miktarıda gittikçe azalmaktadır ve sisteme harcanan güç artarak enerji sarfiyatının artmasına ve işletme maliyetinin yükselmesine neden olmaktadır (Şekil 4.37 (b)).

4.2.5. Uygulanan Potansiyel Farkın BPMED Prosesi Üzerine Etkisi

Hidrodec 5D renk giderici kimyasal kullanılarak, rengi giderilen tekstil atıksuları uygulanan potansiyel farkın etkisini görmek amacıyla üç farklı voltaj kullanılarak BPMED prosesi ile tuzsuzlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Polykuat 3200 renk giderici kimyasal ile elde edilen olumsuz sonuçlardan sonra farklı bir kimyasal renk giderici kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır ve uygulanan potansiyel farkın BPMED prosesi üzerine olası etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda 10, 20 ve 30 V sabit voltaj uygulanarak gerçekleştirilen BPMED prosesi işletimi sırasında elde edilen sonuçlar sırayla aşağıda verilmiştir.

Renk giderici kimyasal ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışması sonuçlarına göre biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuları 400 mg/L Hidrodec 5D kullanılarak arıtılmıştır. Elde edilen çıkış suyu ise iyon değiştirici reçine kullanılarak sertliği giderildikten sonra sabit 10, 20 ve 30V voltaj uygulanarak BPMED sisteminde arıtım gerçekleştirilmiştir. Giriş atıksuyu pH değerinde herhangi bir ayarlama yapılmadan, atıksuyun kendi pH değeri olan 8.3 seviyesinde BPMED sistemi başlatılarak 130 dk boyunca çalıştırılmış fakat iletkenlik değeri 1,96 mS/cm'e kadar düşürülebilmiştir (Şekil 4.38 (a)) ve iletkenlik giderim verimi %73 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.38 (b)). Giderim veriminin düşük olmasının sebebi olarak renk giderici kimyasalın yapısından dolayı membranların tıkaması gösterilebilir. Polimer yapıdaki renk giderici kimyasal membranların gözeneklerini tıkayarak iyon geçişini engellediği düşünülmektedir. Ayrıca atıksu içerisinde bakiye kalan renk giderici kimyasal atıksu iletkenlik değerini de yüksek seviyelerde tutmaktadır. Yaklaşık olarak 60 dk sonrasında tekstil atıksuyu iletkenlik değerinin azalmasının yavaşladığı görülmektedir. Bu durumun diğer bir sebebi ise azalan iletkenlik değeri ile beraber sistemden geçen akım miktarının da azalmasıdır.



(a)

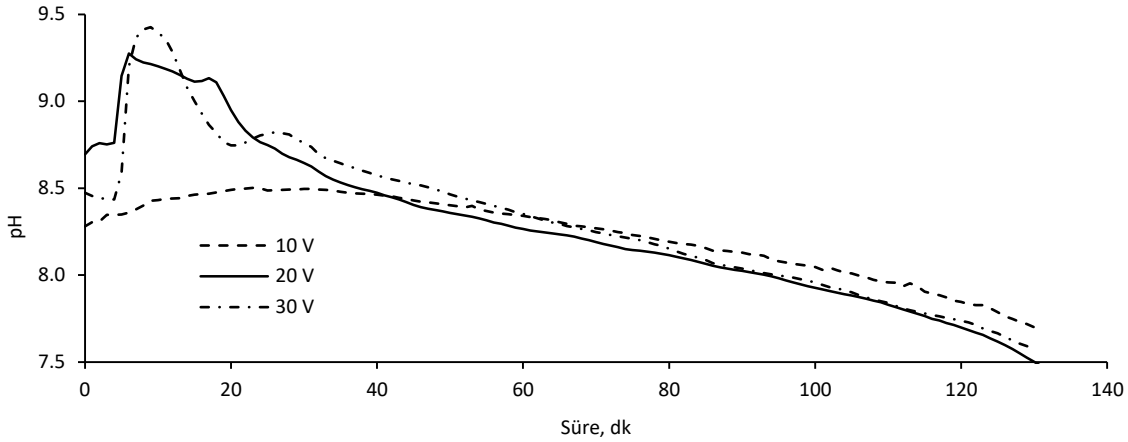
Şekil 4.38 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması iletkenlik değişimi üzerine etkisi

Sabit 20 V uygulanarak ve 130 dk boyunca çalıştırılan BPMED sistemi ile TAS iletkenlik değeri 1,17 mS/cm'e kadar düşürülmüştür (Şekil 4.38 (a)). 10 V ile yürütülen çalışmaya göre iletkenlik değerinde daha fazla giderim elde edilse de iletkenlik giderim verimi (%85) düşük kalmıştır (Şekil 4.38 (b)). Asit ve baz bölmelerinde gerçekleşen iletkenlik artışı ise BPMED sisteminin doğru bir şekilde çalıştığını göstermektedir. Sabit 30 V uygulandığı zaman sisteme uygulanan voltaj değerinin arttırılmasına rağmen 20 V ile gerçekleştirilen çalışmaya göre iletkenlik giderim veriminde (%82) az miktarda da olsa düşüş meydana gelmiştir (Şekil 4.38 (b)). 130 dk sonunda iletkenlik değeri 1,40 mS/cm'e kadar düşürülmüştür (Şekil 4.38 (a)). Voltajın artmasından dolayı bipolar membran yüzeyinde oluşan polarizasyondan dolayı verimin düştüğü düşünülmektedir. Kullanılan renk giderici kimyasalın arıtım verimi üzerine negatif etkisi açık şekilde bu çalışmada da gözlenmiştir.

Önceki çalışmalarda tekstil atıksuyu pH değerinde sürekli olarak azalma izlenmekteydi fakat bu çalışma sırasında tekstil atıksuyu pH değeri ilk önce artış göstermiş ve yaklaşık 30 dk sonunda azalmaya başlamıştır (Şekil 4.39). Bu durum limit akım yoğunluğunun aşılması nedeniyle, iyon değiştirici membranlar üzerinde meydana gelen polarizasyon sonucunda suyun OH^- ve H^+ olarak iyonlarına ayrışması olarak açıklanabilir. Asit ve baz bölmelerinde ise beklenildiği gibi pH değişimleri gerçekleşmiştir fakat diğer çalışmalara göre bu değişimin daha yavaş gerçekleştiği gözlemlenmektedir.

Sabit 20 V uygulanan BPMED sistemi çalışma süresince tekstil atıksuyu bölmesin ilk 5 dk süresince pH değerinin arttığı ve geri kalan zaman boyunca pH değerinin sürekli azaldığı

gözlemlenmiştir. Bu duruma neden olarak yüksek akım yoğunluğu nedeniyle membran yüzeyinde meydana polarizasyon sebebiyle suyun ayrışması gösterilebilir.



Şekil 4.39 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması pH değişimi üzerine etkisi

Sabit 20 V uygulanan BPMED sistemi çalışma süresince tekstil atıksuyu bölmesin ilk 5 dk süresince pH değerinin arttığı ve geri kalan zaman boyunca pH değerinin sürekli azaldığı gözlemlenmiştir. Bu duruma neden olarak yüksek akım yoğunluğu nedeniyle membran yüzeyinde meydana polarizasyon sebebiyle suyun ayrışması gösterilebilir.

Ayrıca renk giderme işleminde kullanılan Hidrodec 5D kimyasalının iyon değişimi üzerindeki negatif etkisi de burada da açıkça görülmektedir. Bu kimyasalın atıksu ile reaksiyona girmeyen bölümü membranlar üzerinde birikerek iyon transferini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Sabit 30 V potansiyel fark uygulandığı zaman BPMED sistemi tekstil atıksuyu pH değişimi incelendiğinde atıksu bölmesinde ilk 10 dk sonunda pH değerinde artış olduğu ve bu değerin ilerleyen zamanlarda giderek azaldığı görülmektedir. 130 dk sonunda TAS bölmesinde pH 7,6 değerine kadar düşmüştür.

Tekstil atıksuyu içeriğinde bulunan rengin membran yüzeyinde biriktiği gözlemlenmiştir. BPMED sistemi girişinde renk değeri 8 PtCo olarak ölçülürken çıkış suyunda bu değer 6 PtCo değerine kadar düşürülmüştür. BPMED sisteminde membranların yüzeyinde birikmeden dolayı %25 oranında renk değerinde azalma olmuştur. Sabit 10 V ile çalıştırılan BPMED sistemi giriş ve çıkış suyu analiz sonuçları Tablo 4.10'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BPMED sistemi ile tuzsuzlaştırma işleminin başarılı olduğu fakat renk giderici kimyasal kullanımından dolayı verimin düşük olduğu gözlemlenmektedir.

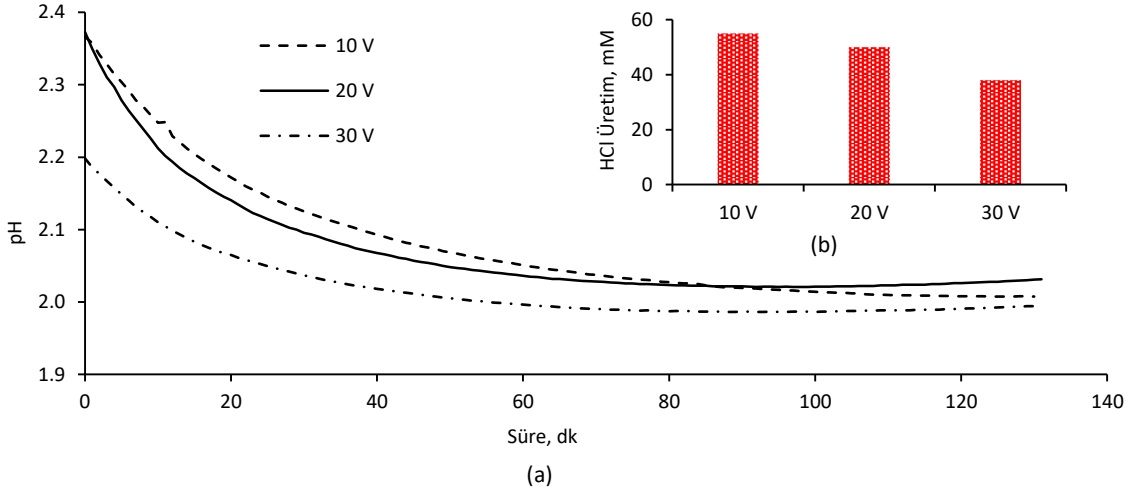
Klorür giderim verimi yaklaşık olarak %78 civarındadır. Aynı zamanda %35 oranında TOK değerinde giderim elde edildiği görülmektedir. Alkalinite değerinin %86 oranında azaldığı görülmektedir. Bu da H^+ konsantrasyonunun atıksu bölmesinde biriktiğini ve alkalineyi azalttığını göstermektedir.

Tablo 4.10 Hidrodec 5D ile renk giderimi sonrası BPMED çalışması atıksu analiz değerleri.

Parametre	**BPMED Giriş**	**BPMED Çıkış**
TOK (mg/L)	45,31	29,2
İletkenlik (mS/cm)	7,24	1,96
pH	8,28	7,70
Renk (PtCo)	8	6
Sertlik (mg $CaCO_3$/L)	<5	<5
Alkalinite (mg $CaCO_3$/L)	950	132
Klorür (mg/L)	2350	520

Asit ve Baz Üretimi

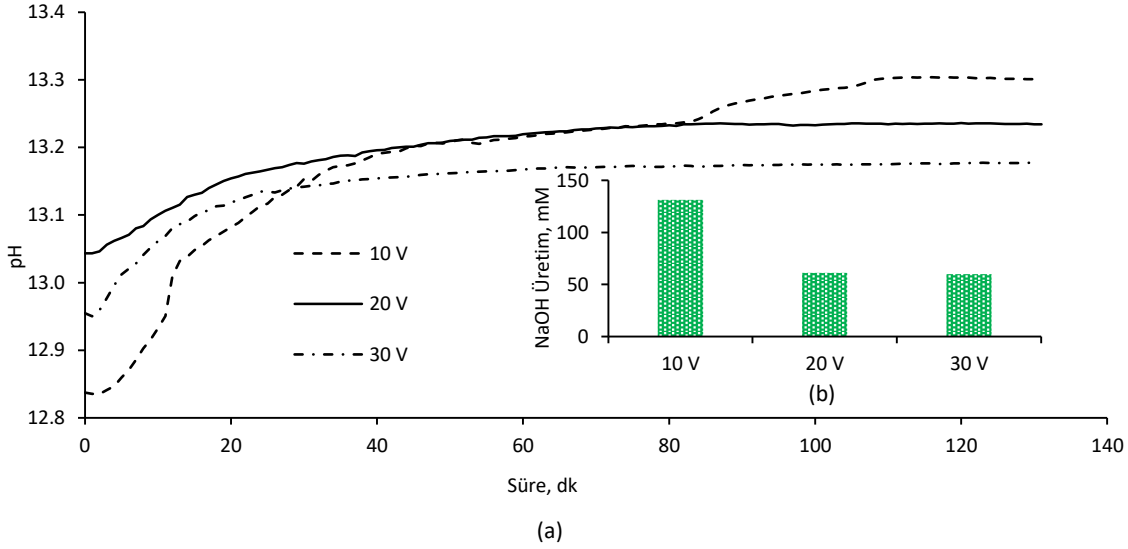
Asit bölmelerinde Şekil 4.40 (a) incelendiği zaman yaklaşık 50 dk sonunda pH değişimi yavaşlayarak 60 dk sonunda ise asit üretimi durma noktasına gelmektedir. Ayrıca asit üretiminin bu kadar düşük olmasının sebebi olarak kullanılan kimyasal renk gidericinin membran yüzeyinde ve atıksu içerisinde elektriksel direnci arttırdığı için bipolar membranın suyu ayrıştırması için yeterli akım değerine ulaşamadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.40 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması (a) asit bölmesi pH değişimi üzerine etkisi (b) asit üretim miktarı.

Sistem üzerinden geçen akım sadece atıksu içerisinde bulunan iyonların transferini sağlamaktadır ve bu transfer de çok yavaş gerçekleştiği için proses süresi uzamaktadır. Üretilen asit konsantrasyonları Şekil 4.40 (b)'de incelendiği zaman en fazla üretimin sisteme 10 V uygulandığı zaman ulaşıldığı görülmektedir.

Baz bölmesinde ise 60 dk sonunda pH değeri 13.2 olarak ölçülürken bu değer 130 dk sonunda sadece 13.3 seviyesine ulaşmıştır (Şekil 4.41 (a)). BPMED prosesinde baz üretimi göz önüne alındığında 60 dk sonrasında sadece atıksu içerisinde bulunan iyonların transfer edilmesi için enerji harcandığı sistemden geçen akımın suyun ayrışması için yeterli olmadığı anlaşılmaktadır.



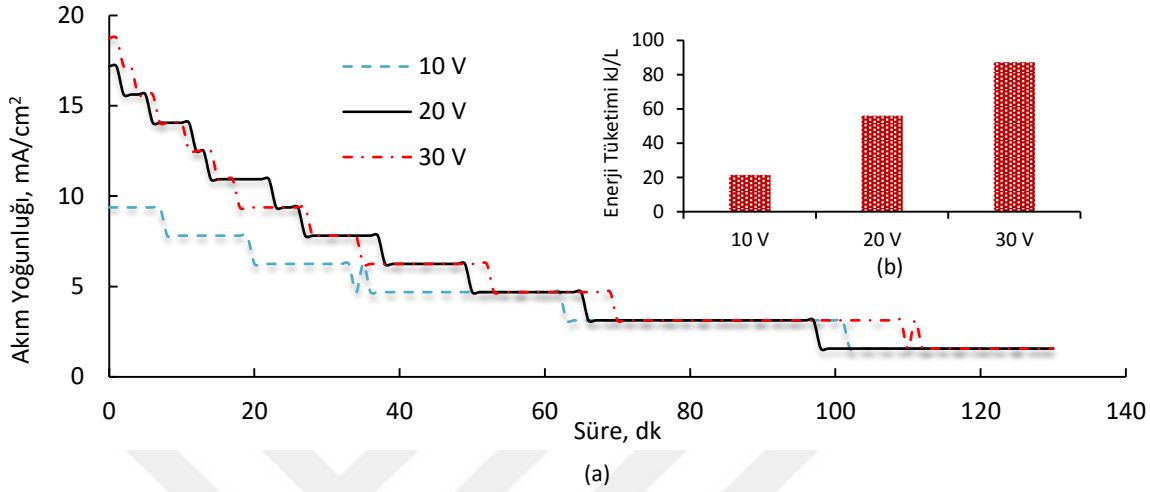
Şekil 4.41 Uygulanan potansiyel farkların BPMED çalışması (a) baz bölmesi pH değişimi üzerine etkisi (b) baz üretim miktarı.

Uygulanan potansiyel farklar karşılaştırıldığında en yüksek baz üretimine sisteme 10 V uygulandığı zaman ulaşılmıştır (Şekil 4.41 (b)). Sisteme uygulanan voltaj değeri arttığı zaman baz üretim miktarı azalmaktadır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi yaklaşık 40 dk sonrasında sistemde asit ve baz üretimi neredeyse durma noktasına gelmiştir.

Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu

Şekil 4.42 (a)'da verilen akım yoğunluğu değişim grafiği incelendiği zaman yaklaşık 40 dk sonunda tüm çalışmalarda akım yoğunluğunun 5 mA/cm^2 seviyesinin altına düşmüştür. Bu seviyeden sonra BPM üzerinden suyu ayrıştırmak için yeterli akım geçmemektedir ve böylece asit-baz üretimi durma noktasına gelmektedir. Sistemde 1L atıksuyun arıtılması için harcanan

enerji miktarı incelendiğinde ise en düşük enerji sarfiyatı sisteme 10 V potansiyel fark uygulandığı zaman meydana gelmiştir (Şekil 4.42 (b)). Bu durum BPMED sisteminde yüksek voltajın sistem verimini arttırmadığını göstermektedir.



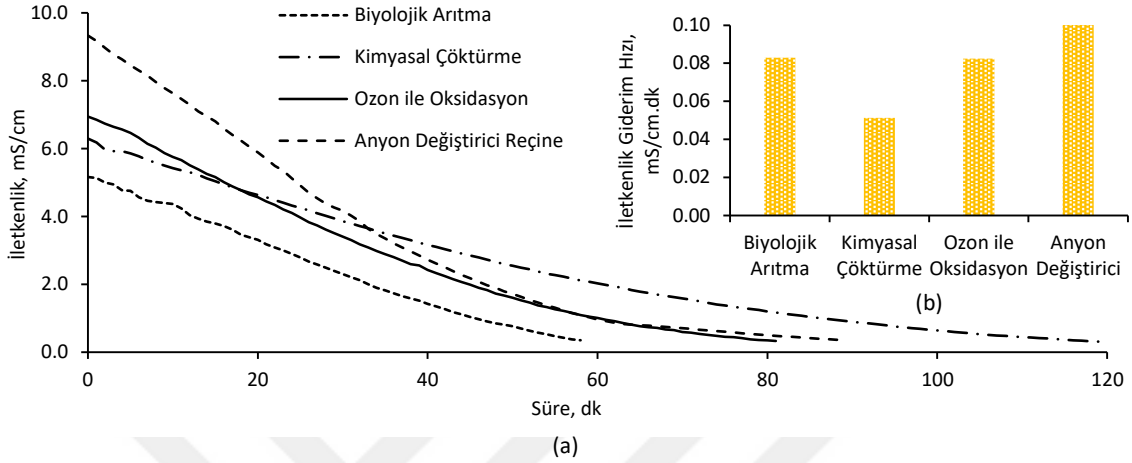
Şekil 4.42 BPMED çalışması farklı voltajlarda (a) akım yoğunluğu değişimi (b) enerji sarfiyatı.

