T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKATALİTİK ELEKTRODİYALİZ MEMBRAN REAKTÖRÜ İLE EVSEL ATIKSULARIN TUZSUZLAŞTIRILMASI VE GERİ KULLANILMASI

Damla ÖZAKTAÇ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Burak YÜZER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, 15 Ocak 2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Prof. Dr.] [Hüseyin SELÇUK] (Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Yaşar AVŞAR]
[Yıldız Teknik Üniversitesi]
[İnşaat Fakültesi]

[Doç. Dr.] [Serkan EMİK]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

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-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 117Y194 numaralı TÜBİTAK WATER JPI projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim hayatına başladığım ilk günden itibaren desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle her daim yanımda olan ve yol gösteren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK hocama teşekkürü borç bilirim.

En zor zamanlarımda yanı başımda olan, umudumu kaybettiğim an omuzlarımdan elini hiç eksik etmeyen, sevincimi ve üzüntümü paylaştığım, akademik ve manevi destekleriyle yolumu aydınlatan ve tez yazım aşamasında en büyük desteği veren kıymetli eş danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Burak YÜZER'e ve fedakâr eşi, kıymetli ablam Meltem YÜZER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansın bana kazandırmış olduğu değerli arkadaşım, manevi ablam Arş. Gör. Ayşe Elif ATEŞ'e varlığından ötürü minnettarım. Her zorluğun üstesinden birlikte gelebildiğimiz ve beraber yürüdüğümüz akademik yolculuğumuz daim olsun. Uzakta dahi olsa akademik ve manevi desteğini her zaman yakından hissettiğim, her soruma sabırla, içtenlikle yanıt bulan değerli hocam Arş. Gör. Dr. M. İberia AYDIN'a, bana olan inancını hiç kaybetmeyip, her koşulda beni motive eden can arkadaşım Merve OKUMUŞ AYDIN'a ayrıca teşekkür ederim.

Engin tecrübeleriyle ve her durumda öğrencilerin yanında olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Serdar AYDIN'a manevi katkılarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 117Y194 numaralı 'Eko-Güvenli Tarım için Temiz Su ve Hidrojenin Verimli Birlikte Üretimi için Yeni Bir Fotokatalitik Sistemin Geliştirilmesi ve Test Edilmesi' başlıklı WATER JPI projesi ile desteklenmiştir. Bilim insanı olma yolunda ilerleyen genç nesile ve bilime sunduğu katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, doğduğumdan bugüne kadar sonsuz sevgisini bağışlayan, varlığıyla hayata tutunduğum, annemden öte olan fedakâr babaannem Nahide ÖZAKTAÇ'a ve bugünleri görmemi sağlayan değerli dedem Hasan ÖZAKTAÇ'a, her zaman arkamda dimdik duran amcam Erdal ÖZAKTAÇ'a ve babam Faruk ÖZAKTAÇ'a, neşemi, sıkıntımı paylaştığım biricik kız kardeşim Beste ÖZAKTAÇ'a ve isimlerini sayamadığım aile fertlerime, dostlarıma bu süreçte beni yalnız bırakmadıkları için teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2021 Damla ÖZAKTAÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
1.1. TEZİN AMACI 1
1.2. KAPSAM 2
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. EVSEL ATIKSU KARAKTERİZASYONU 3
2.2. EVSEL ATIKSUYUN SULAMA SUYU OLARAK GERİ KULLANIMI 4
2.3. ATIKSU TUZSUZLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ 6
2.3.1. Ters Ozmos (RO) 8
2.3.2. Nanofiltrasyon (NF) 9
2.3.3 Membran Biyoreaktör 10
2.3.4. Elektrodiyaliz Sistemi 11
2.3.4.1. Elektrot ve Elektrot Reaksiyonları 11
2.3.4.2. Membranlar 12
2.3.4.3 Seperatörler 14
2.4. FOTOELEKTROKATALİTİK ARITMA 14
2.5. EŞZAMANLI HİDROJEN ÜRETİMİ VE ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ 16
3. MALZEME VE YÖNTEM **23**
3.1. ATIKSU KARAKTERİZASYONU VE ANALİZ YÖNTEMLERİ 25
3.2. EVSEL VE TEKSTİL KARIŞIK ATIKSULARINDA ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE RENK GİDERİMİ 26
3.3. REAKTÖR TASARIMI 27
3.3.1 TiO_2 Nanofilm Kaplı Elektrotların Hazırlanması 31
3.3.1.1. Sol-Gel Hazırlama Metodu 32
3.4. TUZSUZLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI 33

3.5. HİDROJEN ÜRETİMİ....34
3.6. ENERJİ VE GİDERİM VERİMİ HESAPLAMALARI....34
3.6.1. Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji İhtiyacı....35
3.6.2. Deiyonizasyon Prosesi için Gerekli Enerji....35
3.6.3. Desalinasyon İşleminin Gibbs Serbest Enerjisi....35
4. BULGULAR....36
4.1. FKED REAKTÖRÜ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ....36
4.2. FKED REAKTÖR İLE ARITMA ÇALIŞMALARI....39
4.2.1. Reaktör Tasarımı 1 ile Gerçekleştirilen Desalinasyon Çalışmaları....39
4.2.2. Reaktör Tasarımı 2 ile Gerçekleştirilen Desalinasyon Çalışmaları....43
4.3. FKED REAKTÖRÜNDE KOİ VE TOK GİDERİM VERİMİNİN İNCELENMESİ....51
4.4. FKED REAKTÖR İLE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ....52
4.5. FKED REAKTÖRDE MEMBRAN TIKANMA PROBLEMİ VE SEBEPLERİ....54
4.6. FKED REAKTÖR İLE ARITITILMIŞ ATIKSUYUN HİDROPONİK SEBZE ÜRETİMİNDE KULLANIMI....57
4.6.1. İyon Değiştirici ve FKED Prosesinde Arıtılmış Atıksuların Karakterizasyonu....58
4.6.2. Hidroponik Ürün Seçimi ve Atıksu Karakterine Göre Gübre Hazırlama....58
4.6.3. Hidroponik Domates ve Marul Üretim Metodu....59
4.6.4. Fide Dikimi ve Hidroponik Üretim....60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ....64
5.1. SONUÇLAR....64
5.2. ÖNERİLER....65
KAYNAKLAR....66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Membran prosesleri ve gözenek boyutları (Aslan, 2016) 8

Şekil 2.2 Sızıntı atıksuların arıtımında bir NF uygulamasının akım şeması 9

Şekil 2.3 Membran biyoreaktörler, a) harici b) dâhili (batık) konfigurasyonlar (Judd, 2006). 10

Şekil 2.4 Elektroliz ile desalinasyon işlemi prensibi 11

Şekil 2.5 UV ışığı altında TiO_2 fotokataliz mekanizması (Barakat ve Kumar, 2016) 15

Şekil 2.6 Eş zamanlı Hidrojen üretimi ve Atıksu Arıtma Yöntemleri 16

Şekil 2.7 Konvensiyonel iki bölmeli mikrobiyal elektroliz hücresinin şeması (Demir, 2018) 18

Şekil 2.8 Atıksu elektroliz hücresi 19

Şekil 2.9 Basit bir elektrodiyaliz reaktörü dizilimi 20

Şekil 3.1 Tez çalışmaları özet şeması 24

Şekil 3.2 Atıksu renk giderimi çalışmalarında kullanılan iyon değiştirici reçine kolonu. 27

Şekil 3.3 Reaktör için membran dizilimi ve solüsyonların konumunu gösteren akım şeması 28

Şekil 3.4 Fotokatalitik reaktör içerisinde iyon transferleri ve oluşan reaksiyonların şematik gösterimi 29

Şekil 3.5 Fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü (a) karşıdan, (b) yandan ve (c) üstten görüntüsü. 30

Şekil 3.6 Laboratuvar ölçekli fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü (a) 1. tasarım, (b) 2. tasarım gösterimi ve kullanılan ekipmanlar (c) reaktör bağlantı parçaları ve kontrol cihazları 31

Şekil 3.7 Fotoanot bölmesi elektrot hazırlama aşamaları a) Sol-gel kaplama yapılmadan önce, b) Sol- gel kaplama yapıldıktan sonra 32

Şekil 3.8 Sol-gel hazırlama yöntemi 33

Şekil 4.1 FKED reaktörü ışıklı ve ışıksız Döngüsel voltametri grafiği (0,1M Na_2SO_4 solüsyon ve 16 cm^2 elektrot alanı) 36

Şekil 4.2 FKED reaktörü ışıklı ve ışıksız lineer süpürme voltametrisi grafiği (0.1M Na_2SO_4 solüsyon ve 16 cm^2 elektrot alanı). 37

Şekil 4.3 FKED reaktörü açık devre potansiyeli ışıklı ve ışıksız ortamda değişim grafiği (0,1M Na_2SO_4 solüsyon ve 360 cm^2 elektrot alanı). 38

Şekil 4.4 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi. 40

Şekil 4.5 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi....41

Şekil 4.6 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi. 42

Şekil 4.7 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi....43

Şekil 4.8 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi (1,5V)....44

Şekil 4.9 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi (1,5V)....45

Şekil 4.10 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi (1,5V)....46

Şekil 4.11 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi (1,5V)....47

Şekil 4.12 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişim grafiği (3V) 48

Şekil 4.13 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişim grafiği (3,0V) 49

Şekil 4.14 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişim grafiği (3,0V) 50

Şekil 4.15 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişim grafiği (3.0V)....51

Şekil 4.16 FKED reaktör ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışmaları H2 gazı üretimi 52

Şekil 4.17 H_2 gazı miktarı ve üretim hızları 53

Şekil 4.18 FKED ile atıksu arıtımı sonrası absorbans değerlerinin karşılaştırılması 54

Şekil 4.19 FKED arıtma sonrası korozyon ve katotta renk giderimi....55

Şekil 4.20 FKED prosesi ile atıksu arıtımı sonrası kirlenmiş membranlar 55

Şekil 4.21 Anot+Katot arıtma sıralaması ile FKED reaktörünün çalıştırılması. 57

Şekil 4.22 Biyolojik arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli kök suyu ile domates fidesi gelişimi. 60

Şekil 4.23 Biyolojik arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli kök suyu ile marul fidesi gelişimi. 61

Şekil 4.24 Renk giderimi prosesi+FKED ile arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli kök suyu ile domates fidesi gelişimi. 61

Şekil 4.25 Renk giderimi prosesi+FKED ile arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli köksuyu ile marul fidesi gelişimi. 62

Şekil 4.26 Standart hidroponik yöntem ile domates fidesi gelişimi. 62

Şekil 4.27 Standart hidroponik yöntem ile marul fidesi gelişimi. 63

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2-1 Atıksu içerisinde bulunan kirletici bileşenler ve çevresel etkileri 4

Tablo 2-2 Uluslararası standartlar göre sulama suyu kalite parametreleri 5

Tablo 2-3 Arıtılmış atıksuyun sulama suyu olarak geri kullanımında sağlanması gereken değerler 6

Tablo 2-4 Membran Proseslerde Sürücü Kuvvetler 13

Tablo 3-1 Atık analizleri ve uygulanan ölçüm yöntemleri.....25

Tablo 3-2 Anyon ve katyon değiştirici membran özellikleri.....28

Tablo 3-3 Tuzsuzlaştırma çalışmaları sırasında takip edilen parametreler ve arıtma konfigürasyonu 33

Tablo 4-1 Farklı elektrot malzemelerinde elde edilen fotoakım yoğunlukları.....38

Tablo 4-2 Atık su analiz sonuçları.....58

Tablo 4-3 Domates ve marul için olması gereken pH ve EC değerleri.....59

Tablo 4-4 Besin elementi içerisindeki makro ve mikro elementler.....59

Tablo 4-5 Saksılar içerisindeki besin çözeltilerinin pH ve EC değerleri 63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	**Açıklama**
V	: Elektriksel gerilim, volt
C	: Konsantrasyon (mg/L)
R	: Direnç, Ω