4.3.ÖN ARITMA PROSESLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Yapılan çalışmalar sonucunda, BPMED prosesi öncesinde tekstil atıksularına uygulanabilecek en uygun arıtma yöntemini belirlemek amacıyla ön arıtma sonrası çalıştırılan BPMED prosesi sonuçları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar atıksu ilk pH değeri 8 olarak ayarlandığı zaman BPMED prosesinde en iyi sonuçlara ulaşıldığını göstermektedir. Bu sebeple ön arıtma yöntemlerini karşılaştırmak amacıyla sadece atıksu ilk pH değeri 8 olarak ayarlandığı zaman elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

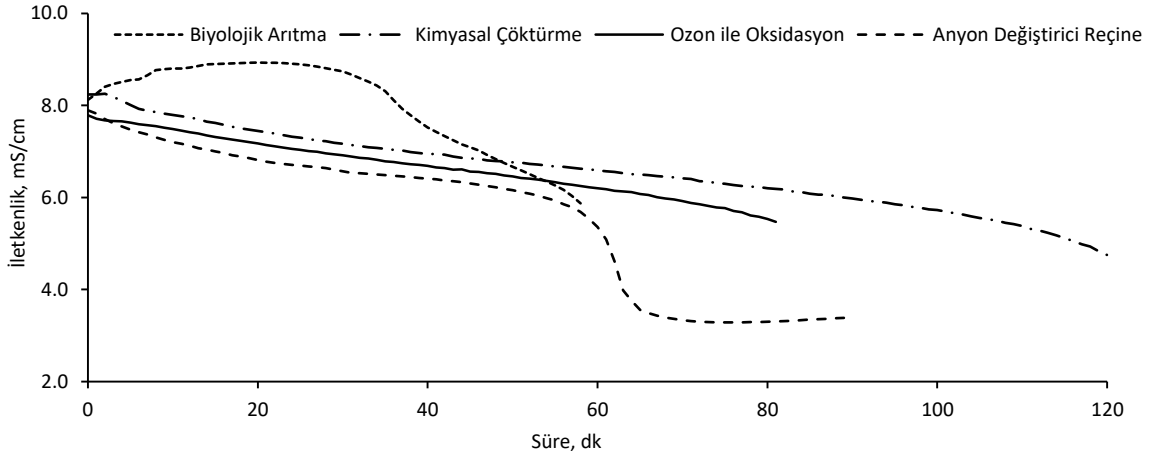
Atıksu ön arıtma proseslerinden sonra BPMED arıtılan tekstil atıksularının iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.43 (a)'da verilmiştir. Ön arıtma yönteminde kullanılan kimyasallar nedeniyle ön arıtma sonrası atıksu iletkenlik değerleri değişiklik göstermektedir. Verilen grafiğe göre sadece biyolojik arıtma uygulandıktan sonra yürütülen BPMED prosesi çalışmasında en kısa sürede arıtım tamamlanmıştır fakat bunda atıksu başlangıç iletkenlik değerinin düşük olmasının da etkisi vardır. Bu sebeple karşılaştırmanın doğru olması açısından iletkenlik giderim hızları hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 4.43 (b)'de verilmiştir. Buna en yüksek iletkenlik giderim hızı 0.1mS/cm.dk olarak anyonik iyon değiştirici prosesinden sonra yürütülen BPMED prosesinde hesaplanmıştır. Ön arıtma yöntemleri arasında en iyi sonucun anyon değiştirici proses ile elde edildiği görünmektedir. Ayrıca BPMED prosesinin atıksu pH değeri yüksek olduğu durumda

daha iyi çalıştığı sonucuna ulaşılmıştı. Anyonik iyon değiştirici prosesinde suyu OH^- iyonları verildiği için atıksu pH değeri artmaktadır bu da ayrıca ön arıtma prosesinin diğer önemli bir avantajıdır.



Şekil 4.43 Tekstil atıksuyu ön arıtma yöntemlerinin BPMED prosesine etkilerinin karşılaştırılması (a) atıksu iletkenlik değişim grafiği, (b) iletkenlik giderim hızı.

Ön arıtma yöntemleri sonrası uygulanan BPMED prosesinde atıksu pH değişim grafiği Şekil 4.44'te verilmiştir. Verilen grafik incelendiği zaman biyolojik arıtma sonrasında atıksu pH değeri ilk olarak artış gösterirken daha sonra azalmıştır.



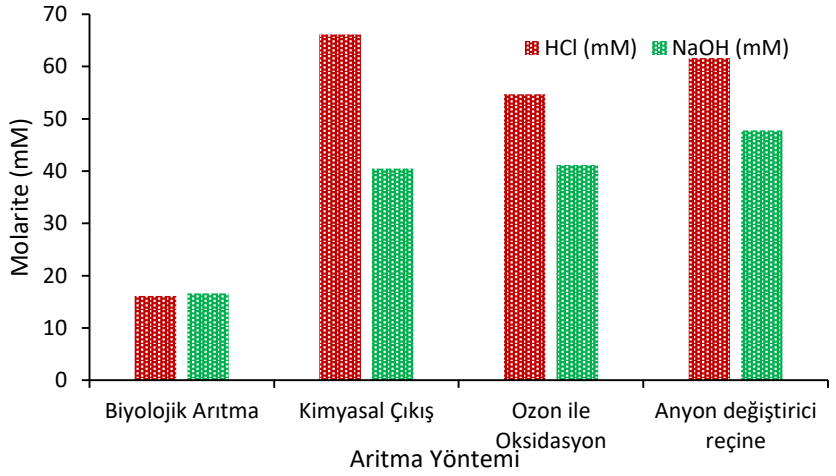
Şekil 4.44 Tekstil atıksuyu ön arıtma yöntemleri sonrası BPMED prosesi atıksu iletkenlik değişimi

Proses başlangıcında atıksu pH değerinin artmasının sebebi olarak, sistem akım yoğunluğunun limit akım yoğunluğu değerinden yüksek olması nedeniyle suyun OH^- ve H^+ olarak iyonlarına ayrışarak atıksu pH değerini değiştirmesi olduğu düşünülmektedir. Diğer arıtma yöntemlerinde ise yavaş bir azalma görülürken 60 dk sonrasında anyon değiştirici reçine ile arıtılan atıksu pH

değerinde ani bir düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuç 60 dk sonrasında anyon değiştirici reçine ile arıtılan atıksu direnç değerinin artarak suyun iyonlarına ayrışmasına ve daha sonrasında atıksu pH değerinin ani değişimine neden olmuştur.

Asit ve Baz Üretimi

Farklı ön arıtma yöntemleri ile arıtılan tekstil atıksularının BPMED prosesi ile arıtılması sırasında üretilen asit ve baz solüsyonlarının molarite değerleri Şekil 4.45'te verilen grafikte özetlenmiştir. Asit ve baz solüsyonlarında en yüksek molarite değerine kimyasal renk giderici yöntemi ile çöktürme ve anyonik iyon değiştirici reçine yöntemi kullanıldığı zaman ulaşılmıştır. Sonrasında ise ozon ile oksidasyon prosesinde en yüksek konsantrasyon elde edilmiştir.



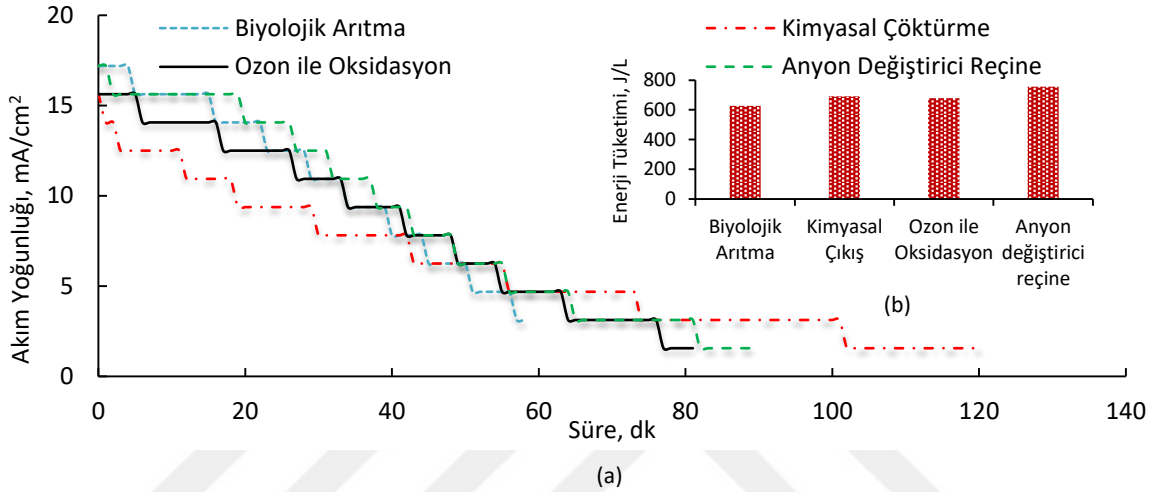
Şekil 4.45 Ön arıtma prosesleri sonrasında çalıştırılan BMED prosesinde üretilen asit ve baz solüsyonları molarite grafiği.

Asit ve baz konsantrasyonunun ön arıtma yöntemi nedeniyle yüksek olduğunu belirtmek yanlış olacaktır çünkü BPMED proses süresi üretilen asit ve baz konsantrasyonunda önemli derecede etkilidir. Diğer taraftan anyon değiştirici reçine prosesi ön arıtma olarak kullanıldığı zaman atıksu içerisinde bulunan diğer iyonları atıksudan alarak üretilen asit'in daha saf olmasını sağlamaktadır.

Enerj Tüketimi ve Akım Yoğunluğu

Ön arıtma prosesleri sonrasında BPMED prosesi akım yoğunluğu grafiği Şekil 4.46 (a)'da verilmiştir. BPMED prosesi akım yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu biyolojik arıtma ve kir reçine proseslerinden sonra elde edilmiştir. Tüketilen enerji miktarları

karşılaştırıldığında ise en düşük enerji sarfiyatı biyolojik arıtma sonrasında elde edilirken en yüksek enerji sarfiyatı anyon değiştirici reçine prosesi sonrasında elde edilmiştir. Sonuç olarak ön arıtma prosesleri karşılaştırıldığında en iyi ön arıtma prosesi biyolojik arıtma olarak gözükse de, biyolojik arıtma sonrasında atıksuların renk değeri giderilmediği zaman membranları tıkayarak ömrünü kısaltmaktadır ve maliyeti arttırmaktadır. Bu sebeple anyon değiştirici reçine ile atıksu renk değeri giderildikten sonra en iyi arıtma verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.46 Ön arıtma prosesleri sonrasında çalıştırılan BPMED prosesi (a) akım yoğunluğu ve (b) enerji tükemi grafiği.

4.4.BPMED PROSESİ ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ

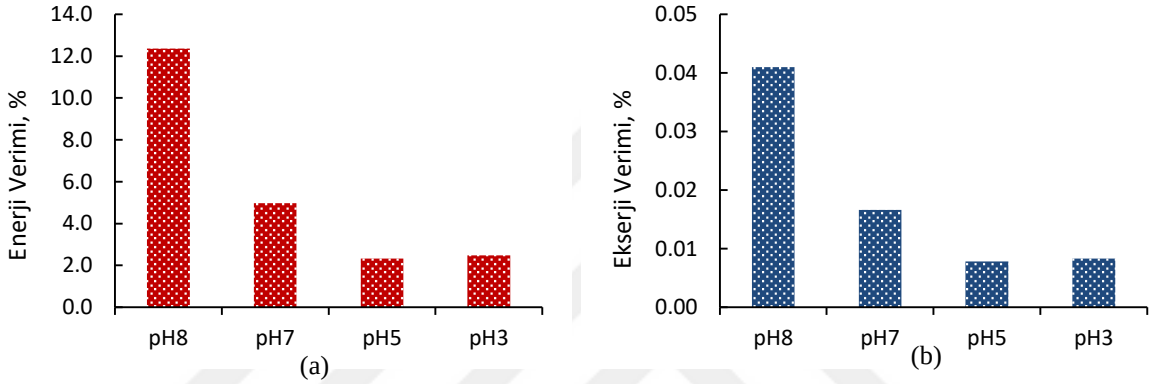
Ön arıtma sonrasında gerçekleştirilen BPMED prosesi çalışmalarında enerji ve ekserji verimleri her bir ön arıtma prosesi için hesaplanarak bu bölümde incelenmiştir. Hesaplamalarda kullanılan BPMED ürünlerinin entalpi ve kimyasal ekerji değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 4.11 BPMED sistemi çıkışı elde edilen ürünlerin entalpi ve kimyasal ekserji değerleri.

Ürün	Entalpi, kJ/mol	Kimyasal Ekserji, kJ/mol
H_2O	-285	-0.9
HCl	-74.84	-48.5
NaOH	-56.15	-37

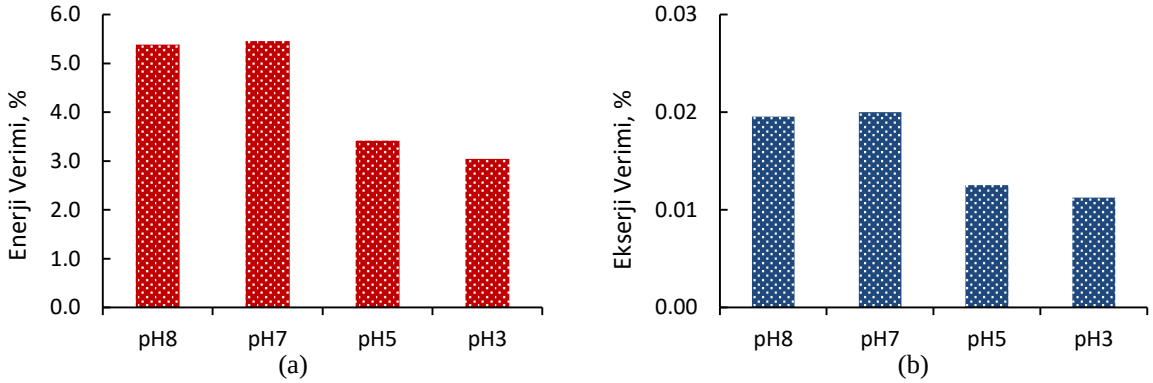
Biyolojik arıtma sonrasında kullanılan BPMED prosesi enerji ve ekserji verimleri sırasıyla Şekil 4.47 (a) ve (b)'de verilmiştir. Verilen grafikler incelendiği zaman atıksu ilk pH değeri 8 olarak ayarlandığında enerji ve ekserji verimlerinin en yükse olduğu görülmektedir. Ekserji verimlerinin düşük olması iki farklı nedene bağlıdır. Birincisi elde edilen asit ve baz

konsantrasyonlarının düşük kalması, ikincisi ise sisteme verilen enerjinin yüksek olmasıdır. BPMED sisteminde atıksu iletkenlik değeri azaldığında buna bağlı olarak atıksu direnci artmakta ve bu da daha fazla enerji sarf edilmesine neden olmaktadır. Ekserji veriminin yüksek olması için BPMED prosesi belli bir iletkenlik seviyesinin altında çalıştırılmamalıdır. Bunun dışında membranlar arasına iletkenliği sağlayacak iyon değiştirici reçine yerleştirilerek atıksu direncinin sabit kalması sağlanabilir. Bazı çalışmalarda bu durumu ortadan kaldırmak için membranlar kullanılan ayraçlar iletken malzemelerden seçilmiştir.



Şekil 4.47 Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi (a) enerji, (b) ekserji verimi.

Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrasında BPMED prosesi çalışmasında hesaplanan enerji ve ekserji verimi değerleri sırasıyla Şekil 4.48 (a) ve (b)'de verilmiştir.

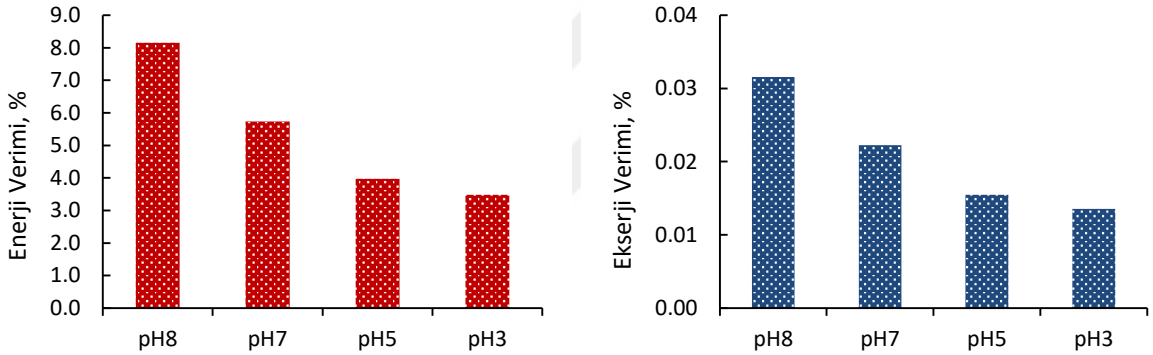


Şekil 4.48 Kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası BPMED prosesi (a) enerji, (b) ekserji verimi.

Biyolojik arıtma sonrası BPMED prosesi ile kıyaslandığı zaman enerji ve ekserji verimlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu duruma daha önce belirtildiği gibi kullanılan polimer bazlı renk giderici kimyasalın membran gözeneklerini tıkayarak sistemi olumsuz etkilemesi neden olmuştur. Membran gözeneklerinin tıkanması ile iyon transferi zorlaşmış ve daha fazla

enerji tüketilmesine neden olmuştur. Diğer taraftan atıksu pH etkisi incelendiğinde en yüksek enerji ve ekserji veriminin yüksek pH değerlerinde elde edildiği görülmektedir.

Tekstil atıksularının renk değeri ozon ile oksidasyon prosesi ile giderildikten sonra BPMED prosesi ile arıtılmıştır. BPMED prosesi için hesaplanan enerji ve ekserji verimleri sırasıyla Şekil 4.49 (a) ve (b)'de verilmiştir. Buna göre elde edilen değerler kimyasal arıtma prosesine göre daha yüksek olsada biyolojik arıtma sonrasında elde edilen değerlere göre daha düşüktür. Bunun sebebi olarak ozonlama sonrasında oluşan yan ürünlerin sistem üzerine olumsuz etkisi olduğu düşünülmektedir. Ozonlama sonrasında arıtma süresi uzayarak daha fazla güç tüketilmiştir ve bu da enerji ve ekserji verimlerinin düşük olmasına neden olmuştur. Ayrıca oluşan asit ve baz konsantrasyonlarının düşük olması da verimlerin düşük olmasına katkıda bulunmuştur. Diğer proseslerde olduğu gibi en yüksek verim pH 8 olduğunda elde edilmiştir.

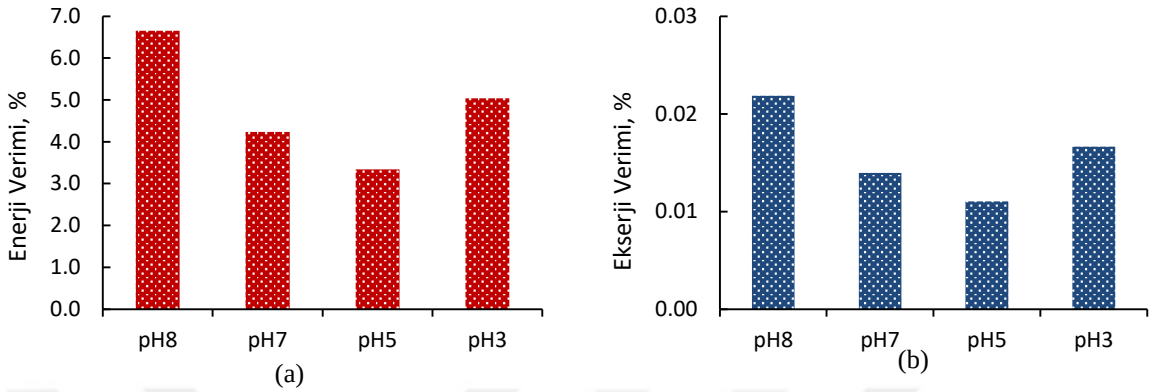


Şekil 4.49 Ozon ile oksidasyon sonrası BPMED prosesi (a) enerji, (b) ekserji verimi.

Anyon değiştirici reçine ile atıksuların renk değeri giderildikten sonra BPMED ile arıtılmıştır. BPMED prosesi işletimi sırasında elde edilen enerji ve ekserji verimleri sırasıyla Şekil 4.50 (a) ve (b)'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek enerji ve ekserji verimleri atıksu başlangıç pH değeri 8 olarak ayarlandığı zaman elde edilmiştir. Fakat diğer ön arıtma prosesleri ile karşılaştırıldığında daha düşük verimler elde edilmiştir. Bunun en büyük nedeni proses işletimi sırasında üretilen asit ve baz konsantrasyonlarının çok düşük olmasıdır.

Sonuç olarak tüm ön arıtma prosesleri karşılaştırıldığında en yüksek enerji ve ekserji verimleri biyolojik arıtma sonrasında işletilen BPMED prosesinde elde edilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasında yürüteln BPMED prosesi en kısa sürede tamamlanmış ve enerji sarfiyatı buna göre daha düşük olmuştur. Fakat biyolojik arıtma sonrasında renk değeri membranlar üzerinde birikerek membran ömrünün kısa sürede tükenmesine neden olmaktadır. Bu durum her ne kadar

yüksek verimler elde edilse de biyolojik arıtma sonrasında doğrudan BPMED prosesinin kullanılmasını kısıtlamaktadır.



Şekil 4.50 Anyon değiştirici reçine sonrası BPMED prosesi (a) enerji verimi, (b) ekserji verimi.

4.5.BPMED PROSESİ TOKSİSİTE ANALİZİ

BPMED prosesi çalışması sırasında tekstil atıksularından elde edilen arıtılmış atıksu, asit ve baz solüsyonları üzerinde her arıtma prosesinden sonra numune alınarak Daphnia magna ve Artemia salina ile toksisite testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu bölümde değerlendirilmiştir

4.5.1. Biyolojik Arıtma Sonrası

Biyolojik arıtma sonrası ve BPMED prosesinde elde edilen çıkış suları ve asit/baz solüsyonları için Daphnia magna ve Artemia salina ile yürütülen toksisite test sonuçları Tablo 4.12'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 24 saat sonunda biyolojik arıtılmış tekstil atıksuyunda ölüm gözlemlenmezken 48 saat sonunda % 95 oranında ölüm görülmüştür. Bunun dışında atıksu ilk pH değerleri 5 ve 3 olan çalışmalarda toksisite değerlerinin daha düşük olduğu fakat asit ve baz solüsyonlarının ise tamamen toksik olduğu gözlemlenmektedir. Buna karşı Artemia salina ile elde edilen sonuçlara bakıldığında durumun tam tersi olduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda sadece ilk pH 7 ve 5 olduğu çalışmalarda Artemia salina ölümleri yaşanırken diğer numunelerde ölüm gerçekleşmemiştir. Bu durumda elde edilen solüsyonlar için kesinlikle toksiktir ifadesini kullanmak yanlış olacaktır. Artemia salina tuzlu bir tür olduğu için numune içerisinde bulunan tuz konsantrasyonundan etkilenmemektedir. Bu durumda Artemia salina ile alınan toksisite sonuçları daha doğru veriler vermektedir. Buna göre elde edilen çıkış suları ve asit/baz numunelerinin toksik olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Tablo 4.12 Biyolojik arıtma sonrası uygulanan BPMED sistemi Daphnia magna toksisite sonuçları.

Numune Yeri	Daphnia magna				Artemia salina			
	24 saat		48 saat		24 saat		48 saat	
	% ölüm	ss	% ölüm	ss	% ölüm	ss	% ölüm	ss
Biyolojik Arıtma Çıkış	0	0.0	95	2.5	0	0.0	0	0.0
BPMED Çıkış (pH 8)	45	8.5	85	4.8	0	0.0	0	0.0
BPMED Çıkış (pH 7)	75	7.5	100	0.0	45	6.3	60	4.1
BPMED Çıkış (pH 5)	35	7.5	80	5.8	10	2.9	15	4.8
BPMED Çıkış (pH 3)	35	6.3	80	7.1	0	0.0	0	0.0
Asit Bölmesi Çıkış	75	4.8	100	0.0	0	0.0	0	0.0
Baz Bölmesi Çıkış	100	0.0	-	-	0	0.0	0	0.0

4.5.2. Ozon ile Oksidasyon Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları

Daphnia Magna ile yürütülen toksisite test sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 24 saat sonunda biyolojik arıtılmış tekstil atıksuyunda ölüm gözlemlenmezken 48 saat sonunda % 95 oranında ölüm görülmüştür. Ozon ile oksidasyon sonucunda ise toksisitenin arttığı ve BPMED sisteminin toksisiteye etki etmediği gözlemlenmiştir. Bunun dışında atıksu ilk pH değerleri 8 ve 3 olan çalışmalarda toksisite değerlerinin daha düşük olduğu fakat asit ve baz solüsyonlarının ise tamamen toksik olduğu gözlemlenmektedir. Buna karşı Artmia salina sonuçları yukarıda belirtildiği gibi daha doğrudur. Buna rağmen ozonlamadan kaynaklı oluşan toksisite sonuçları burada kendisini belli etmektedir. Üretilen asit/baz solüsyonlarında toksisiteye rastlanmazken BPMED prosesi çıkış sularında ortalama %20 civarında ölümler meydana gelmiştir.

Tablo 4.13 Biyolojik arıtma ve ozon ile oksidasyon sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları

Numune Yeri	Daphnia magna				Artemia salina			
	24 saat		48 saat		24 saat		48 saat	
	% ölüm	ss	% ölüm	ss	% ölüm	ss	% ölüm	ss
Biyolojik Arıtma	0	0.0	95	2.5	0	0.0	0	0.0
Ozon ile Oksidasyon	40	4.1	90	2.9	-	-	-	-
BPMED Çıkış (pH 8)	10	5.0	65	10.3	10	5	25	13
BPMED Çıkış (pH 7)	50	6.5	85	4.8	5	2.5	10	2.9
BPMED Çıkış (pH 5)	95	2.5	100	0.0	0	0	10	5
BPMED Çıkış (pH 3)	15	4.8	60	10.8	20	4.1	25	4.8
Asit	100	0.0	-	-	0	0.0	0	0.0
Baz	80	0.0	95	2.5	0	0.0	0	0.0

4.5.3. Polykuat 3200 ile Çöktürme Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları

Tekstil atıksuyu kimyasal renk giderici ile çöktürme ve BPMED proseslerinden sonra elde edilen atıksuların toksisiteleri değerleri kontrol edilmiştir. Daphnia magna ile yürütülen çalışmaların sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiği zaman biyolojik arıtma sonrasında akut toksisiteye rastlanmazken 48 saat sonunda %95 oranında Daphnia magna ölümü ile karşılaşılmıştır. BPMED prosesi çıkış sularında ise yüksek oranda toksik madde bulunduğu ve 48 saat sonrasında %100 oranında Daphnia magna ölümü olduğu ortaya çıkmakktadır. Bu sonuçlara göre elde edilen arıtılmış atıksu, asit ve baz solüsyonlarının kullanılan Daphnia magna üzerinde olumsuz etkisi olduğu görülmüştür. Biyolojik arıtma çıkışında ilk gün kayıp olmaması ve diğer ürünlerde görülen yüksek kayıplar BPMED prosesinde elde edilen arıtılmış suların Daphnia magna ölümlerinden sorumlu olduğunu göstermektedir. Bu noktada Daphnia magna ölümlerinin en büyük nedeninin pH ayarlaması sırasında oluşan tuzdan kaynaklandığı söylenebilir. Bu neden Artemia salina tuzlu bir tür olduğu için toksisite açısından daha doğru bilgiler vermektedir. Buna göre kullanılan ön arıtma yöntemlerinin toksisiteye neden olmadığı açıkça söylenebilir. Elde edilen solüsyonlarda ise toksisiteye rastlanmamıştır.

Tablo 4.14 Biyolojik arıtma ve kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları

	Daphnia magna				**Artemia salina**			
Numune Yeri	**24 saat**		**48 saat**		**24 saat**		**48 saat**	
	% ölüm	**ss**	**% ölüm**	**ss**	**% ölüm**	**ss**	**% ölüm**	**ss**
Biyolojik Arıtma	0	0.0	95	2.5	0	0.0	0	0.0
Kimyasal Çöktürme	25	2.5	95	2.5	5	2.5	5	2.5
BPMED Çıkış (pH 8)	75	4.8	100	0.0	5	2.5	20	10
BPMED Çıkış (pH 7)	95	2.5	100	0.0	0	0	0	0
BPMED Çıkış (pH 5)	100	0.0	-	-	0	0	0	0
BPMED Çıkış (pH 3)	60	9.1	95	2.5	5	2.5	10	5
Asit Bölmesi Çıkış	75	7.5	5	100.0	0	0.0	0	0.0
Baz Bölmesi Çıkış	55	2.5	5	95.0	0	0.0	0	0.0

4.5.4. Anyonik İD Reçine Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları

Tekstil atıksuları anyonik iyon değiştirici reçine ile renk giderimi işlemine tabi tutulduktan sonra BPMED prosesi ile arıtılmıştır. Atıksu farklı başlangıç pH seviyelerinde yapılan çalışmalardan sonra alınan numunelerde Daphnia magna toksisite çalışmaları yapılmıştır ve

sonuçlar Tablo 4.15'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde anyonik iyon değiştirici reçine ve sonrasında uygulanan tüm çalışmalarda elde edilen atıksular toksik etki göstermiştir. %50 seyreltme oranında ise iyon değiştirici reçine sonrasında toksik etkiye rastlanmazken BPMED prosesi sonunda elde edilen çıkış sularında Daphnia magna üzerinde toksik etki görülmüştür.

Tablo 4.15 Anyonik iyon değiştirici reçine ile renk giderimi sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları.

	Daphnia magna				**Artemia Salina**			
Arıtma Yöntemi	**24 saat**		**48 saat**		**24 saat %50**		**48 saat %50**	
	% ölüm	**ss**	**% ölüm**	**ss**	**% ölüm**	**ss**	**% ölüm**	**ss**
Biyo Çıkış	0	0.0	95	2.5	0	0.0	0	0.0
Anyon Değiştirici Reçine	15	4.8	100	0.0	5	2.5	5	2.5
BPMED Çıkış (pH 8)	5	2.5	70	5.0	15	2.5	30	2.9
BPMED Çıkış (pH 7)	30	11.9	100	0.0	10	5	35	12
BPMED Çıkış (pH 5)	100	0.0	-	-	0	0.0	15	4.8
BPMED Çıkış (pH 3)	100	0.0	-	-	0	0.0	25	4.8
Asit Bölmesi Çıkış	80	0.0	100	0.0	0	0.0	0	0.0
Baz Baz Bölmesi Çıkış	100	0.0	-	-	0	0.0	5	2.5

4.5.5. Hidrodec 5D ile Çöktürme Sonrası BPMED Prosesi Toksisite Sonuçları

Tekstil atıksuları Hidrodec 5D marka polimer bazlı renk giderici ile arıtıldıktan sonra farklı voltajlar uygulanarak BPMED sistemi ile arıtılmıştır. Herbir arıtma prosesinden sonra alınan numunelere Daphnia magna toksisite testi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda alınan sonuçlar Tablo 4.16'te verilmiştir. Buna göre alınan tüm numunelerde 48 sonunda %100 oranında toksik etki görülmüştür. Numuneler %50 oranında seyreltiğinde ise BPMED prosesi çıkışında alınan tüm numunelerde yine %100 oranında toksik etki görülmüştür. Bunun sebebi daha önce belirtildiği gibi pH ayarlaması sırasında oluşan yüksek tuz konsantrasyonlarıdır. Artemia salina ile alınan sonuçlar ön arıtma yöntemlerinin toksisiteye neden olmadığını göstermektedir. Farklı potansiyel farklarda çalıştırılan BPMED prosesinde elde edilen numunelerde ise çok düşük oranlarda ölüm gerçekleşmiş ve bu durum numunelerin toksik özellik göstermediğini kanıtlamaktadır.

Tüm çalışmalarda biyolojik arıtma çıkışında akut toksisite görülmezken sonraki proseslerde akut toksisiteye rastlanması pH ayarlaması sırasında oluşan tuz konsantrasyonunun Daphnia magna ölümlerine sebep olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.16 Biyolojik arıtma ve kimyasal renk giderici ile çöktürme sonrası uygulanan BPMED sistemi çıkış atıksuyu, asit ve baz solüsyonları Daphnia magna toksisite sonuçları.

Numune Yeri	Daphnia magna				Artemia Salina			
	24 saat		48 saat		24 saat %50		48 saat %50	
	% ölüm	ss	% ölüm	ss	% ölüm	ss	% ölüm	ss
Biyolojik Arıtma Çıkış	0	0.0	95	2.5	0	0.0	0	0.0
Polimer Bazlı Renk Giderici	95	2.5	100	0.0	0	0.0	0	0.0
BPMED Çıkış (10V)	45	2.5	95	2.5	0	0.0	10	2.9
BPMED Çıkış (20V)	100	0.0	-	-	5	2.5	5	2.5
BPMED Çıkış (30V)	80	4.1	100	0.0	0	0.0	15	2.5

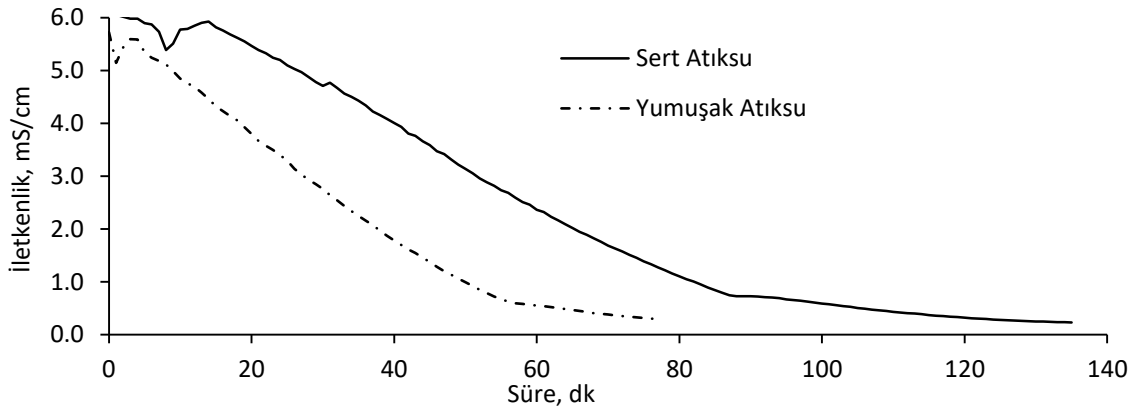
4.6.ATIKSU SERTLİK DEĞERİNİN BPMED PROSESİ ÜZERİNE ETKİSİ

BPMED sistemi üzerinde sertliğin etkisini görmek amacıyla tekstil atıksuyu kimyasal arıtma çıkışında sertlik giderilmeden doğrudan ve sonrasında ise iyon değiştirici reçine ile sertlik giderilerek ayrı ayrı BPMED sistemi ile arıtılmıştır. Sertlik parametresinin BPMED prosesi üzerindeki etkisinin bilinmesi, sistemin çalıştırılması ve öncesinde gereken ön arıtma yöntemlerinin seçimi açısından önemlidir. BPMED sistemi sabit 15 V potansiyel fark altında çalıştırılmıştır ve zamana iletkenlik değeri takip edilerek sistem verimi değerlendirilmiştir. Biyolojik arıtma sonrasında kimyasal renk giderici ile çöktürme yöntemi kullanılarak arıtılmış tekstil atıksuyu ve BPMED çıkış suyu fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.17'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BPMED prosesi çıkış suyunda TOK ve renk değerinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.17 Tekstil atıksuyu ön arıtma ve BPMED çıkış suyu özellikleri.

Parametre	Çöktürme Çıkış	BPMED Çıkış	İyon Değiştirici ile Sertlik Giderimi	Sertlik Giderimi Sonrası BPMED Çıkış
TOK (mg/L)	170	25	170	23,5
İletkenlik (mS/cm)	6,1	0,23	5,73	0,3
pH	8,57	4,15	8,38	4,18
Renk (PtCo)	45	7	43	9
Sertlik (mg $CaCO_3$/L)	525	2	25	5
Alkalinite (mg $CaCO_3$/L)	885	20	NA	17
Klorür (mg/L)	2480	23,9	1975	58,1

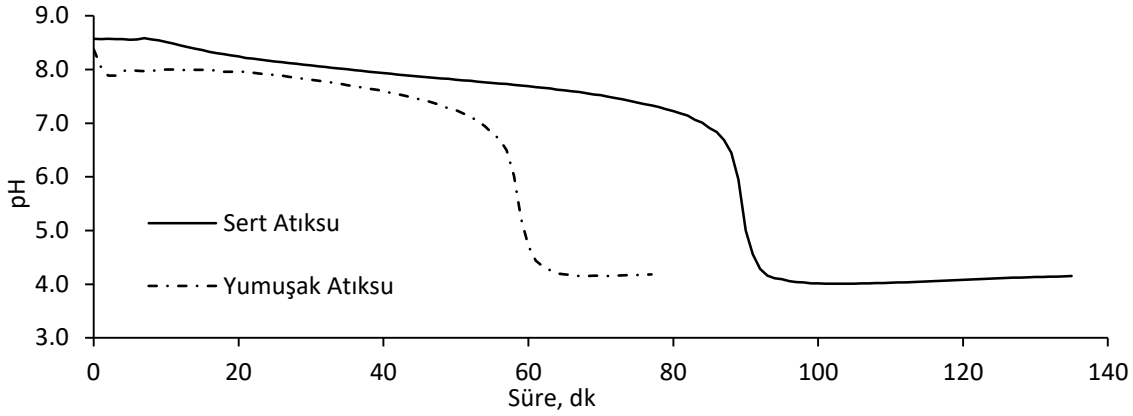
Bu sonuçlara göre BPMED çıkışında atıksuyun renginde önemli ölçüde giderim olduğu gözlemlenmektedir. İyon değiştirici membranlar izlendiğinde anyon değiştirici membranların üzerinde renk birikimi olduğu görülmektedir. Tekstil boyama proseslerinde kullanılan boya solüsyonunun anyon değiştirici membran üzerinde birikmesi kullanılan boyanın negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu sebepten dolayıdır ki anyon değiştirici reçine renk giderimi etkili olarak gerçekleştirilmiştir. TOK konsantrasyonundaki azalma da yüklü organik maddelerin transferinden dolayı gerçekleşmiştir. Şekil 4.51'te verilen iletkenlik değişimi grafiğinde atıksu sertliği giderilmediği zaman iletkenlik değerinin 0.3 mS/cm'e düşürülmesi için yaklaşık 130 dk geçtiği buna karşılık sertlik giderimi yapıldığı takdirde bu sürenin yaklaşık olarak 80 dk'ya düştüğü görülmektedir. Sertliğe neden olan +2 yüklü iyonların BPMED prosesi üzerine olumsuz etkisi açıkça gözükmektedir.