Kısaltmalar	**Açıklama**
FEK	: Fotoelektrokatalitik
ED	: Elektrodiyaliz
FK	: Fotokatalitik
FKED	: Fotokatalitik Elektrodiyaliz
Na	: Sodyum
UV	: Ultraviyole
Cl	: Klorür
TOK	: Toplam Organik Karbon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Eİ/EC	: Elektriksel İletkenlik
NaCl	: Sodyum Klorür
TiO_2	: Titanyum Dioksit
KAS	: Kentsel Atıksu
SAR	: Sodyum Adsorpsiyon Oranı
RO	: Ters Ozmos
MBR	: Membran Biyoreaktör
LSV	: Lineer Voltametri Taraması
TTIP	: Titanyum (IV) izopropoksit
NP	: Nanopartikül
NF	: Nanofiltrasyon
OCP	: Açık Devre Potansiyeli

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKATALİTİK ELEKTRODİYALİZ MEMBRAN REAKTÖRÜ İLE EVSEL ATIKSULARIN TUZSUZLAŞTIRILMASI VE GERİ KULLANILMASI

Damla ÖZAKTAÇ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burak YÜZER

Son yıllarda tüm dünyada ve ülkemizde küresel iklim değişikliği etkisini oldukça yoğun olarak göstermektedir. Ülkemiz kuraklık ve buna bağlı olarak kıtlıkla karşı karşıya kalmıştır. Temiz su kaynaklarının hızla tüketimi, hızla artan nüfus ve sanayileşme nedeniyle kişi başına düşen su miktarı her geçen gün azalmaktadır. Ülkemizin su sorunu yaşamaması adına mevcut su kaynaklarının korunmasının yanı sıra alternatif su kaynaklarının üretilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu noktada atıksuların arıtılarak tarımsal sulama alanında kullanılması önemli bir alternatif su kaynağı oluşturmaktadır. Su kaynağı oluşturmanın yanı sıra ülkelerin kalkınması için olmazsa olmaz şartlardan biri de yenilenebilir enerji kullanım miktarını arttırmak olacaktır. Atıksuların arıtılması için kullanılacak yöntem ise maliyet açısından uygulanabilir ve enerji verimli olmalıdır. Bu projenin amacı, arıtılmış kentsel atıksularının (KAS) yeniden kullanımında tarımsal sulama ihtiyacının karşılanması, verimli enerji açığa çıkaran üçüncül bir arıtma teknolojisi olarak yerinde enerji kaynakları (solar ve UV) kullanan yeni bir arıtma prosesi geliştirmek ve uygulanabilirliğini incelemektir. Çalışmada yukarıda belirtilen sorunlara çözüm aramak amacıyla fotokatalik elektrodiyaliz reaktörü (FKED) tasarlanarak, atıksuların biyolojik arıtma sonrasında tasarlanan reaktör ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda iki farklı boyutta tasarlanan FKED reaktöründe anot olarak TiO_2 nanopartikül kaplı titanyum plaka, katot olarak ise kaplamasız titanyum plaka kullanılmıştır. Reaktörde anot bölmesi güneş simülatörü kullanılarak aydınlatılmış ve aynı zamanda da sisteme 1,5V ve 3V potansiyel fark uygulanarak tuzsuzlaştırma işlemi uygulanmıştır. Ayrıca

FKED reaktörü ile atıksu arıtımı sırasında ise katot bölmesinde H_2 gazı oluşmaktadır ve bu çalışma kapsamında reaktörün H_2 üretim kapasitesi incelenmiştir. Sonuç olarak reaktörde 1-1,5 mA/cm^2 fotoakım üretilirken, en yüksek 8,3 mg/L/dk iyon transfer hızlarına ulaşılmıştır. Bunların yanı sıra reaktörde oluşan OH• radikalleri ve yüklü organik maddelerin iyon değiştirici membranlar üzerinden taşınımı sayesinde %52 oranında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi sağlanmıştır. Son olarak elde edilen arıtılmış su ile domates ve marul yetiştirilerek arıtılmış atıksuyun hidroponik tarım alanında kullanılabilme alternatifi değerlendirilmiştir. Yetiştirilen tarım ürünleri, kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında arıtılmış atıksuyun tarım ürünleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Elde edilen veriler ışığında FKED reaktörünün atıksuların tuzsuzlaştırılması ve KOİ giderimi kullanımının uygun olduğu, arıtım sırasında ortaya çıkan H_2 gazı ile enerji geri kazanımı sağladığı ve arıtılan atıksuların tarım alanında yeniden kullanılabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Fotokatalitik elektrodiyaliz, atıksu tuzsuzlaştırma, hidroponik sulama, hidrojen üretimi, iyon değiştirici membran

Ocak 2021, 83 sayfa.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

Damla ÖZAKTAÇ

Desalination and Reuse of Domestic Wastewater by Photocatalytic Electrodialysis Membrane Reactor

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Burak YÜZER

Recently, the impact of global climate change has been intensely seen all over the world and in our country. Our country has faced drought and related famine. Due to the rapid consumption of clean water resources, the rapidly increasing population and industrialization, the amount of water per person is decreasing day by day. In order to prevent our country from experiencing water problems, it has become a necessity to protect existing water resources as well as to produce alternative water resources. At this point, the treatment of wastewater and its use in agricultural irrigation constitute an important alternative water resource. In addition to finding new water resources, one of the compulsory requirements for the development of countries will be to increase the amount of renewable energy use. The method to be used for wastewater treatment should be cost-effective and energy efficient. The aim of this project is to meet the need for agricultural irrigation in the reuse of treated urban wastewater (UWW), to develop a new treatment process that uses in-situ energy sources (solar and UV) as a tertiary treatment technology that utilizes efficient energy, and to examine its applicability. In this study, photocatalytic electrodialysis reactor (PCED) was designed to find solutions to the above-mentioned problems, and the treatability of wastewater was investigated with the reactor designed after biological treatment. In this context, in the PCED reactor designed in two different sizes. Also, TiO_2 nanoparticle coated titanium plate was used as anode and uncoated titanium plate as cathode. In the reactor, the anode compartment was illuminated using a solar simulator and at the same time, desalination studies were conducted by applying 1,5V and 3V potential difference to the system. In addition, during wastewater treatment with the PCED reactor, H_2 gas is generated in the cathode compartment and the H_2 production capacity of the

reactor was investigated within the scope of this study. As a result, around 1-1,5 mA/cm^2 photocurrent was produced in the reactor, and the highest ion transfer rates of 8,3 mg /L/ min were achieved. In addition, 52% of chemical oxygen demand (COD) removal efficiency was achieved by the transport of OH• radicals and transfer of the charged organic substances to the concentrate compartment through ion-exchange membranes. Finally, the opportunity of using treated wastewater in the field of hydroponic agriculture by growing tomatoes and lettuce with the purified water obtained was evaluated. When the produced agricultural products are compared with the control samples, it is seen that the treated wastewater does not have a negative effect on the agricultural products. It can be concluded that the PCED reactor might be suitable treatment method for desalination of wastewaters and removal of COD. The reactor also provides energy recovery by generated H_2 gas during treatment, and the treated wastewater can be reused in the agricultural activities.