Şekil 4.51 BPMED prosesi atıksu iletkenlik değişimi üzerine sertlik etkisi.

Sert ve yumuşak atıksuların BPMED prosesi ile arıtılması sırasında sürekli olarak takip edilen atıksu pH değerleri Şekil 4.52'te verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da atıksu pH değerlerinde ani değişimler meydana gelmiştir. İletkenlik değerleri ile karşılaştırıldığında yaklaşık 0.8 mS/cm'den sonra ani pH değişimi yaşanmaktadır. Bu noktada sistem direnci de 37.3 Ω değerinden 49.7 Ω değerine yükselmiştir.

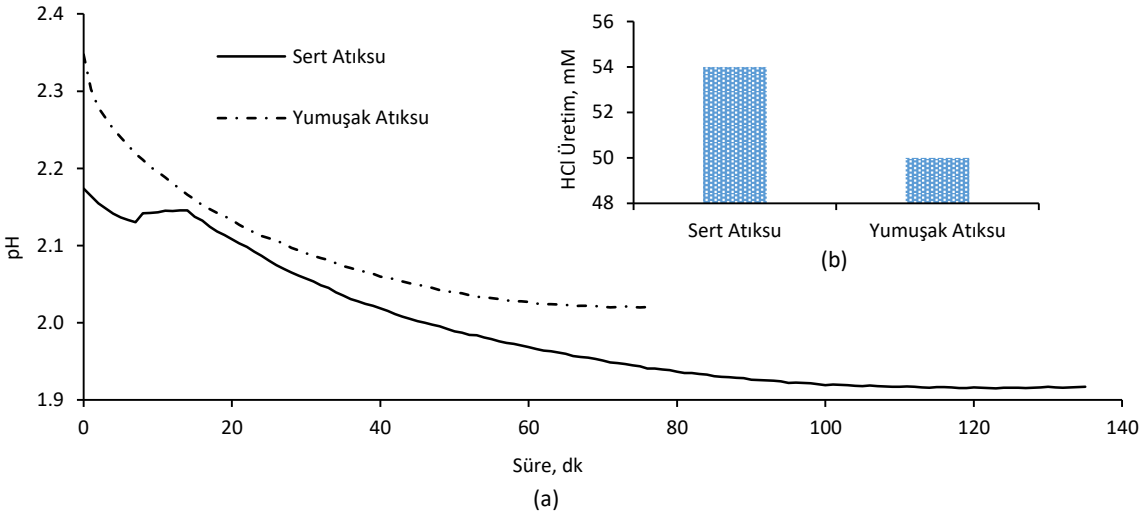
Artan direnç membran yüzeyinde suyun ayrışmasına neden olarak atıksuda ani pH değişimine yol açmıştır. Bu sonuç aslında atıksu iletkenlik değerinin 0.8 mS/cm altına düşmemesi gerektiğini göstermektedir. Daha yüksek oranlarda iletkenlik giderimi istenildiği zaman sisteme yapılacak eklentiler ile bu seviyeye ulaşılabilir fakat sonuçlar BPMED prosesi ile çok yüksek su kalitesine ulaşılamayacağını göstermiştir. Bu noktada sistem direncini düşürmeye yönelik çalışmaların yaygınlaştırılması gerekmektedir.



Şekil 4.52 BPMED prosesi atıksu iletkenlik değişimi üzerine sertlik etkisi.

Asit ve Baz Üretimi

Asit bölmesinde sert ve yumuşak atıksu arıtımı sırasında için ölçülen pH değerleri Şekil 4.53 (a)'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre asit bölmesinde pH değişimi yumuşak atıksuda yaklaşık 40 dk sonra ve sert atıksularda ise 80 dk sonra durmuştur. Şekil 4.53 (b)'de verilen grafikte üretilen asit molaritesi incelendiği zaman ise atıksu sertliğinin üretilen asit konsantrasyonuna önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

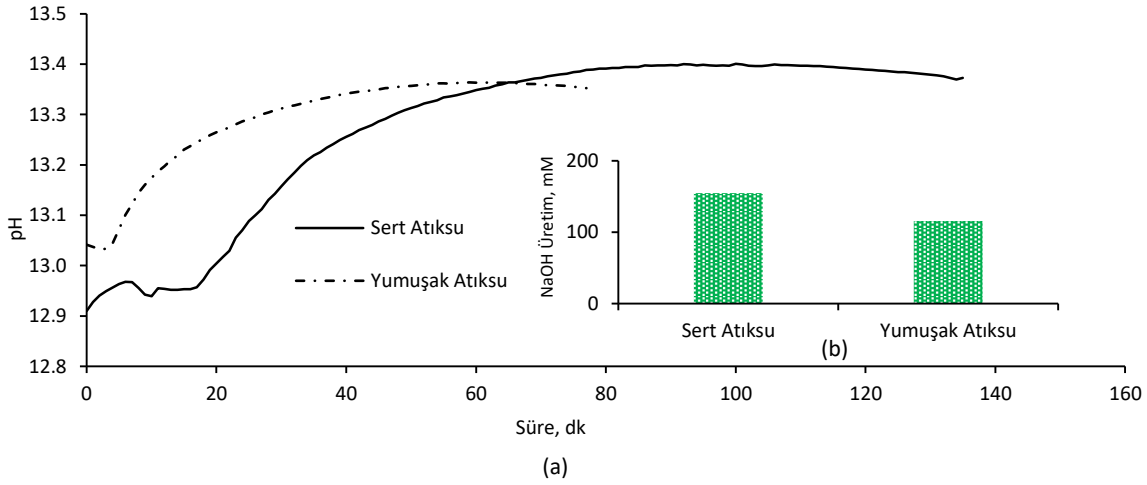


Şekil 4.53 Atıksu sertlik değerinin BPMED prosesi asit bölmesi üzerine etkisi (a) pH değişimi ve (b) asit üretim miktarı.

Başlangıçta 0,007 M olan H^+ iyon konsantrasyonu ise her iki atıksuda 0,012 M konsantrasyona yükselerek yaklaşık olarak 2 kat artış göstermiştir. Asit üretiminin renk giderici kimyasal kullanıldığı zaman bu kadar düşük olmasının başka bir sebebi de bu kimyasalın içeriğinde

bulunan katyonların H^+ iyonlarını bloke etmesin kaynaklandığı düşünülmektedir. Baz bölmesinde sert ve yumuşak atıksu arıtımı sırasında ölçülen pH değerleri Şekil 4.54 (a)'da grafik halinde verilmiştir. Yumuşak atıksu arıtımı sırasında asit bölmesinde olduğu gibi 40 dk sonunda baz üretiminin durduğu, sert atıksular için ise yaklaşık 60 dk sonra üretimin durduğu görülmektedir. Şekil 4.54 (b)'de verilen baz konsantrasyonları incelendiği zaman asit üretiminden daha fazla baz üretiminin olduğu görülmektedir. Sert atıksu arıtımı sırasında yaklaşık 40 mM daha fazla baz üretildiği görülmektedir.

Sertliğe neden olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının bipolar membrane tarafından üretilen OH^- iyonları ile reaksiyona girerek iyon değiştirici membran üzerinde çökelek oluşturmaktadır (Yang vd., 2014) ve bu yüzden de membranların tıkanmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda da iyon değiştirici membranların dirençlerinin artmasına neden olmaktadır. Membranların tıkanması sonrasında iyon geçişi oldukça zorlaşır sistemden geçen akım miktarı azalır ve enerji sarfiyatının artmasına neden olur. Bu etki atıksu iletkenlik değişiminde kendini göstermiş ve sert atıksularda arıtma zamanında artış olsa da üretilen baz konsantrasyonu açısından aynı yorumu yapmak mümkün olmamaktadır. Sert atıksularda üretilen baz konsantrasyonu yumuşak atıksularda üretilen değerden daha fazla olmuştur.

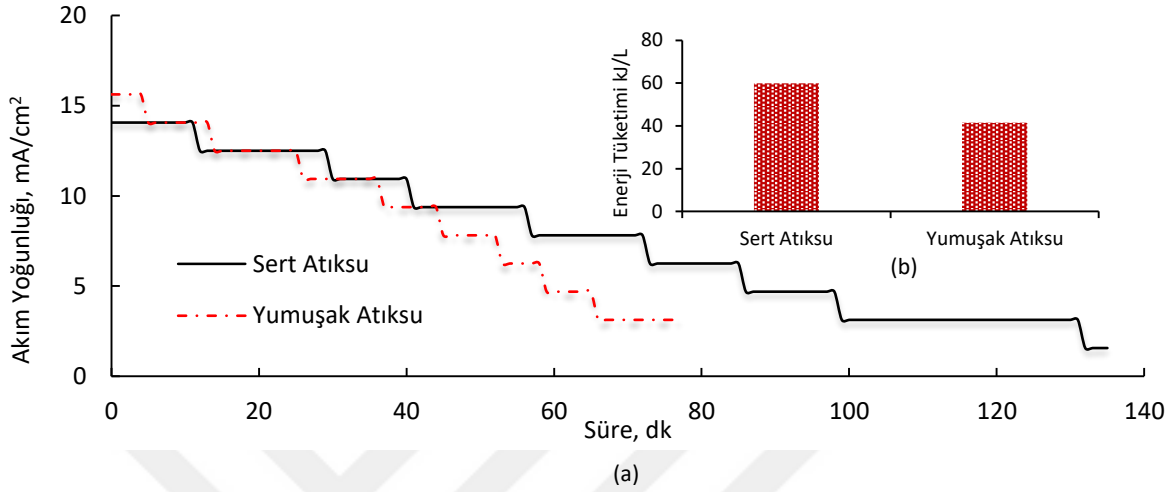


Şekil 4.54 Atıksu sertlik değerinin BPMED prosesi baz bölmesi üzerine etkisi (a) pH değişimi ve (b) baz üretim miktarı.

Enerji Tüketimi ve Akım Yoğunluğu

Sert ve yumuşak atıksuların BPMED sistemi üzerine etkisinin araştırılması için yapılan çalışmada BPMED sistemine sabit 15 V potansiyel fark uygulanmıştır. Tekstil atıksuyu

iletkenliğine bağlı olarak iletkenlik azaldıkça direnç artmış ve sistemden geçen akım zamanla azalmıştır. Başlangıçta akım yoğunluğu değeri sert sular için 14 mA/cm^2 iken çalışma sonunda 1,5 mA/cm^2 seviyesine kadar azalmıştır (Şekil 4.55) ve bu seviyede çalışma sonlandırılmıştır.



Şekil 4.55 Atıksu sertlik değerinin BPMED prosesine etkisi (a) akım yoğunluğu, (b) enerji sarfiyatı.

Yumuşak atıksu için ise başlangıç akım yoğunluğu 15,6 mA/cm^2 olarak hesaplanırken proses sonunda 3,1 mA/cm^2 seviyesine kadar azalmıştır. Yumuşak atıksuların arıtımı sırasında akım yoğunluğu 7.8 mA/cm^2 değerinin altına düştüğü anda membran yüzeyinde suyun ayrışması nedeniyle ani pH değişimleri olmuştur. Bu değer sert atıksular için 6.25 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Şekil 4.55 (b)'de verilen grafikte sert ve yumuşak atıksular için enerji sarfiyatı verilmiştir. Grafiğe göre sert atıksuların arıtılması için yaklaşık olarak 1,5 kat daha fazla enerji harcanması gerektiği görülmektedir. BPMED prosesinde 1 L sert atıksuyun arıtılması için 999 J enerji harcanırken, 1 L yumuşak atıksu için 692 J enerji harcanması gerekmektedir. Sonuç olarak sertliğin BPMED sistemi üzerine olan olumsuz etkisi burada da açıkça görünmektedir ve BPMED prosesi öncesinde atıksu içeriğinde bulunan sertliğe neden olan iyonların tamamen giderilmesi gerekmektedir.

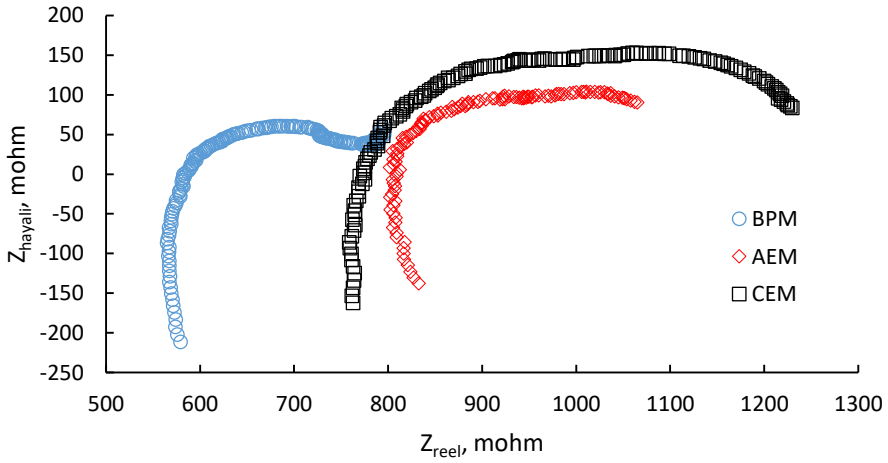
4.7.İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLI ELEKTROLİZ PROSESİ SONUÇLARI

Elektrodiyaliz prosesinde kullanılan reaktörün anodu grafit plaka ile değiştirilerek ve reaktör parçaları arasına kauçuk çerçeve ilave edilerek, elektrodiyaliz reaktörü hidrojen gazı üretimi amacıyla elektroliz reaktörü olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arasında kullanılan bu kauçuk çerçevelerin kalınlığı değiştirilerek elektrotların arasındaki mesafe 0.8 cm ve 2.2 cm olarak iki farklı şekilde ayarlanmıştır ve elektrotlar arası mesafenin elektroliz reaktörü üzerindeki etkisi

değerlendirilmiştir. Anot ve katot bölmeleri arasına kauçuk çerçeveler yardımı ile eklenen anyon değiştirici (ADM), katyon değiştirici (KDM) ve bipolar (BPM), membranların elektroliz prosesinde hidrojen gazı üretimi üzerine etkisi karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elektroliz prosesinde anolit olarak 1 M NaOH ve katolit olarak da 1 M H_2SO_4 kullanılmıştır. Sonrasında elektroliz prosesinin hidrojen gazı üretirken aynı zamanda atıksu arıtma kapasitesi üzerine araştırma yapılmıştır. Elde edilen veriler grafikler halinde verilirken işletme parametrelerinin etkisi değerlendirilmiştir.

4.7.1. Nyquist ve Bode Grafikleri

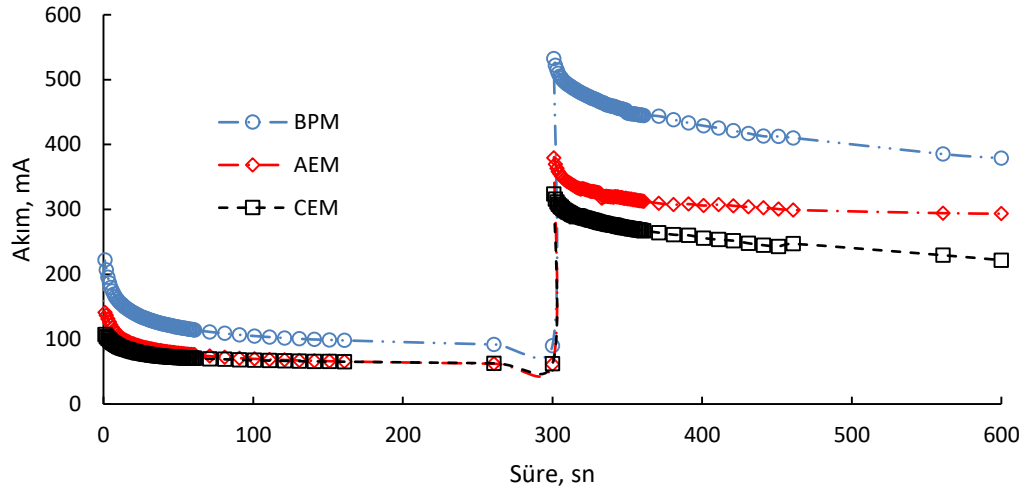
Elektrokimyasal prosese uygun eşdeğer devre modeli oluşturmak ve elektrokimyasal prosesi doğrulamak amacıyla alternatif akım empedans ölçümleri yapılmaktadır. Bu ölçümler yapılırken sistemin karakteristik frekans değeri $1x10^{-3}$ ile $1x10^{4}$ aralığında bulunur. Ac impedans ölçümlerinin deneysel verileri çeşitli frekanslardadır. E' ve E" gerçek ve sanal gerilimin komponentleri ve I' ve I" gerçek ve sanal akımın komponentleri olarak gösterilir. Gerçek empedans Z' ve sanal empedans Z" olarak gösterilir. Sadece elde edilen eğrinin biçimine bakarak kimyasal sistemin doğru davranışı bulunabilir. Şekil 4.56'da verilen Nyquist eğrisinde eğri çapı en düşük membran BPM olarak görülmektedir ve bu da BPM'ın yük transfer direncinin en düşük olduğunu gösterir. ADM ile BPM birbirine yakın özellik gösterirken KDM polarizasyon direnci en fazla olan yani yük transfer direnci en fazla olan membrandır.



Şekil 4.56 İyon değiştirici membranlar için elektrokimyasal impedans Nyquist grafiği (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

Bode grafiğinin Nyquist grafiğine göre daha fazla avantajı vardır. Bode grafiğinde ölçümler uzun zaman almaz, düşük frekanslarda Rp belirlenebilir. Nyquist grafiği yüksek frekanslarda

verilerin ekstrapolasyonunda daha etkilidir. Veriler dağınık olduğu zaman Bode grafiği, tam yarım daire şeklindeyse Nyquist grafiği tercih edilir.



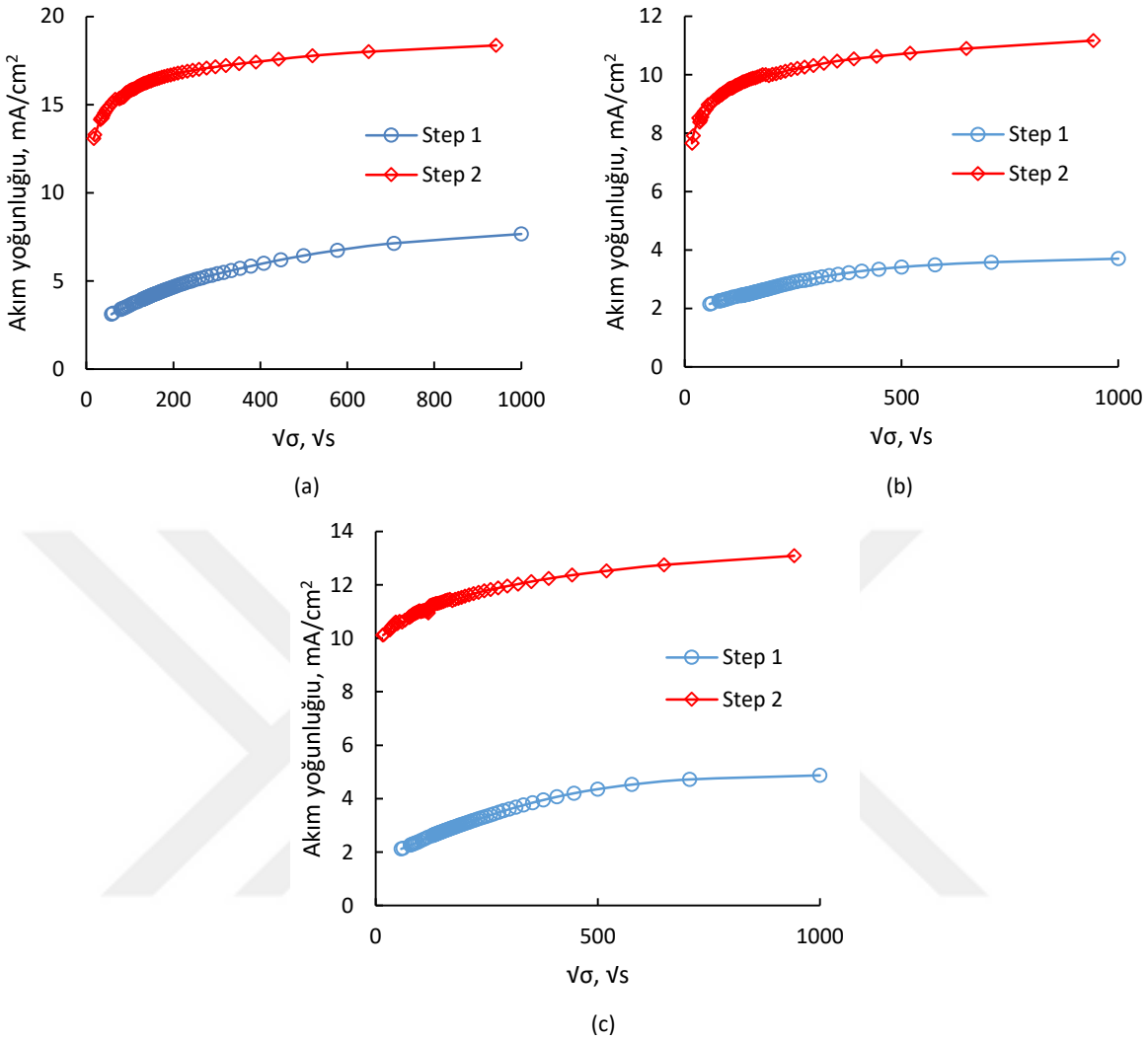
Şekil 4.57 İyon değiştirici membranlar için kronoamperometri grafiği (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

Frekans elektrokimyasal sistemin davranışına bağlıdır. Elektrokimyasal sistem Bode grafiğiyle Nyquist gafiğine nazaran daha iyi belirlenebilir. Bazı elektrokimyasal reaksiyonlar, bir derece belirleme basamağından daha fazla olabilir. Her bir basamak sistem-impedans bileşenini temsil eder ve tam sabit dereceyi verir. Ac impedans verileri tek basamağı ayırabilir ve tek reaksiyon derecesi ya da bekleme zamanı hakkında bilgi verir.

Aynı koşullarda Şekil 4.57'de verilen grafik incelendiğinde BPM kapasitans değerinin daha fazla olduğu görülmektedir. BPM'ı anyon değiştirici membran takip etmektedir. Bu durum bize BPM'ın performansının en yüksek olduğunu göstermektedir.

Bode grafiğinin Nyquist grafiğinden üstün avantajları vardır. Grafikte frekansın logaritması kullanılır. Grafik çok geniş frekans aralığında verilir. Bode grafiğinde frekans logaritmik olarak apsiste verilir. Böylelikle geniş empedans alanı bu apsise yerleştirilir. Bu durum Bode grafiğinin bir avantajıdır.

Şekil 4.58'de verilen Bode diyagramı incelendiğinde kapasitans, yük transfer direnci en yüksek olan membran BPM olarak karşımıza çıkarken onu ADM takip etmektedir. Grafiklerde açık bir şekilde görüldüğü üzere en yüksek akım yoğunluğunun da BPM ile elde edildiği sonucuna ulaşılmaktadır.



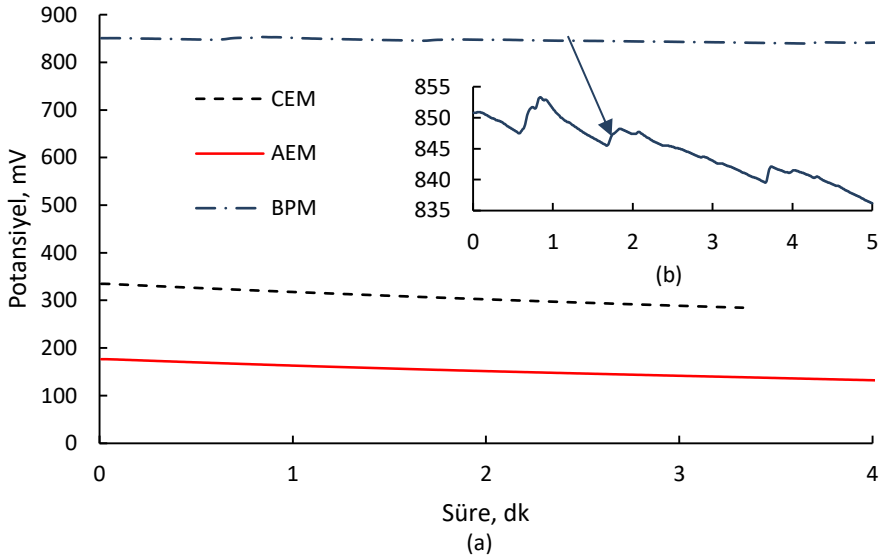
Şekil 4.58 Bipolar membran için Bode diyagramı (a) BPM, (b) KDM ve (c) ADM (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

4.7.2. Elektroliz Reaktörü ile Hidrojen Üretim Performansı

Elektroliz reaktörü yeninden tasarlanırken anot ve katot elektrotları arasındaki mesafenin reaktör çalışma verimi ve hidrojen gazı üretim hızı üzerine olan etkisini görmek amacıyla, kalın ve ince olarak iki farklı kauçuk çerçeve kullanılarak anot ve katot arasındaki mesafe 2.2 cm ve 0.8 cm olarak ayarlanmıştır. Bu iki farklı mesafelerde elde edilen çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir. Hidrojen üretimi sabit voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir ve sistem çalışması boyunca değişien akım yoğunluğu değerleri kayıt edilerek oluşturulan grafikler ile değerlendirilmiştir. Ayrıca hidrojen üretimi için harcanan enerji, Faraday verimi, enerji ve ekserji analizleri yapılarak hem kullanılan iyon değiştirici hem de elektrotlar arası mesafe göz önüne alınarak karşılaştırma yapılmıştır.

4.7.2.1.Anot ve Katot Arası Mesafe Uzun Olduğu Çalışmada Elde Edilen Sonuçlar

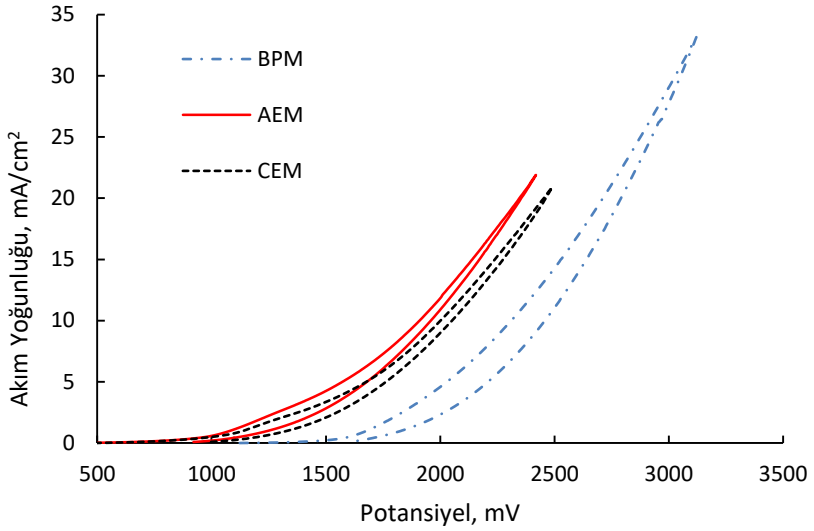
İyon değiştirici membranların elektroliz reaktöründe kullanılırken uygulanması gereken potansiyel farkları tayin etmek amacıyla açık devre potansiyeli ve dönüşümlü voltametri grafikleri incelenmiştir. Anot ve katot arasındaki mesafe 2.2 cm olarak ayarlandıktan sonra elde edilen açık devre potansiyel grafiği Şekil 4.59'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en düşük potansiyele sahip membran ADM olarak belirlenmiştir. En yüksek potansiyel fark BPM kullanıldığında elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı BPM elektroliz prosesinden kullanıldığı zaman istenilen akım yoğunluğunun elde edilebilmesi için sisteme daha fazla voltaj uygulanması gerekmektedir.



Şekil 4.59 Elektroliz reaktörü açık devre potansiyel grafikleri (a) KDM, (b) ADM, (c) BPM (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

Bipolar membran, elektroliz prosesinde kullanıldığı zaman p-n bağlantılı diyot gibi özellik göstermektedir. Bu özellik Anyon ve katyon katmanlarının birleşme noktasında bir tüketim bölgesi meydana gelmektedir ve bunun sonucunda bir potansiyel fark oluşturmaktadır (McDonald vd., 2014). Bu durum Şekil 4.59'da açıkça görülmektedir. Dönüşümlü voltametri sonuçları ise Şekil 4.60'da grafik olarak verilmiştir. Elektrotlar arası mesafe 2.2 cm olarak ayarlandığı zaman elektrolit direnci de aynı oranda artacağı için istenilen potansiyel farka ulaşmak için sisteme daha fazla voltaj uygulanması gerekmektedir. Buna göre 10 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşabilmek için BPM kullanıldığı zaman sisteme 2.5V ve üzerinde voltaj uygulanması gerekirken ADM ve KDM için bu değer yaklaşık 1.9V olarak bulunmuştur. Bu değerlere membranların içsel dirençlerinin de etkisi fazladır. Teorik olarak elektroliz prosesi

için uygulanması gereken potansiyel fark 1.23V iken sistemde meydana gelen kayıplar nedeniyle bu değer yükselmektedir fakat iyon transferleri sisteme pozitif katkı sağlamaktadır.

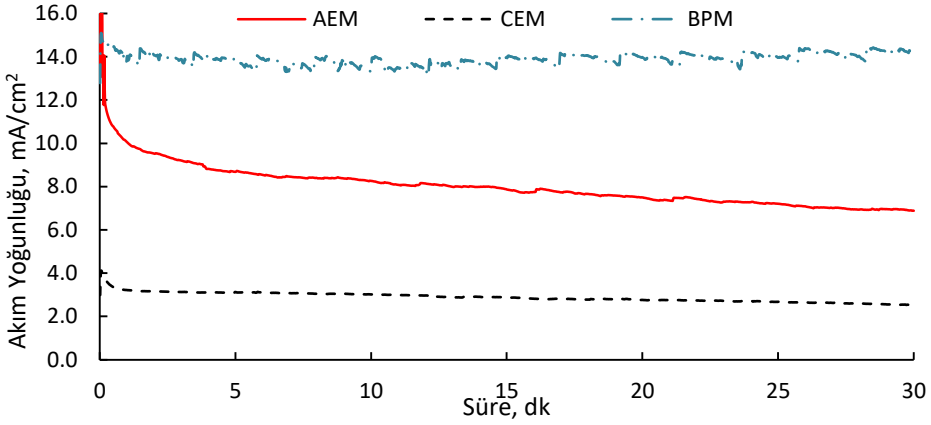


Şekil 4.60 Dönüşümlü voltametri grafiği (anot-katot arası mesafe 2.2 cm, anolyte: 1 M NaOH, catholyte: 1 M H_2SO_4)

Bipolar membranın elektroliz prosesinde daha yüksek potansiyel farklarda işletilmesinin sebebi yukarıda belirtildiği gibi p-n bağlantılı diyot gibi çalışmasından dolayıdır. Bu durumda sistemde bu potansiyelin üzerine çıkabilmek için daha fazla voltaj uygulanması gerekmektedir. Monopolar membranlar ile kıyaslandığı zaman aynı akım yoğunluğuna bipolar membran ile ulaşmak için daha fazla enerji ve güç harcanması gerekmektedir. Fakat bipolar membranda oluşan iyonlar da sisteme yaptıkları olumlu katkı ile bu durumu dengelemektedir.

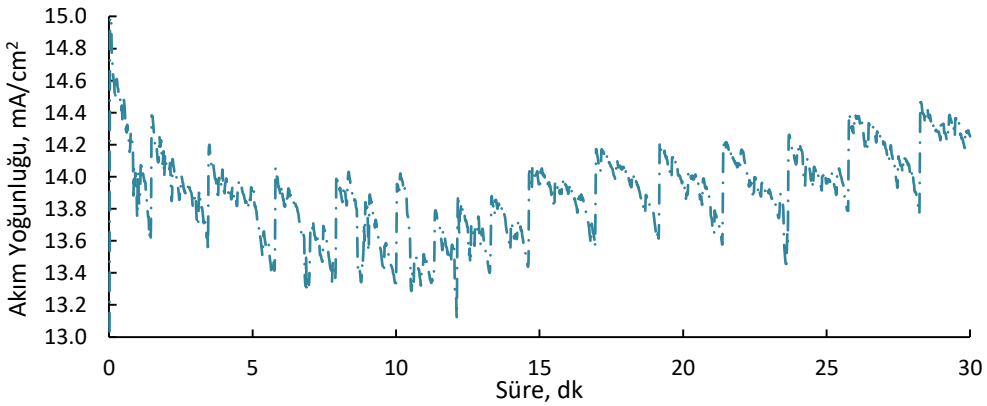
Hidrojen Gazı Üretim Hızı ve Hacmi

Elektroliz reaktörü elektrotların arası 2.2 cm olacak şekilde işletildiğinde, elde edilen akım yoğunluğu değişimi, hidrojen gazı üretim hızı ve hacimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.61'de verilen zamana bağlı akım yoğunluğu grafiğinde görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğuna BPM kullanıldığında ulaşılmıştır fakat sisteme 3.7 V potansiyel fark uygulandığı için harcanan enerji miktarı daha diğer membranlara göre daha fazladır. Burada BPM potansiyeli deneysel yöntem ile incelendiğinde 0.85 V olduğu görülmüştür. Sistem üzerinden akım geçebilmesi için öncelikle verilen bu değerin üzerine çıkılması gerekmektedir. Bu sebeple BPM için uygulanan potansiyel fark diğerlerine göre daha fazladır. BPM'ın suyu iyonlarına ayrıştırma özelliği sebebiyle de bu noktada daha fazla enerji harcanmaktadır.



Şekil 4.61 Potantiostatik mod ile hidrojen gazı üretimi akım yoğunluğu değişimi (anot-katot arası: 2.2 cm voltaj: BPM için 3.7 V, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

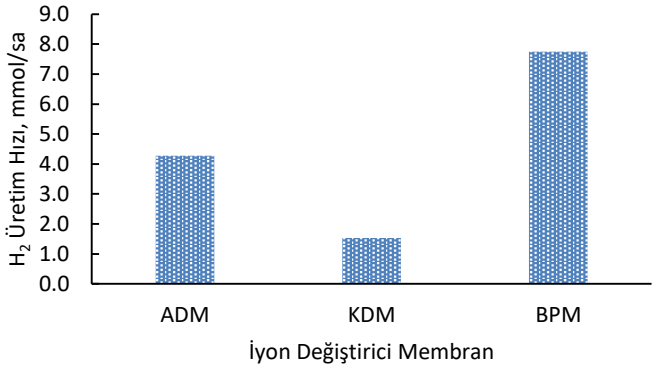
ADM ve KDM için 1.9 V potansiyel uygulandığı zaman en yüksek akım yoğunluğu ADM tarafından sağlanmıştır. İlginç olarak BPM kullanıldığı çalışmada akım yoğunluğu farklı bir eğilim göstermiştir. Zaman içerisinde akım yoğunluğu düşüş gösterirken belirli zaman aralıklarında akım yoğunluğunda sıçramalar izlenmiştir. Bu durum sistemin gerçekleşen reaksiyon sonucunda şarj edildiğini ve belli bir zaman sonrasında deşarj edildiğini göstermektedir. Bu değişimi daha yakından görmek amacıyla BPM ile gerçekleştirilen çalışma sonucu elde edilen akım yoğunluğu grafiği Şekil 4.62'de verilmiştir.



Şekil 4.62 Potantiostatik mod ile BPM hidrojen gazı üretimi akım yoğunluğu değişimi (anot-katot voltaj: 3.7 V BPM için, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

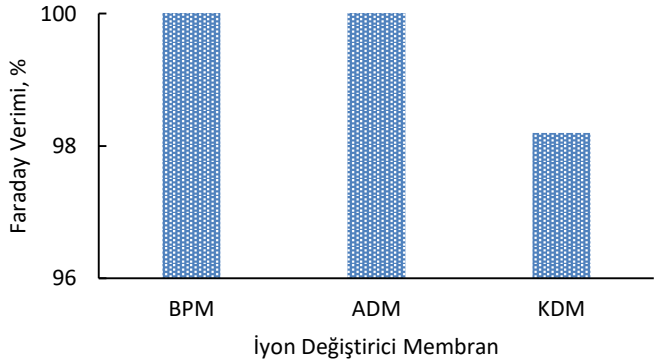
Yaklaşık olarak 0.5 mA/cm^2 olacak şekilde akım yoğunluğunda sıçrama görülmüştür. Bu durumu açıklamak için bipolar membranın yapısı kullanılabilir. BPM anyon ve katyon değiştirici tabakalardan oluştuğu için elektronların geçişine olanak sağlamamaktadır. Elektroliz reaksiyonları sonucunda oluşan elektronlar birikerek bir zaman sonunda sistem elektrik devresi

üzerinden transfer edilmektedir ve bunun da akım yoğunluğunda meydana gelen sıçramaların oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Farklı iyon değiştirici membranlar ile elde edilen hidrojen gazı üretim hızları Şekil 4.63'de verilmiştir. Buna göre en yüksek hidrojen gazı üretim hızı BPM kullanıldığı zaman ve 3.7 V potansiyel fark uygulandığı zaman elde edilmiştir.