January 2021, 83 pages.

Keywords: Photocatalytic Electrodialysis, wastewater desalination, hydroponic irrigation, hydrogen production, ion exchange membrane

1. GİRİŞ

Günümüzde ülkelerin ve toplumların varlıklarını sürdürebilmeleri için ihtiyaç duydukları en önemli iki konu temiz su ve enerji kaynaklarına kolay erişimdir. Hızla artan insan nüfusu ve karbon kaynaklı yakıtların kullanılması sonucunda ortaya çıkan küresel ısınma nedeniyle temiz su kaynakları hızla tükenirken, mevcut su kaynakları ise hızla kirlenmektedir. Bunun yanı sıra ülkemizde fosil yakıtların yerini yenilenebilir enerji kaynakları ile doldurarak enerji konusunda dışa bağımlılığı azaltmak büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda temiz su kaynaklarının korunmasını sağlarken, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile de çevreyi korumak adına birçok çalışma yapılmaktadır. Bu tez kapsamında ise evsel atıksular yeni bir fotoelektrokimyasal reaktör ile tuzsuzlaştırılırken aynı zamanda da üretilecek hidrojen gazının kullanım alternatifleri değerlendirilmiştir.

1.1. TEZİN AMACI

Küresel ısınmanın etkisini gösterdiği son yıllarda ülkemiz su kıtlığı ve kuraklık tehlikesi ile karşı karşıya kalmıştır. Bu nokta tatlı su kaynaklarının hızla tükenmesi nedeniyle araştırmacılar alternatif su kaynaklarının oluşturulması konusunda çalışmalar yapmaktadır. Bu tez çalışmasında öncelikle atıksuların biyolojik arıtma sonrası ekonomik ve enerji verimli bir yöntem ile arıtımı sonucunda ortaya çıkan arıtılmış atıksuyun yeniden kullanılabilirliğini test etmek amaçlanmıştır.

Ekonomik ve arıtma sırasından yan ürün oluşturmayan bir yöntem olarak, elektrodiyaliz ve fotoelektrokimyasal reaksiyonların aynı anda gerçekleşebileceği bir fotoelektrodiyaliz reaktör kullanılarak evsel atıksuların tuzsuzlaştırılması hedeflenmiştir. Tuzsuzlaştırma işlemi sırasında atıksu içerisinde bulunan zararlı mikroorganizmaların fotoelektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan $OH^{\bullet}$ radikalleri ile parçalanarak atıksuyun dezenfeksiyon işleminin yapılması çalışmanın diğer bir amacıdır. İyonlardan arındırılarak tuzsuzlaştırılan evsel atıksuları, daha sonra tarım veya bahçe sulama amacıyla yeniden kullanılabilecektir.

Reaktör işletimi sırasında ise katot bölmesinde değerli bir yan ürün olarak çevreye zararsız bir enerji taşıyıcı olan hidrojen gazı üretilmektedir. Üretilen hidrojen gazının kullanım alternatiflerini değerlendirmek, hidrojen gazının en yüksek seviyede üretilmesini sağlamak da

bu çalışma ile amaçlanmıştır. Son olarak fotoelektrokatalitik arıtma sisteminin, evsel atıksularının tuzsuzlaştırılması amacıyla kullanılması için en iyi işletme parametrelerinin belirlenmesi de çalışma kapsamında hedeflenmiştir.

1.2. KAPSAM

Evsel atıksuların, enerji verimliliğine sahip ve üçüncül arıtma teknolojisine uygun yeni bir fotokatalitik elektodiyaliz membran reaktör sistemi ile tuzsuzlaştırılabilmesi ve hidrojen üretilebilirliğinin belirlenmesi bu çalışmanın hipotezini oluşturmaktadır. Buna göre tez çalışmasının kapsamı aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Fotoelektrokatalitik elektrodiyaliz reaktörünün tasarımı, kurulumu ve test edilmesi.
- Karışık halde gelen, biyolojik arıtma sonrası evsel ve tekstil atıksuyunun karakterizasyon çalışmalarının yapılması ve FKED öncesi ön arıtma işleminin uygulanması
- Atıksuyun FKED ile arıtılması için gereken optimum proses çalışma şartlarının belirlenmesi
- Reaktörün elektrokimyasal yöntemler (döngüsel voltametri, lineer süpürme voltametirisi ve açık devre potansiyeli) kullanılarak fotoelektrokimyasal özelliğinin belirlenmesi
- Reaktörde kullanılacak anot malzemesinin Ti nanopartükülleri ile kaplanması ve etkinliğinin incelenmesi
- Reaktörün çalışma sırasında harcadığı enerji miktarının hesaplanması ve işletme maliyetinin çıkarılması
- Reaktörde üretilen H_2 gazı miktarının belirlenmesi ve çalışma koşullarının H_2 gazı üretim kapasitesine etkisinin araştırılması
- Arıtılmış atıksuyun hidroponik ürün yetiştiriciliğinde sulama suyu olarak kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi.

2. GENEL KISIMLAR

Dünya üzerinde insanların içme ve kullanma suyu gereksinimleri, endüstriyel faaliyetler ve tarımsal sulama amacıyla harcanan su miktarı gün geçtikçe artmakta ve var olan tatlı su kaynakları yetersiz kalmaktadır. Bu durum bazı Avrupa ülkeleri de dahil olmak üzere özellikle kurak ve yarı kurak iklime sahip ülkelerde ciddi bir küresel sorun haline gelmektedir. Nüfus artışıyla birlikte doğru orantı gösteren yiyecek gereksinimi, tarımsal alanda genişlemeyi zorunlu kılmaktadır. Son zamanlarda, arıtılmış atıksuların yeniden kullanılması, tarımsal sulamada ve enerji ihtiyacının karşılanmasında oldukça akılcı bir çözüm olarak kabul görülmektedir. Fotokatalitik arıtmayla entegre olan yeni bir Fotoelektrokatalitik (FEK) solar arıtma sisteminin, evsel atıksuyun tarımsal sulamada yeniden kullanılabilmesi ve aynı zamanda enerji verimliliğine sahip üçüncül arıtma teknolojisi olarak uygulanması öngörülmektedir.

Artan su talebi ve dünyanın birçok yerinde su kaynaklarının azlığı, su ihtiyacının karşılanmasını mutlak bir zorluk haline getirmiştir. Bu sorun, yüksek nüfusa sahip kurak ve yarı kurak bölgelerde daha da yoğun olarak görülmektedir. Dünyanın birçok bölgesinde aşırı tüketim sonucunda, su seviyesi önemli ölçüde azalmış, bununla birlikte iklim değişikliği ve kirlilik sorunları sebebiyle yüzey suyu kaynaklarının kullanımı kısıtlanmıştır. Ayrıca temiz suyun taşınması konusunda ekonomik anlamda bazı zorluklar yaşanmaktadır. Örneğin, uzun mesafeler arası su taşınması sonucu boru hatları maliyetleri, baraj inşaları pahalı olabilmektedir. Bu gibi problemlere bakılacak olursa, atık suyun yeniden kullanımı, su temini için sürdürülebilir bir çözüm olabilir. Arıtılmış atık suyun yeniden kullanımı, sulama, kentsel kullanım, su ürünleri yetiştiriciliği, endüstriyel kullanımlar ve yeraltı suyu şarjı gibi çok çeşitli uygulamalara sahip uluslararası bir uygulamadır. Sürdürülebilir kalkınma yükümlülüklerine uymak için, atık suların yeniden kullanımının çevresel, ekonomik, teknolojik ve sosyal yönleri de dahil olmak üzere insan sağlığının ve su kütlelerinin korunması ile ilgili hususlar dikkate alınarak atık suların yeniden kullanımı genişletilmelidir.

2.1. EVSEL ATIKSU KARAKTERİZASYONU

Atıksu karakterizasyonu ülkeden ülkeye değişebileceği gibi, aynı ülke içerisinde de çeşitli faktörlere bağlı olarak birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Atıksu karakterizasyonu, kirleticilerin toplu olarak değerlendirilebildikleri anlamlı ve önemli parametreler bazında

yapılmaktadır. Evsel atıksularda bu parametrelerin oluşturulmasında öncelikli olarak dikkate alınması gereken bileşenler ve çevresel etkileri Tablo 2-1'de verilmektedir.

Tablo 2-1 Atıksu içerisinde bulunan kirletici bileşenler ve çevresel etkileri (Erdoğan, Zengin ve Orhon, 2009).

Bileşenler		Etkiler
Mikroorganizmalar	Patojen bakteriler, virüsler, kurtlar vb.	Canlılar üzerinde hastalık yapıcı etkiler
Biyolojik olarak ayrışabilen organik maddeler		Göl ve nehirlerde oksijenin azalması
Diğer organik maddeler	Deterjan, azot, fosfor, fenol, amonyak vb.	Toksik etki, biyoakümülasyon
Besi maddeleri	Azot, fosfor, amonyak	Ötrofikasyon, oksijen eksikliği, biyoakümülasyon
Ağır metaller	Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni	Toksik etki
Diğer inorganik maddeler	Asitler, bazlar	Korozyon, toksik etki
Termal etkiler	Sıcak su	Yaşam koşullarına etki
Tat koku	Hidrojen Sülfür	Estetik rahatsızlık, toksik etki
Radyoaktivite		Toksik etki, akümülasyon

2.2. EVSEL ATIKSUYUN SULAMA SUYU OLARAK GERİ KULLANIMI

Sulama için aşırı su kullanımından kaynaklanan su kaynaklarının bilinçsiz yönetimi, büyük miktarda su israfına, su kaynaklarının kirlenmesine ve yeraltı suyu seviyelerinde düşüşe yol açar. Atık su yeniden kullanım uygulamalarının ve gerekli üçüncül arıtma teknolojilerinin sürdürülebilir kalkınma konularıyla ilgili olarak değerlendirilmesi, bu uygulamalar ile ilgili olarak küresel anlamda kararlar alınması günümüz şartlarında zorunlu hale gelmektedir (Akhoundi ve Nazif, 2018).

Toprağa uygulanan yüksek tuzluluğa sahip geri dönüştürülmüş su, bitki verimliliğinin azalmasına, mahsul yetmezliğine ve aşırı durumlarda bitki örtüsünün ölümüne neden olur. Geri dönüştürülmüş suyun bahçe sulama için etkin bir şekilde yeniden kullanılmasının önündeki engel, tuzluluk ve atık suyun sodyum adsorpsiyon oranı (SAR) ile ilgili maliyettir. SAR değeri yüksek bir toprakta kalsiyum ve magnezyum iyonlarının çoğu sodyum iyonları ile değiştirilmiştir. Bu durum, su geçirgenliği kaybına, sıkıştırmaya, su tutma kapasitesinin kaybına ve sonuçta bitki büyümesinin azalmasına neden olan kararsız toprak agregaları oluşturur.

SAR parametresi, toprak bünyesindeki suda ve sulama suyunda sodyumun baskın iyon olduğu durumu göstermektedir. Yüksek sodyumlu durumlarda, toprak partikülleri birbirinden ayrılmaktadır. Bu durumda, toprakta oluşan porozite azalır ve toprakta bulunan boşluklar tıkanmaktadır. Böylece, hava ve suyun toprak içerisine girişimi engellenmektedir. SAR, suyun sodyum (veya benzer alkaliler) açısından zararlı olma durumunun bir ölçüsü olarak kullanılır ve hesaplama yöntemi aşağıda bulunan denklem ile gösterilmiştir (AATTUT, 2010).