Şekil 4.63 Hidrojen gazı üretim hızları (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

ADM ve KDM karşılaştırıldığında ise ADM daha yüksek hidrojen gazı üretim hızına sahip olduğu görülmektedir. ADM katot bölmesinde oluşan OH^- iyonlarını hızlı bir şekile anot bölmesine transfer edilmesini sağladığı için sistemin hidrojen gazı üretim verimini arttırmaktadır. İyon değiştirici membranların Faraday verimleri karşılaştırıldığında ise Şekil 4.64'de görüldüğü gibi en düşük verimin KDM'e ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.64 Faraday verimi karşılaştırılması (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

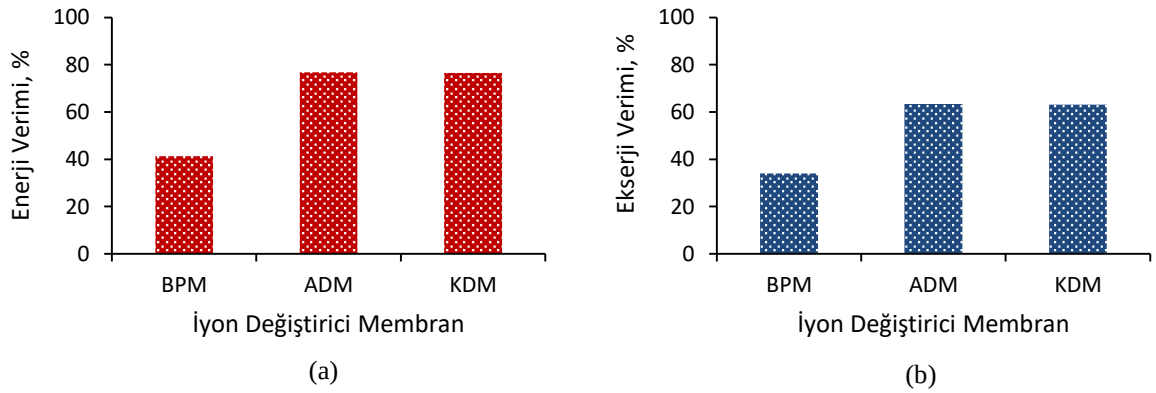
BPM ve ADM ile %100 oranında Faraday verimi elde edilmiştir fakat BPM ile daha fazla hidrojen gazı üretilişmiştir. Her ne kadar elde edilen hidrojen gazı BPM ile olsa da harcanan güç de BPM için daha fazladır. Buna rağmen iyon değiştirici membranların hidrojen gazı

üretiminde olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Gerçekleşen H^+ ve OH^- iyonlarının transferi sayesinde harcanan enerji miktarında azalma olmuştur.

Enerji ve Ekserji Analizi

Elektroliz prosesi işletimi sırasında elde edilen enerji ve ekserji verimleri sırasıyla Şekil 4.65 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Elektroliz prosesi enerji verimi incelendiği zaman BPM kullanımının enerji verimini (%41) oldukça düşürdüğü görülmektedir. Bu duruma BPM direncinin diğer monopolar membranlara göre daha yüksek olması ve aynı zamanda BPM'ın suyu iyonlarına ayırmak için ayrıca enerji tüketmesi neden olmaktadır. KDM ve ADM için enerji verimi %77 olarak hesaplanmıştır. Literatürde su elektroliz prosesi için verilen enerji verimleri %75-85 arasında değişmektedir (Li vd., 2009; Nikolic vd., 2010; Vincent ve Bessarabov, 2018). Monopolar membranlar ile elde edilen verimler bu aralığın içinde kalırken, BPM bu değerlerin çok altında sonuç vermiştir. Ayrıca elektrotlar arası mesafenin fazla olması sistem direncini arttırarak enerji sarfiyatının artmasına neden olmuştur.

Enerji terimi bir enerji kaynağının sadece niceliğini verirken, ekserji terimi ise enerji kaynağının nicelik ve niteliği hakkında bilgi verir. Bir enerji formunun veya maddenin ekserjisi onun faydasının, kalitesinin veya değişime neden olma potansiyelinin ölçüsüdür (Dincer, 2002). Bu kapsamda elektroliz prosesinin ekserji verimi hesaplanmıştır.

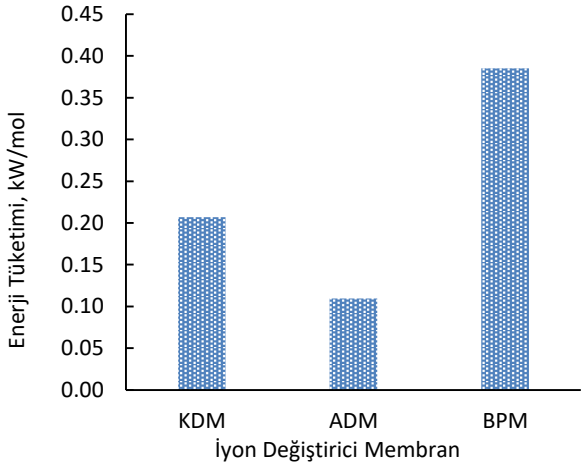


(a) (b)

Şekil 4.65 Elektroliz prosesi (a) enerji ve (b) ekserji verimleri (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

Elde edilen sonuçlara göre ekserji verimi BPM için %34 olarak hesaplanırken monopolar membranlar için %63 olarak hesaplanmıştır. Enerji veriminde olduğu gibi BPM için ekserji verimi de diğer membranlara göre daha düşük bulunmuştur. Elektroliz işleminde 1 mol hidrojen gazı üretmek amacıyla harcanan enerji miktarları iyon değiştirici membranların kullanımına

göre değişim göstermektedir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.66'da verilmiştir. Buna göre en yüksek enerji tüketimi BPM kullanıldığı zaman 0.38 kW/mol değeri ile gerçekleşmiştir. ADM kullanıldığı zaman ise enerji tüketimi 0.1 kW/mol değerine kadar düşmüştür.

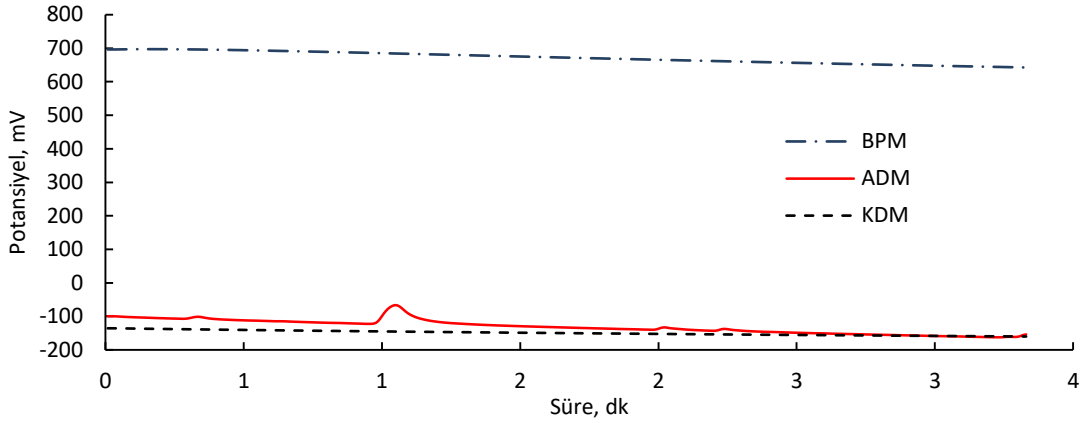


Şekil 4.66 Elektroliz prosesinde enerji tüketimi (anot-katot arası mesafe: 2.2 cm voltaj: 3.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

4.7.2.2.Anot ve Katot Arası Mesafe Kısa Olduğunda Elde Edilen Sonuçlar

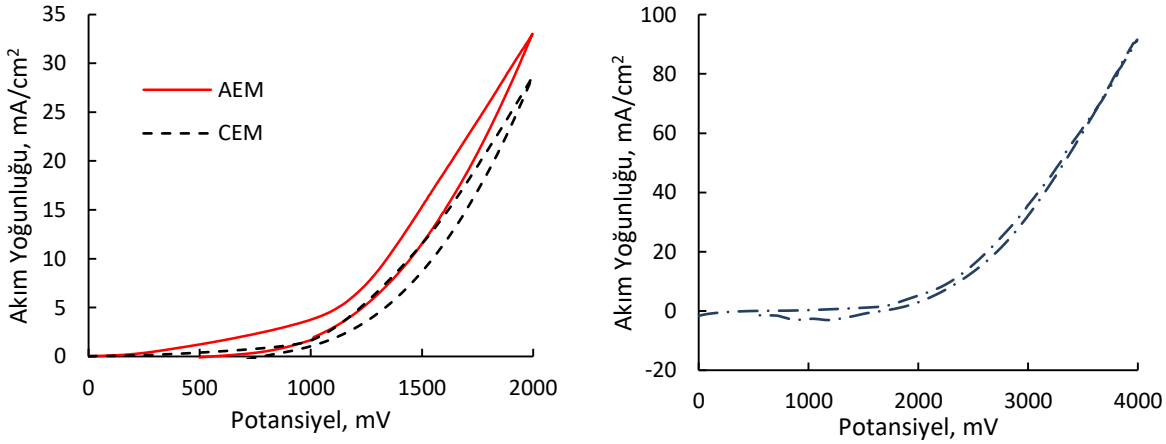
Anot ve katot arasındaki mesafe 2.2 cm'den 0.8 cm'e azaltılarak reaktör hidrojen gazı üretimini incelemek amacıyla çalıştırılmıştır. Sistem performansını değerlendirmek amacıyla açık devre potansiyeli ve dönüşümlü voltametri grafikleri elde edilerek reaktöre uygulanması gereken potansiyel belirlenmiştir. Anot ve katot arasında mesafe azaltıldıktan sonra iyon değiştirici membranlar ile elektroliz prosesinde elde edilen açık devre potansiyeli grafikleri Şekil 4.67'de verilmiştir. Açık devre potansiyeli ne kadar yüksek olursa sisteme bu potansiyelin üzerine çıkmak için o kadar fazla enerji verilmesi gerekmektedir. Bu sebeple membran potansiyeli düşük olan iyon değiştirici membranlar genellikle tercih edilmelidir.

Buna göre KDM ve ADM membranlar ile elde edilen negatif sonuçlar sistemin deşarj olduğunu ve elektrotlar üzerinde oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Anot-katot arasındaki mesafe 2.2 cm iken aynı membranlar ile pozitif sonuç elde edilen sonuçlar 100 mV üzerinde iken bu sefer eksi değerlere düşmüştür. BPM kullanıldığında ise anot-katot arası mesafe azaldığı zaman yaklaşık 150 mV bir azalma görülmüştür. Anot ve katot arasındaki mesafenin azalması ile solüsyondan kaynaklı direnç azalmakta ve sistemden akım geçisi kolaylaşmaktadır. Bu durumda sistemin enerji sarfiyatında da azalma meydana gelmektedir.



Şekil 4.67 Elektroliz reaktörü açık devre potansiyel grafikleri (a) KDM, (b) ADM, (c) BPM (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

Dönüşümlü voltametri sonuçları incelendiği zaman ise ADM ve KDM ile 1.5V potansiyel ile yüksek akım yoğunlukları (Şekil 4.68 (a)) elde edilirken BPM ile 2.5 V (Şekil 4.68 (b)) üzerinde aynı akım yoğunluğuna ulaşılmaktadır. Bu durum membran direncinin ve açık devre potansiyeli değerlerinin yüksek olması ile açıklanabilir. Elektrotlar arasındaki mesafe 2.2 cm olduğu durumda ADM ve KDM için aynı akım yoğunluğuna ulaşabilmek adına uygulanması gereken potansiyel 1.9 V iken mesafe azaltıldığında bu değer 1.5 V civarına düşmüştür.



Şekil 4.68 Dönüşümlü voltametri grafiği (a) ADM ve KDM, (b) BPM (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm, anolyte: 1 M NaOH, catholyte: 1 M H_2SO_4)

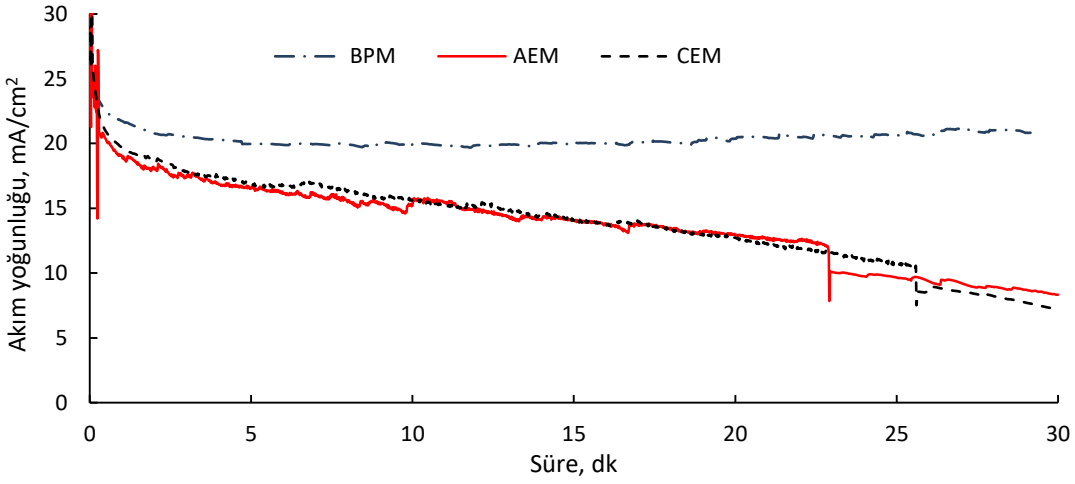
Diğer sonuçlarda olduğu gibi burada da ADM ile daha düşük potansiyel farklar uygulanarak daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşılabilmektedir. ADM OH^- iyonlarının transferini sağlayarak, katot bölmesinde OH^-iyonları ile H^+ iyonlarının yeniden su oluşumunu engellemiştir. Bu sayede hidrojen gazı üretimi artarken sistem verimi de artmıştır. BPM ise iki

katmanlı yapısından dolayı yüksek membran direncine sahiptir ve bu direncin üzerine çıkmak için sisteme fazladan en az 0.8 V potansiyel fark uygulanması gerekmektedir.

Elektrotlar arasında mesafe düşürüldüğünde elektrolit direnci azalarak gerekli potansiyel farkın azalmasını sağlamıştır. Uygulanan potansiyel fark arttırıldığında iyon değiştirici membranlar ile daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşılabilmektedir. Fakat bu durumda üretilen hidrojen gazı miktarı artarken tüketilen güç miktarı da artacaktır.

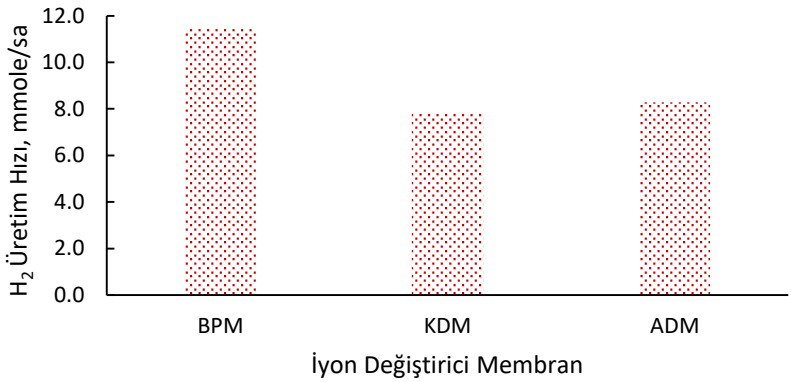
Hidrojen Gazı Üretim Hızı ve Hacmi

Hidrojen gazı üretimi sırasında Şekil 4.70'de verilen zamana bağlı elde edilen akım yoğunlu grafiği incelendiği zaman anot-katot arası mesafe azaldığında akım yoğunluğunun yaklaşık iki kat arttığı görülmektedir. BPM kullanıldığında 2.7 V potansiyel altında yaklaşık olarak 20 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşılmaktadır. ADM ve KDM membran kullanıldığında ise 20 mA/cm^2 civarında başlayan akım yoğunluğu 7 mA/cm^2 seviyelerine kadar düşmektedir. Akım yoğunluğunun azalmasındaki en büyük sebep zamanla H^+ ve OH^- iyonlarının azalması ile birlikte artan elektrolit direncidir.



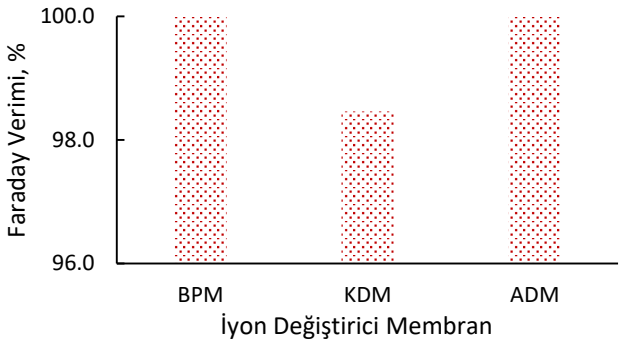
Şekil 4.69 Hidrojen gazı üretimi sırasında akım yoğunluğu değişimi (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4)

İyon değiştirici membranların hidrojen gazı üretim hızları incelendiği zaman en yüksek hız BPM ile elde edilmiştir fakat BPM ile çalışırken sisteme 2.7 V potansiyel uygulanmıştır. Monopolar iyon değiştirici membranlar incelendiği zaman ise ADM ile daha yüksek hızda hidrojen gazının üretildiği görülmektedir (Şekil 4.70).



Şekil 4.70 Hidrojen gazı üretim hızları (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

İyon değiştirici membranların Faraday verimleri (Şekil 4.71) karşılaştırıldığında ise en düşük verim KDM ile elde edilirken BPM ve ADM ile %100 oranında verim elde edilmiştir. İyon değiştirici membranlar kullanıldığı zaman hidrojen gazı üretim hızı ve elde edilen hidrojen gazı miktarı da artmaktadır. Kullanılan iyon değiştirici membranlar H^+ ve OH^- iyonlarının transferini sağlayarak oluşan gazların iyonlardan üretilmesini sağlamışlardır.

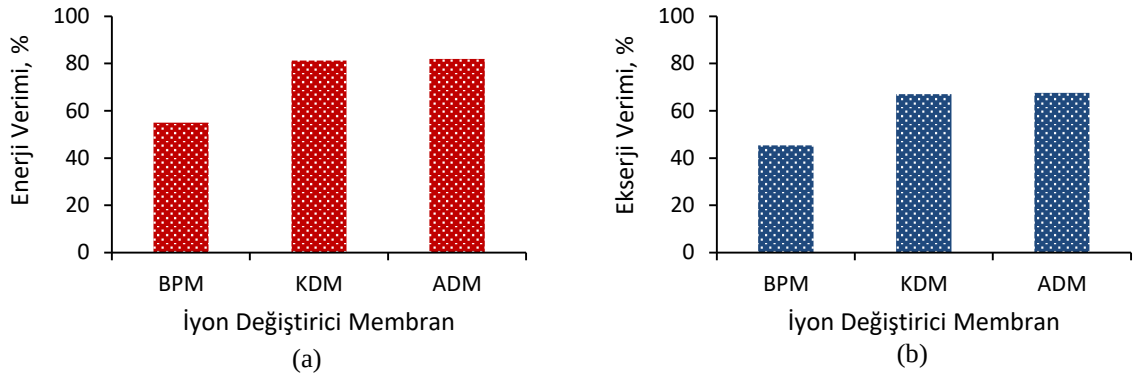


Şekil 4.71 Faraday verimi karşılaştırılması (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

Enerji ve Ekserji Analizi

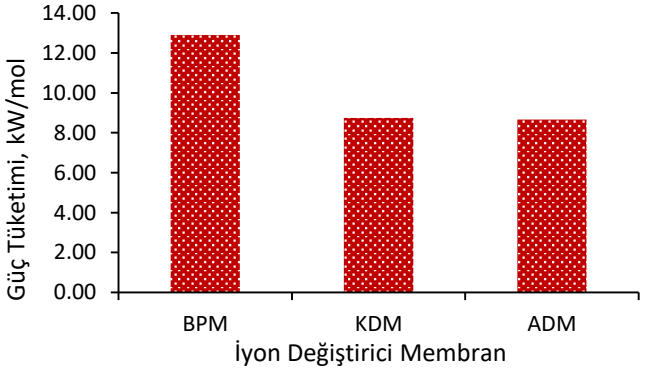
Elektrotlar arası mesafe 0.8 cm olarak ayarlandıktan sonra yürütülen elektrodiyaliz çalışmalarında elde edilen enerji ve ekserji verimleri sırasıyla Şekil 4.72 (a) ve (b)'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BPM enerji verimi elektrotlar arası mesafe azaltıldığında ilk çalışmaya göre %35 oranında artış göstererek %55 seviyesine yükselmiştir. Aynı şekilde monopolar membranlar için bu artış %5 oranında gerçekleşerek %81 seviyesine yükselmiştir.