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}}$$

Sulama sularındaki sodisite (yüksek sodyum konsantrasyonu) sorunlarını ve SAR'ı kontrol etmek için en ucuz yaklaşım, sodyum, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının oranını ayarlamak amacıyla alçıtaşının (kalsiyum sülfat) topraklara uygulanmasıdır. Bununla birlikte, bu yaklaşım, sodyum içeriği önemli ölçüde arttığında, toprağa uygulanan kalsiyum sülfatın, toprağa etkili bir şekilde nüfuz etmeyeceği veya tuzlu suların mera ve mahsullerin büyümesi üzerindeki etkisini önleyemeyeceği için sürdürülebilir değildir.

Uluslararası yönergeler botanik uygulamaları için su kalite parametrelerinin aşağıda gösterilen değerler arasında olması gerektiğini belirtmiştir. Arıtılmış atıksuyun Tablo 2-2'deki limit değerlere düşürülmesi sulama suyunun kalitesi açısından önem arz etmektedir.

Tablo 2-2 Uluslararası standartlar göre sulama suyu kalite parametreleri (Suwaileh, Johnson ve Hilal, 2020).

Sulama Suyu Kalite Parametreleri	
Sodyum	135 mg/L
Toplam Çözünmüş Katı Madde	375 mg/L
Klorür	142 mg/L
Elektriksel iletkenlik	250-1000 µS/cm

Tablo 2-3'te arıtılmış atıksuların sulama suyu olarak geri kullanımında dikkat edilmesi gereken parametreler verilmiştir. Elektriksel iletkenlik değerine göre, sulama suyunun kalite derecesi belirlenmektedir. Tuzluluğa toleransı olan ya da tuzluluğa karşı hassas olan bitkilere göre sulama suyunun kalite derecesi belirlenmektedir.

Tablo 2-3 Arıtılmış atıksuyun sulama suyu olarak geri kullanımı için sağlanması gereken değerler (TVOB, 2017)

Parametre	Birim	Tuzluluğa Hassas Bitki	Tuzluluğa Toleranslı Bitki	Tuzcul (Halofit) Bitkiler
İletkenlik (EC)	mS/cm	0,5	9,4	31
Na	mg/L	65	1425	7830
SO_4	mg/L	30	3070	12685
C	mg/L	90	1190	4725
B	mg/L	0,2	10	56
Se	mg/L	-	0,3	0,6

Türkiye'de sulama suyu olarak kullanılan arıtılmış suların sınıflandırılması üçe ayrılmaktadır. Elektriksel iletkenlik (EC) konsantrasyonları <0,7 mS/cm olan sular birinci sınıf su (kullanımdaki zarar derecesi: Yok), 0,7-3 mS/cm değere sahip sular ikinci sınıf su (kullanımdaki zarar derecesi: Az-Orta) ve >3 mS/cm olan sular üçüncü sınıf su (kullanımdaki zarar derecesi: Tehlikeli) olarak değerlendirilmektedir (AATTUT, 2010).

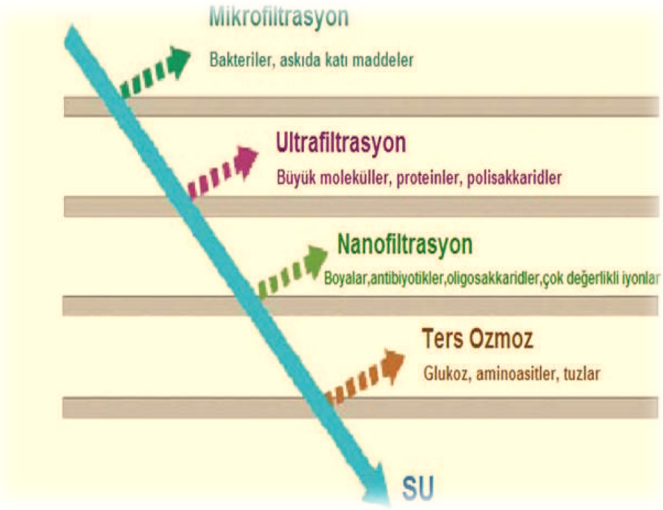
2.3. ATIKSU TUZSUZLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Membran ayırma proseslerinden temiz su elde edildikten sonra içeriğinde yüksek oranda tuz ve çözünmüş katı madde barındıran, daha kirli, daha renkli ve daha zararlı atıksu yani membran konsantresi meydana gelir. Membran proseslerinde ortalama %75 temiz su ve %25 konsantre atık oluşur. Membran konsantre suları alıcı ortama veya denize deşarj edildiği takdirde içeriğinde bulunan yüksek tuzluluk, yüksek alkalinite ve sıcaklık seviyelerindeki değişimlerden dolayı çevreyi ve akuatik hayatı olumsuz şekilde etkilemektedir (Svenson, 2005). Ayrıca bu

konsantre atıksuyun bertarafı veya arıtımı yüksek maliyet nedeniyle de sorun teşkil etmektedir. Avrupanın birçok ülkesinde tuzluluk parametresi atıksuların deşarjında sınırlayıcı faktördür. Ülkemizde de yakın bir tarihte tuzluluk parametresi sınırlayıcı bir faktör olarak atıksuların kontrolü yönetmeliğinde yerini alacaktır ve o tarihten sonra membran konsantre sularının bertarafı için daha büyük maliyetler oluşacaktır.

Tekstil atıksularının membran prosesleri ile arıtımını incelediğimizde konsantre atıksuyun içeriğinde; tekstil ön işlem ve boyama proseslerinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanan yüksek boya ve tuz konsantrasyonu, yüksek alkalinite ve toksik atıkların varlığı karşımıza çıkmaktadır. Bunun dışında tekstil atıksuyunda bulunan çeşitli kirleticilerin membranları tıkamaması için atıksuları kimyasal maddeler kullanılarak ön arıtma ve son arıtma proseslerine tabi tutulmalı ve membran temizleme prosesleri uygulanmalıdır. Membran temizleme proseslerinde genel olarak klor, antiskalant, kostik ve asit kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar bu kimyasalların çoğunun kansorejen ve sucul hayata zararlı olduğunu ortaya koymuştur (California kıyı komisyonu, 2003). Bu sebeplerden dolayı konsantre atıksuların deşarjı mevcut yasalar sayesinde imkansız hale gelecektir. Bu yüzden bu konsantre atıksuların doğaya en az etki yaratacak şekilde bertarafı için en uygun ve en ucuz yöntem ortaya konulmalıdır.

Atıksuyun tuzsuzlaştırılıp geri kullanılması, tuzlu suyun yeniden kullanımı, tuzdan arındırma konuları günümüzde ekonomik kalkınma için gerekli stratejiler arasında olup, su temini ve sanitasyonu açısından önem arz etmektedir. Su kaynaklarının tüketimi paydasına bakıldığında sulama suyu kullanım oranının %70 civarında, yoğun bir tüketim söz konusudur. Özellikle seralardaki bitkileri sulamak için atık suların arıtılmasına ilgi artmıştır. Atık su arıtımı için yaygın olarak kullanılan membran bazlı tuz giderme işlemleri, ters ozmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), membran biyoreaktör (MBR) ve elektrodiyaliz (ED)dir. Atıksuyun içerisinde bulunan kirleticilerin boyutları (Şekil 2.1), atıksu arıtımında proses tercihi açısından önem arz etmektedir.



Şekil 2.1 Membran prosesleri ve gözenek boyutları (Aslan, 2016)

Membran gelişiminin ilk zamanlarında, membran proseslerin atıksulardan içme suyu elde etme işleminde kullanılması uzak bir fikir olmuştur. Su kıtlığı yaşayan bölgelerde çözüm gibi görülse de psikolojik engeller, bu proseslerin geniş çapta uygulanmasına engel olmuştur. Japonya ve ABD'de hali hazırda işletilen büyük ölçekte tesisler bulunmaktadır. Kaliforniya eyaletinin Orange şehrinde bulunan büyük tesisin 5 milyon gal/gün kapasite ile işletildiği bilinmektedir. Sistem, şehirdeki akifer içerisine deşarj edilen kanalizasyon atıksularından yüksek kalitede su eldesi için çalışmaktadır. Arıtılmış su bu işlem sonrasında doğal yer altı suları ile karıştırılarak kullanılabilmektedir. Çalışmalar, membran prosesler ile evsel kanalizasyon sularından içme suyu temin edilebileceğini kanıtlamaktadır.

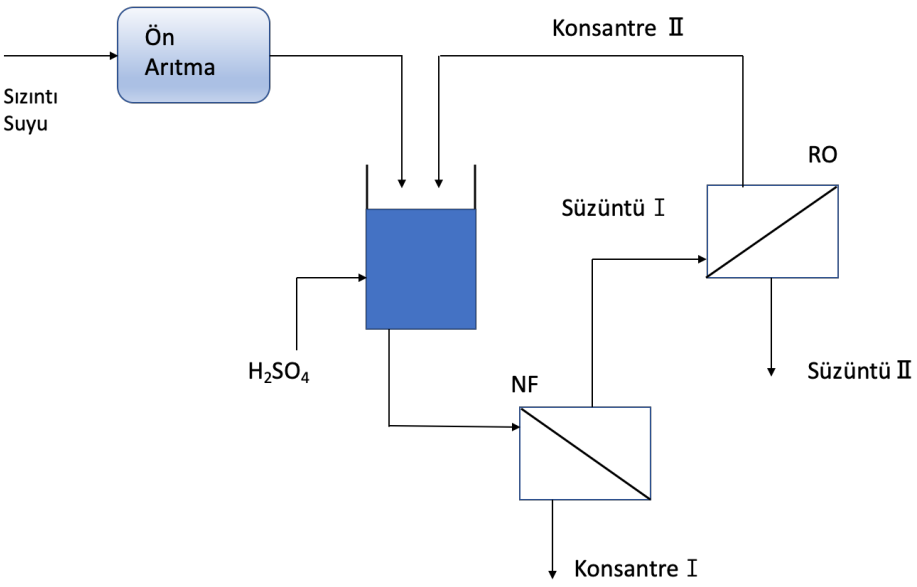
2.3.1. Ters Ozmos (RO)

Ters Ozmos (RO), düşük molekül ağırlıklı çözünmüş maddelerin, çözeltiden giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. RO sistemleri önceki dönemlerde hiperfiltrasyon olarak da isimlendirilmiştir. Ters ozmos prosesinin çalışma prensibi, bir membrana basınç uygulayarak (yoğun çözelti tarafına), çok yoğun ortamdan saf suyu membrandan diğer tarafa, diğer bir deyişle az yoğun ortama geçişi sağlamaktır. Böylece giderilmesi istenen yoğun kirletici bileşenler membrana tutunarak saf su eldesi sağlanabilir. Suyun yüksek konsantre olan çözeltiden, yüksek basınç sayesinde düşük konsantrasyonlu çözeltiye doğru akması işlemine ters ozmos (RO) denir. Ters ozmos, diğer membran proseslerine göre uygulama açısından komplike olarak görülmektedir. Proseste kullanılan membranların gözenek çapları 0,1-1,5 nm

aralığında olup, yüksek basınç (10-100 bar) ile su, nano ölçekteki solvent ve virüsler gibi küçük bileşenlerin geçişini sağlamaktadır ancak düşük molekül ağırlıklı organik ve inorganik bileşenlerin membranlardan geçişi mümkün olmamaktadır. Ters ozmos işleminin temel kullanım alanı tuzsuzlaştırma çalışmaları üzerine olup, sızıntı suyu arıtımı, metal geri kazanımı, renk giderimi gibi proseslerde de yaygın olarak kullanımı görülmektedir.

2.3.2. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon işlemi ile 0,001-0,005 µm'den küçük çaplı iyonların geçişine izin verilir yani su ve monovalent iyonlar geçebilirken, bakteriler, virüsler, askıda katı maddelerin tutulmasını sağlar. Ters ozmos prosesine göre düşük basınçta çalışma avantajına sahiptir. Ayrıca sudaki kirletici bileşenlerin çoğu NF sayesinde giderilebilir. Örneğin, tekstil atıksuyu gibi yüksek KOİ ve biyolojik olarak parçalanması zor olan boyar madde içeriğine sahip sularda ileri arıtım teknolojisi olarak NF kullanımı mantıklı görülmektedir. Nanofiltrasyon ile suda çözünmüş organik bileşiklerin giderim oranı ters ozmos prosesi ile giderim oranına göre daha düşüktür. Alternatif olarak NF ve RO sistemleri birlikte kullanıldığında (Şekil 2.2), yeterli bir verim elde edildiği yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir.