Elektrotlar arası mesafe elektrolit direncini doğrudan etkilediği için sarf edilen enerji miktarını da etkilemektedir.



Şekil 4.72 Elektroliz prosesi (a) enerji ve (b) ekserji verimleri (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

Ekserji verimleri incelindiğinde ise aynı eğilim burada da görülmektedir. Enerji veriminde olduğu gibi ekserji veriminde de elektrotlar arası mesafe 0.8 cm olarak ayarlandığı zaman aynı oranda artış sağlanmıştır. BPM için ekserji verimi %45 olarak hesaplanırken, KDM için %67 ve ADM için %68 oranında ekserji verimi elde edilmiştir. Elektroliz prosesinde Şekil 4.73'de verilen grafikte 1 mol hidrojen gazı üretmek için harcanan enerji miktarlarına baktığımız zaman en yüksek enerji tüketimi 0.289 kW/mol olarak BPM kullanıldığı zaman gerçekleşmiştir. KDM ve ADM membranlar kullanıldığı zaman enerji tüketimi 0.196 kW/mol seviyesine düşmüştür. BPM ile daha yüksek oranda hidrojen gazı üretilebilmesine rağmen harcanan enerji daha yüksek seviyede olmuştur.



Şekil 4.73 Elektroliz prosesinde enerji tüketimi (anot-katot arası mesafe: 0.8 cm voltaj: 2.7 V BPM için, ADM ve KDM için 1.9 V, anolit: 1 M NaOH, katolit: 1 M H_2SO_4).

Sonuç olarak, iyon değiştirici membranların elektroliz prosesinde kullanılması ile hidrojen gazı üretim oranı artarken enerji sarfiyatı açısından yüksek verim elde edilmiştir. İyon değiştirici membranlar arasında en yüksek verim ADM ile elde edilmiştir. Her ne kadar BPM ile yüksek miktarlarda hidrojen gazı elde edilse de membran direncinin yüksek olması nedeniyle enerji verimi düşük kalmıştır.

4.7.3. Hidrojen Gazı Üretiminin Ekonomik Değerlendirilmesi

Hidrojen üretiminin enerji verimliliği ve maliyet açısından uygun olabilmesi için 60 g (H_2)/kWsa veya 1 $/kg maliyetle üretilme şartlarını sağlıyor olması gerekir (Zou vd., 2007a, 2007b). Literatürde yer alan bazı çalışmalarda su elektroliz prosesi ile ortalama 20-40 g (H2)/kWsa enerji harcanarak hidrojen üretilebileceğini ve maliyet açısından da yaklaşık olarak 1.5-3 $/kg arasında olduğu belirtilmiştir (Randolph, 2013). Bunun yanı sıra %20-30 KOH solüsyonu kullanılarak yapılan alkali elektroliz çalışmalarında 1100 - 700 $/kg arasında maliyet ortaya çıkarken 4.5-7.5 kWsa/Nm^3 enerji sarfiyatı yapılmıştır. Buna ek olarak proton değiştirici membranlar kullanılarak yapılan çalışmalarda ise 1750 – 1000 $/kg arasında maliyet ortaya çıkmıştır. Enerji tüketimi ise 5.8 – 7.3 kWsa/Nm^3 civarında olmuştur. Anyon değiştirici membranlar kullanıldığı zaman enerji tüketimi 5.2 – 4.8 kWsa/Nm^3 civarında olduğu belirtilirken bu proses halen araştırma ve geliştirme aşamasında olduğu için maliyet açısından net bir bilgi bulunmaktadır (Dincer vd., 2016; Feng vd., 2013; Nazemi vd., 2017; Vincent ve Bessarabov, 2018).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tekstil atıksularının arıtılarak yeniden kullanılması amacıyla BPMED prosesi ve öncesinde atıksulardan renk giderimi amacıyla ön arıtma olarak kullanılabilecek ön arıtma yöntemleri bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Ayrıca BPMED prosesinde harcanan enerjinin bir kısmını geri kazanabilmek adına, iyon değiştirici membranlı elektroliz prosesi test edilerek tüm sistemlerin enerji ve ekserji analizleri incelenmiştir. Elde edilen veriler aşağıda verilen sonuçlar ve öneriler bölümlerinde değerlendirilmiştir.

5.1.SONUÇLAR

- Ham tekstil atıksuları ön arıtma prosesleri kullanılmadan doğrudan BPMED prosesi ile arıtıldığında iyon değiştirici membranların tekstil atıksuyu içerisinde bulunan organik madde, boya ve sertliğe neden olan +2 değerlikli iyonlar (Ca^{2+}, Mg^{2+}) tarafından hızla kirlenerek tıkanmalara neden olmuştur.
- Tekstil atıksuyu ile doğrudan temas halinde olan anyon değiştirici membran boya ile kaplanarak belirli bir süre sonrasında kullanılamaz hale gelmiştir. Bu durum tekstil boyama prosesinde kullanılan boyaların eksi yüklü olduğunu ortaya koymaktadır. Tıkanmaların önüne geçmek ve membran ömrünü uzatmak için ön arıtma metotlarının kullanılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır.
- Tekstil atıksuları içerisinde bulunan organik maddenin giderilmesi için en ucuz yöntem olan biyolojik arıtma yöntemi başarılı bir şekilde uygulanarak %65 oranında organik madde giderimi elde edilmiştir.
- Biyolojik arıtma yöntemi ile renk giderim verimi %10-30 arasında değiştiği için atıksudan renk giderimi amacıyla farklı yöntemlerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Biyolojik arıtma yöntemi sonrasında BPMED prosesi çalıştırıldığında atıksu iletkenlik değeri hızlı bir şekilde azalma gösterse de zaman içerisinde meydana gelen tıkanmalardan dolayı biyolojik arıtma sonrasında farklı bir ön arıtma yönteminin kullanılması ihtiyacı doğmuştur.
- Polimer bazlı kimyasal ile çöktürme yapıldığında arıtma sonrasında atıksu içerisinde reaksiyona girmeden kalan fazla kimyasal madde bipolar BPMED prosesinde iyon değiştirici membranların tıkanmasına neden olarak sistemin çalışma zamanını uzatmış ve daha fazla güç harcanmasına neden olmuştur. Bu kimyasal düşük konsantrasyonda

kullanıldığında ise renk giderim verimi düşük kalmıştır. Bu sebeple BPMED prosesi öncesinde polimer bazlı renk giderici kimyasalların kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

- Ozon ile oksidasyon sonucunda daha küçük parçalara ayrılan organik maddeler membran gözeneklerinin tıkanmasına neden olarak BPMED sistemin daha yavaş çalışmasına neden olmuştur. Fakat kimyasal renk giderici ile çöktürme yöntemiyle karşılaştırıldığında BPMED sistemi ozon ile oksidasyon sonucunda daha hızlı çalışmıştır.
- Yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkan önemli bir bilgi de atıksu içerisinde bulunan boya çözeltisinin negatif yüklü olduğudur. Bu bilgi anyon değiştirici membranların boya çözeltisi ile kaplanması ve tıkanması sonucunda elde edilmiştir. Bu sayede kuvvetli baz anyon değiştirici reçine kullanılarak boya çözeltisinin atıksulardan alınarak anyon değiştirici reçine üzerinde adsorplanması sağlanmıştır.
- Boya çözeltisinin yanı sıra anyon değiştirici reçine atıksu içerisinde bulunan negatif iyonlarıda bünyesine alarak bu iyonların asit ve baz tarafına geçmesini engellemiş ve BPMED prosesinde elde edilen HCl solüsyonunun daha saf hale gelmesini sağlamıştır.
- İyon değiştirici reçineler atıksu renk değerini %99 üzerinde giderek BPMED prosesinde kullanılan membranların ömrünün uzamasını sağlamış ve arıtılan atıksuların tekstil proseslerinde yeniden kullanılabilme olasılığını arttırmıştır.
- Boya çözeltisini ve iyonları bünyesine alan iyon değiştirici reçineler atıksu içerisine Cl^- ve OH^- vererek Cl^- iyon konsantrasyonunun ve atıksu pH değerinin artmasına neden olmuştur. İyon değiştirici reçine prosesinde Cl^- iyon konsantrasyonun artması ile BPMED prosesinde elde edilen HCl asit konsantrasyonunun artmasını sağlayarak, artan pH değeri ile birlikte de sertliğe neden olan iyonları çöktürerek sertlik değerinde giderim sağlamıştır.
- BPMED prosesine yaptığı olumlu etkinin yanında iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyon ile yeniden kullanılabilme olasılığı, iyon değiştirici reçine ile renk giderim yönteminin BPMED prosesi için en uygun ön arıtma yöntemi olduğunu ortaya koymaktadır.
- Sertliğe neden olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının BPMED prosesinde üretilen NaOH ile tepkimesi sonucunda BPM üzerinde çökerek membranı tıkadığı bilinmektedir ve bu

durum yürütülen deneyler ile de kanıtlanmıştır. Atıksu toplam sertlik değerinin BPMED prosesi öncesinde giderilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır.

- Ön arıtma yöntemlerinin en sonunda ise kum filtresi veya mikrofilte kullanılarak atıksu içerisinde kalan küçük katı partiküllerin giderilmesi gerekmektedir. Bu sayede küçük partiküllerin membranları tıkaması engellenerek membran ömrü ve sistem çalışma performansı arttırılabilir.
- BPMED prosesine atıksu pH değerinin etkisini görmek amacıyla, ön arıtma yöntemlerinin kullanımı sonrasında elde edilen atıksuların giriş pH değerleri değiştirilerek çalıştırılmıştır. Yapılan çalışmalar atıksu pH değeri azaldıkça BPMED prosesi arıtma performansı yavaşlamıştır ve asidik şartlarda daha uzun sürelerde arıtma gerçekleşmiştir.
- Atıksu ilk pH değeri 8 olarak ayarlandığında 1 saatten kısa sürede iletkenlik 0.3 mS/cm seviyesine kadar düşürülmüştür. Bu durum kullanılan iyon değiştirici membranların atıksu pH değişimine karşı hassas olduklarını ve en iyi pH 7-8 aralığında çalıştığını ortaya koymaktadır.
- BPMED prosesinde dikkat edilmesi gereken diğer önemli parametre ise uygulanan akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu limit akım yoğunluğu değerini geçtiğinde suyun ayrışması gerçekleşeceği için sistem çalışma performansı düşmektedir ve membran yüzeyinde suyun ayrışması gerçekleşerek atıksu pH değerlerinde sert düşüşlere neden olmaktadır.
- BPMED prosesinin çalışabileceği en uygun akım yoğunluğunu değerlendirmek amacıyla BPMED 10, 15, 20 ve 30 V potansiyel fark uygulanarak çalıştırılmıştır ve sistemin en iyi performansı 15V ile sağladığı görülmüştür.
- Yapılan çalışmalarda edilen sonuçlara göre zamanla atıksudan iyonlar giderilip atıksu iletkenlik değeri azaldığında atıksu direnci artmaktadır ve bununla birlikte membran yüzeyinde meydana polarizasyon da artmaktadır. Artan polarizasyon ile beraber membran yüzeyinde suyun ayrışması gerçekleşmektedir. Bu durum atıksu pH değerinde ani düşmelere neden olmaktadır.
- Atıksuda ani pH değişimlerini engelemek için atıksu iletkenlik değeri çok düşük değerlere gelmeden önce sistem çalışması durdurulmalı ve atıksu çıkış iletkenlik değeri bu duruma göre ayarlanmalıdır.

- BPMED prosesinde elde edilen ürünlerin yeniden kullanılabilmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda sistemde elde edilen asit, baz ve arıtılmış suların tekstil proseslerinde kullanılabileceği görülmektedir.
- Asit ve baz ayrıca ön arıtma yöntemlerinde nötralizasyon amaçlı da kullanılabilmektedir.
- Yukarıda verilen örneklerin haricinde BPMED prosesinde elde edilen asit ve baz elektroliz prosesinde elektrolit olarak kullanılmıştır. Anot ve katot arasına bölmelerin ayrılmasını ve bölmeler arasında iyon transferini sağlamak amacıyla iyon değiştirici membranlar ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre anyon değiştirici membranın hidrojen üretim verimini arttırdığı ve düşük potansiyellerde yüksek verimle çalıştığı görülmüştür.
- BPMED prosesinde enerji ve ekserji analizi yapılarak sistem çalışma performansı değerlendirilmiştir. Yapılan analizlerde enerji veriminin genel olarak %10 oranının altında kaldığı ve ekserji veriminin de genelde %1 seviyesinin çok altında olduğu görülmüştür.
- Bipolar membranın elektroliz prosesinde kullanılması ile 11.4 mmol/sa gibi yüksek hidrojen gazı üretim oranlarına yüksek potansiyel farklarda (2.7 ve 3.7 V) ulaşılmıştır. Buna rağmen en düşük enerji ve ekserji verimleri sırasıyla %55 ve %45 olarak bipolar membran kullanıldığında elde edilmiştir.
- Yüksek potansiyellerde çalışılmasının nedeni bipolar membranın yapısından dolayı p-n bağlantılı diyot özelliği göstermesi ve membran tabakalarının ara yüzeyinde 850 mV potansiyel fark oluşturmasından kaynaklandığı söylenebilir.
- Bipolar membran hidrojen üretimi sırasında sabit bir akım yoğunluğu sağladı ve çalışma boyunca akım yoğunluğu ortalama 20 mA/cm^2 olarak ölçülürken, monopolar membranlar kullanıldığında akım yoğunluğu 20 mA/cm^2 seviyesinden 7 mA/cm^2 seviyesine kadar düşüş gösterdi.
- Katyon değiştirici membran ise elektroliz prosesinde düşük verimle kullanılabilmektedir.
- Elektroliz prosesinde elektrotlar arasındaki mesafe sistem performansını ciddi şekilde etkilemektedir. Elektrotlar arası mesafe 2.2 cm uzunluğundan 0.8 cm uzunluğuna azaltıldığında enerji verimi, ekserji verimi, hidrojen üretim hızı ve akım yoğunluğu değerleri sırasıyla %34, %32, %47 ve %42 oranlarında artış göstermiştir.

- Elektroliz prosesinde, hidrojen üretimi gerçekleşirken elektrolit olarak atıksu kullanıldığında atıksu arıtımını nasıl etkilediği başka bir konu olarak araştırılmıştır. Buna göre OH^- iyonlarının transferi ile atıksu pH değerinin arttığı ve bu sayede sertliğe neden olan iyonların OH^- iyonları ile tepkimesi sonucunda elektroliz prosesi sonunda çöktürülerek giderilebileceği ortaya çıkarılmıştır.
- Tekstil boyama işleminde tuz olarak NaCl kullanıldığında ise, elektroliz prosesi anot bölmesinde klor gazı oluşmaktadır. Oluşan bu klor gazının organik madde ve boya çözeltisini oksitleyerek arıtım yapma yeteneği oldukça yüksektir.

5.2.ÖNERİLER

Bu bölümde çalışma sonrasında devam niteliği sağlayacak bir takım önerilere yer verilmiştir. Tuz konsantrasyonu atıksuların yeniden kullanılmasına engel teşkil ettiği için arıtılması gerekli ve bu arıtım maliyetlidir. BPMED prosesi bu konuda ürün olarak asit, baz ve temiz su oluşturduğu için önemli bir arıtma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Aşağıda BPMED prosesini tekstil atıksularının arıtılması amacıyla kullanırken sistem performansını arttırmaya yönelik bir takım öneriler verilmiştir;

- Bipolar membran elektrodiyaliz prosesinde atıksu iletkenlik değeri azaldıkça sistem toplam direnci artmaktadır ve bu artış atıksuda ani pH değişikliklerine neden olurken aynı zamanda da enerji tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek için membranlar arasında iletken ayraçlar kullanılabilir.
- Bunun yanı sıra membranlar arasında karşık iyon değiştirici reçine kullanılarak sistemde sürekli iletkenlik sağlanabilir ve BPMED prosesi kapasitif elektrodiyaliz prosesi şeklinde çalıştırılabilir.
- BPMED prosesi enerji ve ekserji verimi çok düşük olduğu için bu verimleri yükseltmeye yönelik çalışmalar yapılabilir. Elektrodiyaliz prosesi ile arıtım yapılırken aynı zamanda da hidrojen gazı üretimi sistem enerji ve ekserji verimlerini yükseltecektir.
- BPM kullanılarak yürütülen elektroliz çalışmalarında membran direnci yüksek olduğu için enerji tüketimi fazla olmuştur ve sonuç olarak enerji ve ekserji verimleri çok düşük hesaplanmıştır. Bu konuda elektroliz prosesine özel daha düşük dirence sahip BPM geliştirilmesi üzerine çalışmalar olumlu katkılar sağlayabilir.

- Anyon değiştirici reçineler ön arıtma olarak seçildiğinde reçineler BPMED prosesine entegre edilmesi ile birlikte aynı reaktör içerisinde renk ve KOI giderimi sağlanması üzerine yapılacak çalışmalar kompakt arıtma alternatifleri sağlayacaktır.
- Tekstil atıksularının proses bazında ayrıştırılarak sadece tuzlu atıksuların BPMED prosesinde arıtılması üretilen asit ve baz konsantrasyonunu arttırırken atıksu arıtım maliyetlerinin düşürülmesine yardımcı olabilir
- BPMED prosesine nanoteknoloji ile fotokatalitik özellik eklenmesi sistemin daha düşük enerji ile çalışarak ve daha yüksek arıtım verimine ulaşması konsuunda önemli katkılar sağlayacaktır.
- Güneş ve rüzgar enerjinin BPMED prosesine entegre edilmesi sistem işletim maliyetini düşürerek prosesin ticarileşmesine katkı saylayacaktır.
- Elektromanyetik alan kullanılarak iyon transferinin sağlanması BPMED prosesine yeni yollar açacaktır.

KAYNAKLAR

Achoh, A., Zabolotsky, V., Melnikov, S., 2019. Conversion of water-organic solution of sodium naphtenates into naphtenic acids and alkali by electrodialysis with bipolar membranes 212, 929–940.

Ahmad, N., Baddour, R.E., 2014. A review of sources, effects, disposal methods, and regulations of brine into marine environments. Ocean Coast. Manag. 87, 1–7.

Akhoundi, A., Nazif, S., 2018. Sustainability assessment of wastewater reuse alternatives using the evidential reasoning approach. J. Clean. Prod. 195, 1350–1376.

Al-Faifi, H., Al-Omran, A.M., Nadeem, M., El-Eter, A., Khater, H.A., El-Maghraby, S.E., 2010. Soil deterioration as influenced by land disposal of reject brine from Salbukh water desalination plant at Riyadh, Saudi Arabia. Desalination 250, 479–484.

Amjad, M., Gardy, J., Hassanpour, A., Wen, D., 2018. Novel draw solution for forward osmosis based solar desalination. Appl. Energy 230, 220–231.

Arowo, M., Zhao, Z., Li, G., Chu, G., Sun, B., Shao, L., 2018. Ozonation of o-phenylenediamine in the presence of hydrogen peroxide by high-gravity technology. Chinese J. Chem. Eng. 26, 601–607.

Asghar, A., Raman, A.A.A., Daud, W.M.A.W., 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. J. Clean. Prod. 87, 826–838.

Aydin, M.I., Yuzer, B., Ongen, A., Okten, H.E., Selcuk, H., 2018. Comparison of ozonation and coagulation decolorization methods in real textile wastewater. Desalin. Water Treat. 103.

Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., Adham, S., Kumar, M., 2009. Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes. J. Memb. Sci. 326, 392–399.

Baker, R.W., 2012. Membrane Technology and Applications, Third Edit. ed, Membrane Technology and Research, Inc. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, California.

Benvenuti, T., Krapf, R.S., Rodrigues, M. a. S., Bernardes, a. M., Zoppas-Ferreira, J., 2014. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis.

Sep. Purif. Technol. 129, 106–112.

Benvenuti, T., Siqueira Rodrigues, M.A., Bernardes, A.M., Zoppas-Ferreira, J., 2017. Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. J. Clean. Prod. 155, 130–138.

Chehade, G., Demir, M.E., Dincer, I., Yuzer, B., Selcuk, H., 2018. Experimental investigation and analysis of a new photochemical reactor for hydrogen production (under review). Int. J. Hydrogen Energy.

Chekioua, A., Delimi, R., 2015. Purification of H_2SO_4 of Pickling Bath Contaminated by Fe(II) Ions Using Electrodialysis Process. Energy Procedia 74, 1418–1433.

Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M., 2000. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry 31, 189–197.

Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E., 2015. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. J. Environ. Manage. 147, 55–72.

David, S., Claire, G., Stephan, T., Jon, B., Alison, B., 2010. Managing the reverse osmosis concentrate from the Western Corridor Recycled Water Scheme. Water Pract. Technol. 5.

Dawoud, M.A., Al Mulla, M.M., 2012. Environmental Impacts of Seawater Desalination: Arabian Gulf Case Study. Int. J. Environ. Sustain. 1, 22–37.

Dilaver, M., Hocaoğlu, S.M., Soydemir, G., Dursun, M., Keskinler, B., Koyuncu, İ., Ağtaş, M., 2018. Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. J. Clean. Prod. 171, 220–233.

Dincer, I., 2002. The role of exergy in energy policy making. Energy Policy 30, 137–149.

Dincer, I., Zamfirescu, C., 2016. Other Hydrogen Production Methods. Sustain. Hydrog. Prod. 411–439.

Epsztein, R., Nir, O., Lahav, O., Green, M., 2015. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme. Chem. Eng. J. 279, 372–378.

Faucher, M., Serre, É., Langevin, M.È., Mikhaylin, S., Lutin, F., Bazinet, L., 2018. Drastic energy consumption reduction and ecoefficiency improvement of cranberry juice deacidification by electrodialysis with bipolar membranes at semi-industrial scale: Reuse

of the recovery solution. J. Memb. Sci. 555, 105–114.

Feng, S., Shen, K., Wang, Y., Pang, J., Jiang, Z., 2013. Concentrated sulfonated poly (ether sulfone)s as proton exchange membranes. J. Power Sources 224, 42–49.

Fernandez-Gonzalez, C., Dominguez-Ramos, A., Ibañez, R., Irabien, A., 2016. Electrodialysis with Bipolar Membranes for Valorization of Brines. Sep. Purif. Rev. 45, 275–287.

Ferrer, J.S.J., Laborie, S., Durand, G., Rakib, M., 2006. Formic acid regeneration by electromembrane processes. J. Memb. Sci. 280, 509–516.

Ganley, J.C., 2009. High temperature and pressure alkaline electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy 34, 3604–3611.

Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B., Pinoy, L., 2014. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis. J. Environ. Manage. 140, 69–75.

GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.Á., 2019. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H2O2/Fe2+/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. Sci. Total Environ. 651, 551–560.

Gomez-Herrero, E., Tobajas, M., Polo, A., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F., 2019. Removal of imidazolium-based ionic liquid by coupling Fenton and biological oxidation. J. Hazard. Mater. 365, 289–296.

Goodman, N.B., Taylor, R.J., Xie, Z., Gozukara, Y., Clements, A., 2013. A feasibility study of municipal wastewater desalination using electrodialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation. DES 317, 77–83.

Ilhan, F., 2012. Sızıntı Sularının Elektrodiyaliz Prosesiyle Arıtılabilirliğinin ve Geri Kazanım Amaçlı Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi.

Ilhan, F., Kabuk, H.A., Kurt, U., Avsar, Y., Sari, H., Gonullu, M.T., 2014. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Evaluation of treatment and recovery of leachate by bipolar membrane electrodialysis process. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 75, 67–74.

Jović, V.D., Jović, B.M., Lačnjevac, U., Krstajić, N. V., Zabinski, P., Elezović, N.R., 2018. Accelerated service life test of electrodeposited NiSn alloys as bifunctional catalysts for

alkaline water electrolysis under industrial operating conditions. J. Electroanal. Chem. 819, 16–25.

Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M., 2002. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. Water Res. 36, 4717–4724.

Kelly, N.A., 2014. Hydrogen production by water electrolysis, Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution. Woodhead Publishing Limited.

Korngold, E., Aronov, L., Belayev, N., Kock, K., 2005. Electrodialysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate. Desalination 172, 63–75.

Korngold, E., Aronov, L., Daltrophe, N., 2009. Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant. Desalination 242, 215–227.

Lafi, R., Gzara, L., Lajimi, R.H., Hafiane, A., 2018. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 132, 105–113.

Lee, H.J., Strathmann, H., Moon, S.H., 2006. Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity. Desalination 190, 43–50.

Li, S. De, Wang, C.C., Chen, C.Y., 2009. Water electrolysis for H2 production using a novel bipolar membrane in low salt concentration. J. Memb. Sci. 330, 334–340.

Lin, J., Ye, W., Huang, J., Ricard, B., Baltaru, M.C., Greydanus, B., Balta, S., Shen, J., Vlad, M., Sotto, A., Luis, P., Van Der Bruggen, B., 2015. Toward Resource Recovery from Textile Wastewater: Dye Extraction, Water and Base/Acid Regeneration Using a Hybrid NF-BMED Process. ACS Sustain. Chem. Eng. 3, 1993–2001.

Lindstrand, V., Sundström, G., Jönsson, A.S., 2000. Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. Desalination 128, 91–102.

Loganathan, K., Chelme-Ayala, P., Gamal El-Din, M., 2016. Pilot-scale study on the treatment of basal aquifer water using ultrafiltration, reverse osmosis and evaporation/crystallization to achieve zero-liquid discharge. J. Environ. Manage. 165, 213–223.

Luo, T., Young, R., Reig., P., 2015. Aqueduct Projected Water Stress Country Rankings. Technical Note. Washington, D.C.

Macedonio, F., Katzir, L., Geisma, N., Simone, S., Drioli, E., Gilron, J., 2011. Wind-Aided Intensified eVaporation (WAIV) and Membrane Crystallizer (MCr) integrated brackish water desalination process: Advantages and drawbacks. Desalination 273, 127–135.

Mahmoud, A., Hoadley, A.F.A., 2012. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. Water Res. 46, 3364–3376.

Marder, L., Sulzbach, G.O., Bernardes, A.M., Zoppas Ferreira, J., 2003. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis, içinde: Journal of the Brazilian Chemical Society.

Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G., Kiros, Y., 2012. Advanced alkaline water electrolysis. Electrochim. Acta 82, 384–391.

McDonald, M.B., Ardo, S., Lewis, N.S., Freund, M.S., 2014. Use of bipolar membranes for maintaining steady-state pH gradients in membrane-supported, solar-driven water splitting. ChemSusChem 7, 3021–3027.

Mekonnen, M.M., Hoekstra, Y.A., 2016. Four Billion People Experience Water Scarcity. Sci. Adv. 2:e1500323, 1–7.

Merkel, A., Ashrafi, A.M., Ečer, J., 2018. Bipolar membrane electrodialysis assisted pH correction of milk whey. J. Memb. Sci. 555, 185–196.

Millet, P., Mbemba, N., Grigoriev, S.A., Fateev, V.N., Aukauloo, A., Etie, C., 2010. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives 6, 0–8.

Mizeraczyk, J., Jasiński, M., 2016. Plasma processing methods for hydrogen production. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 75, 24702.

Moura Bernardes, A., Rodrigues, M.A.S., 2014. Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches, 1. ed, Springer Heidelberg New York Dordrecht London. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., 2007. Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. Desalination.

Nazemi, M., Padgett, J., Hatzell, M.C., 2017. Acid/Base Multi-Ion Exchange Membrane-Based

Electrolysis System for Water Splitting. Energy Technol. 5, 1191–1194.

Nikolic, V.M., Tasic, G.S., Maksic, A.D., Saponjic, D.P., Miulovic, S.M., Marceta Kaninski, M.P., 2010. Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis - Energy saving. Int. J. Hydrogen Energy 35, 12369–12373.

Otero, J., Sese, J., Michaus, I., Santa Maria, M., Guelbenzu, E., Irusta, S., Carrilero, I., Arruebo, M., 2014. Sulphonated polyether ether ketone diaphragms used in commercial scale alkaline water electrolysis. J. Power Sources 247, 967–974.

Park, E.J., Capuano, C.B., Ayers, K.E., Bae, C., 2018. Chemically durable polymer electrolytes for solid-state alkaline water electrolysis. J. Power Sources 375, 367–372.

Park, H., Choe, S., Kim, H., Kim, D., Cho, G., Park, Y., Hyun, J., Ha, D., Hyun, S., Kim, S., 2018. Applied Surface Science Direct fabrication of gas diffusion cathode by pulse electrodeposition for proton exchange membrane water electrolysis. Appl. Surf. Sci. 444, 303–311.

Peláez-Cid, A.A., Herrera-González, A.M., Salazar-Villanueva, M., Bautista-Hernández, A., 2016. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. J. Environ. Manage. 181, 269–278.

Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A., Ortiz, I., 2014. Integration of Nanofiltration for the Sustainable Management of Reverse Osmosis Brines. Chem. Eng. Trans. 39, 85–90.

Phillips, R., Edwards, A., Rome, B., Jones, D.R., Dunnill, C.W., 2017. Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design. Int. J. Hydrogen Energy 42, 23986–23994.

Praneeth, K., Manjunath, D., Bhargava, S.K., Tardio, J., Sridhar, S., 2014. Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electrodialysis-evaporation integrated process. Desalination 333, 82–91.

Reig, M., Casas, S., Valderrama, C., Gibert, O., Cortina, J.L., 2016. Integration of monopolar and bipolar electrodialysis for valorization of seawater reverse osmosis desalination brines: Production of strong acid and base. Desalination 398, 87–97.

Riaño, B., Coca, M., García-González, M.C., 2014. Evaluation of Fenton method and ozone-based processes for colour and organic matter removal from biologically pre-treated swine

manure. Chemosphere 117, 193–9.

Ricci, B.C., Ferreira, C.D., Aguiar, A.O., Amaral, M.C.S., 2015. Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. Sep. Purif. Technol. 154, 11–21.

Rizzo, L., Selcuk, H., Nikolaou, a. D., Meriç Pagano, S., Belgiorno, V., 2013. A comparative evaluation of ozonation and heterogeneous photocatalytic oxidation processes for reuse of secondary treated urban wastewater. Desalin. Water Treat. 52, 1414–1421.

Rosa, V., 1995. New materials for water electrolysis diaphragms. Int. J. Hydrogen Energy 20, 697–700.

Scarazzato, T., Buzzi, D.C., Bernardes, A.M., Romano Espinosa, D.C., 2015. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. J. Clean. Prod. 91, 241–250.

Shah, Y.T., 2014. Water for Energy and Fuel Production, 1st Edition. ed. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Shahmansouri, A., Min, J., Jin, L., Bellona, C., 2015. Feasibility of extracting valuable minerals from desalination concentrate: a comprehensive literature review. J. Clean. Prod. 100, 4–16.

Strathmann, H., 2010a. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. Desalination 264, 268–288.

Strathmann, H., 2010b. Chapter 6 Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment, Sustainability Science and Engineering. Elsevier.

Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2006. An Introduction to Membrane Science and Technology 394.

Strathmann, H., Grabowski, A., Eigenberger, G., 2013. Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 10364–10379.

Talukder, E., Majumder, M., 2017. Effects of Salt Concentration on the Dyeing of Various Cotton Fabrics with Reactive Dyes 6, 7–14.

Tan, Y.J., Sun, L.J., Li, B.T., Zhao, X.H., Yu, T., Ikuno, N., Ishii, K., Hu, H.Y., 2017. Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of

dyeing wastewater with high chemical oxygen demand. Desalination 419, 1–7.

Tang, J., Jia, S., Qu, S., Xiao, Y., Yuan, Y., Ren, N.-Q., 2014. An integrated biological hydrogen production process based on ethanol-type fermentation and bipolar membrane electrodialysis. Int. J. Hydrogen Energy 39, 13375–13380.

Thompson, L.J., Gray, V., Lindsay, D., Von Holy, A., 2006. Carbon:nitrogen:phosphorus ratios influence biofilm formation by Enterobacter cloacae and Citrobacter freundii. J. Appl. Microbiol. 101, 1105–1113.

Tran, A.T.K., Mondal, P., Lin, J., Meesschaert, B., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., 2015. Simultaneous regeneration of inorganic acid and base from a metal washing step wastewater by bipolar membrane electrodialysis after pretreatment by crystallization in a fluidized pellet reactor. J. Memb. Sci. 473, 118–127.

Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., Turgut, Z., 2012. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. Dye. Pigment. 92, 897–901.

Vajnhandl, S., Valh, J.V., 2014. The status of water reuse in European textile sector. J. Environ. Manage. 141C, 29–35.

Valladares Linares, R., Li, Z., Yangali-Quintanilla, V., Ghaffour, N., Amy, G., Leiknes, T., Vrouwenvelder, J.S., 2015. Life cycle cost of a hybrid forward osmosis - low pressure reverse osmosis system for seawater desalination and wastewater recovery. Water Res. 88, 225–234.

Van der Bruggen, B., Milis, R., Vandecasteele, C., Bielen, P., Van San, E., Huysman, K., 2003. Electrodialysis and nanofiltration of surface water for subsequent use as infiltration water. Water Res. 37, 3867–74.

Vargas-Barbosa, N.M., Geise, G.M., Hickner, M.A., Mallouk, T.E., 2014. Assessing the utility of bipolar membranes for use in photoelectrochemical water-splitting cells. ChemSusChem 7, 3017–3020.

Vermaas, D.A., Sassenburg, M., Smith, W.A., 2015. Photo-assisted water splitting with bipolar membrane induced pH gradients for practical solar fuel devices. J. Mater. Chem. A 3, 19556–19562.

Vincent, I., Bessarabov, D., 2018. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 81, 1690–1704.

Wang, M., Wang, K. kai, Jia, Y. xiang, Ren, Q. chun, 2014. The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electrodialysis. J. Memb. Sci. 452, 54–61.

Wei, Y., Wang, Y., Zhang, X., Xu, T., 2013. Comparative study on the treatment of simulated brominated butyl rubber wastewater by using bipolar membrane electrodialysis (BMED) and conventional electrodialysis (ED). Sep. Purif. Technol. 110, 164–169.

Wendt, H., Hofmann, H., 1989. Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis. J. Appl. Electrochem. 19, 605–610.

Yan, Z.Q., Zeng, L.M., Li, Q., Liu, T.Y., Matsuyama, H., Wang, X.L., 2016. Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling. Sep. Purif. Technol. 166, 135–141.

Yang, Y., Gao, X., Fan, A., Fu, L., Gao, C., 2014. An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis. J. Memb. Sci.

Yao, J., Wen, D., Shen, J., Wang, J., 2016. Zero discharge process for dyeing wastewater treatment. J. Water Process Eng. 11, 98–103.

Yuzer, B., Aydin, M.I., Bulut, F.B., Palamutcu, S., Emer, U., Bekbolet, M., Pak, S., Selçuk, H., 2015. Reuse of the treated textile wastewater and membrane brine in the wet textile processes: distorting effects on the cotton fabric. Desalin. Water Treat. 56, 997–1009.

Zeng, K., Zhang, D., 2010. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Prog. Energy Combust. Sci. 36, 307–326.

Zhang, K., Wang, M., Gao, C., 2012. Ion conductive spacers for the energy-saving production of the tartaric acid in bipolar membrane electrodialysis. J. Memb. Sci. 387–388, 48–53.

Zhang, K., Wang, M., Wang, D., Gao, C., 2009. The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electrodialysis. J. Memb. Sci. 341, 246–251.

Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., 2011. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation. J. Memb. Sci. 378, 101–110.

Zhao, S., Wang, Z., 2017. A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination. J. Memb. Sci. 524, 214–224.

Zheng, Y., Yu, S., Shuai, S., Zhou, Q., Cheng, Q., Liu, M., Gao, C., 2013. Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. Desalination 314, 89–95.

Zou, J.J., Zhang, Y. ping, Liu, C.J., 2007a. Hydrogen production from partial oxidation of dimethyl ether using corona discharge plasma. Int. J. Hydrogen Energy 32, 958–964.

Zou, J.J., Zhang, Y.P., Liu, C.J., 2007b. Hydrogen production from dimethyl ether using corona discharge plasma. J. Power Sources 163, 653–657.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	BURAK YÜZER
Doğum Yeri	BEYOĞLU
Doğum Tarihi	11.07.1985
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0212 473 7070-18052
E-Posta Adresi	byuzer@istanbul.edu.tr
Web Adresi	http://aves.istanbul.edu.tr/byuzer/



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Marmara Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Çevre Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	17.07.2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	Marmara Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Çevre Mühendisliği Programı

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Çevre Mühendisliği Programı

Makale ve Bildiriler

Akgul, D., Yuzer, B. vd. (2018) "Nitrogen converters in various landfill leachates", Polish Journal of Environmental Studies, 27(5).

Akgul, D., Mertoglu, B. ve Yuzer, B. (2011) "Characterization of landfill leachates in Turkey", Fresenius Environmental Bulletin, 20(10).

Aydin, M. I., Yuzer, B. vd. (2018) "Comparison of ozonation and coagulation decolorization methods in real textile wastewater", Desalination and Water Treatment, 103.

Chehade, G., Yuzer, B. vd. (2018) "Experimental investigation and analysis of a new photoelectrochemical reactor for hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, ss. 1–10.

Doganli, G., Yuzer, B. vd. (2016) "Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO_2 coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement", Journal of Coatings Technology Research, 13(2).

Yuzer, B. vd. (2015) "Reuse of the treated textile wastewater and membrane brine in the wet textile processes: distorting effects on the cotton fabric", Desalination and Water Treatment, 56(4), ss. 997–1009.

Yuzer, B. vd. (2016) "A multifaceted aggregation and toxicity assessment study of sol–gel-based TiO_2 nanoparticles during textile wastewater treatment", Desalination and Water Treatment, 57(11).

Yuzer, B., Akgul, D. ve Mertoglu, B. (2012) "Effect of High Ammonia Concentration on UASB Reactor Treating Sanitary Landfill Leachate", Fen Bilimleri Dergisi, 24(2), ss. 59–67.