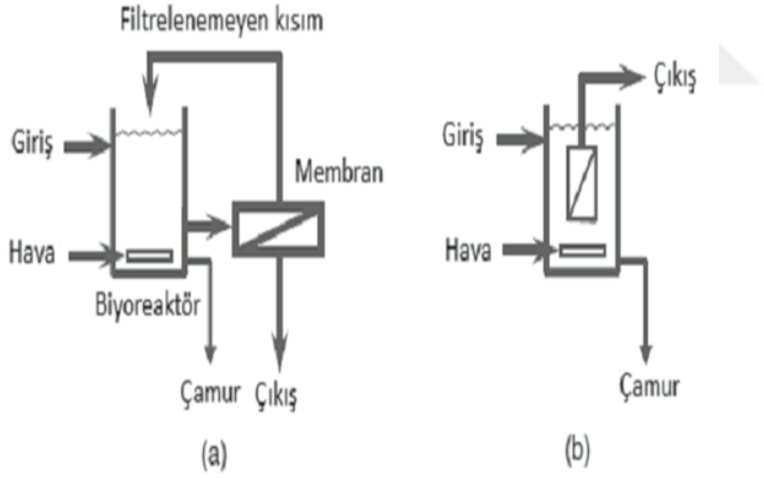
Şekil 2.2 Sızıntı atıksuların arıtımında bir NF uygulamasının akım şeması

2.3.3 Membran Biyoreaktör

Membran biyoreaktör sisteminde membran ve biyolojik prosesler birleştirilerek atıksu içerisindeki askıda katı madde ve organik kirleticilerin giderimi sağlanır. Biyolojik arıtım sistemlerinde biyolojik olaylar gerçekleşirken, katı maddeler ve bileşenler membranda tutulur.

Biyolojik arıtım amacıyla membran biyoreaktör sistemi aerobik ve anaerobik olarak işletilebilme özelliğine sahiptir. Sızıntı suları, ilaç, yağlı atık arıtımı ya da arıtma tesisi sonrası klorlu bileşiklerin giderimi gibi durumlarda MBR sistemi uygulanabilmektedir. Arıtılmak istenen atıksu yüksek organik içeriğe sahip ise anaerobik MBR sistemi arıtım prosesi olarak tercih edilebilmektedir.

Membran biyoreaktör konfigürasyonları iki şekilde tanımlanmıştır: Biyolojik reaktör içerisine membran filtrasyon sisteminin batık halinde entegre edilmesi ve membran filtrasyonun harici olarak bir ünitede gerçekleştirilmesi şeklindedir (Şekil 2.3).

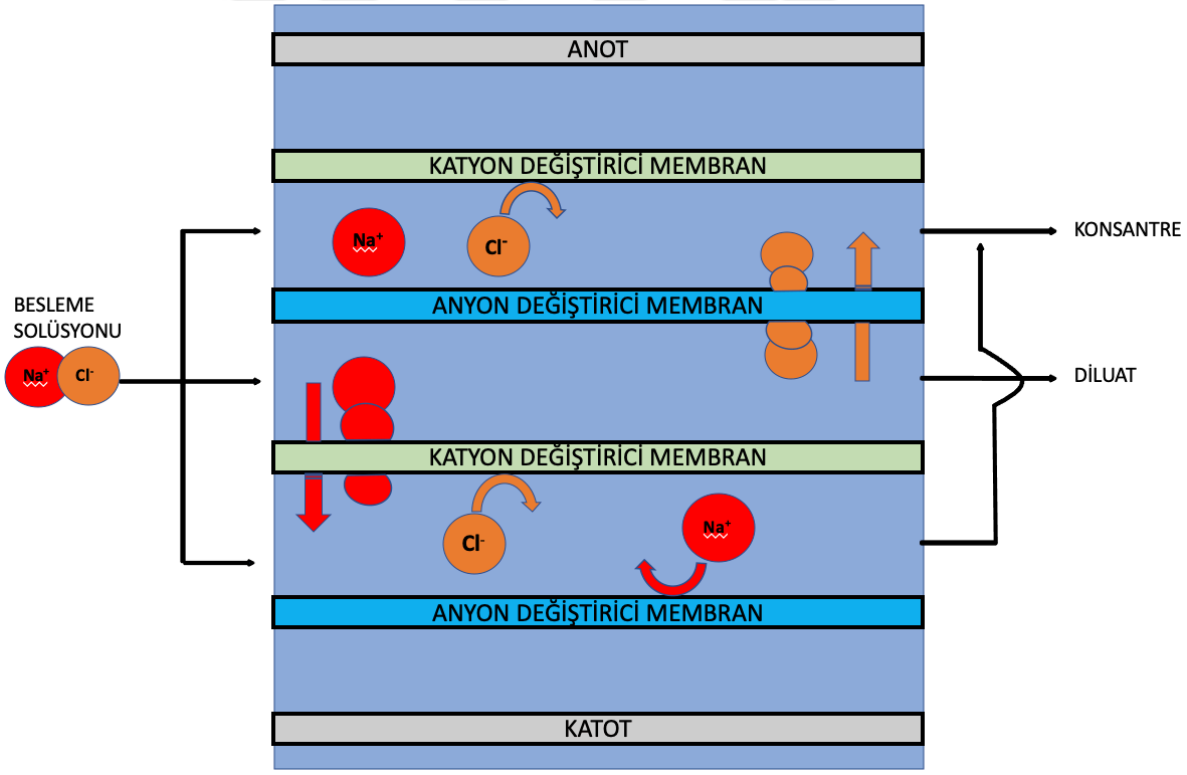


Şekil 2.3 Membran biyoreaktörler, a) harici b) dâhili (batık) konfigurasyonlar (Judd, 2006).

Son yıllarda atıksuların arıtılması için membran yakıt hücreleri ve membran biyoreaktör bir arada kullanılmış ve ortalama 1,9 mA ile 6,0 W/m3'lık enerji eldesi kaydedilmiştir. Aynı zamanda yüksek oranda tuz ve organik kirletici giderim verimi saptanmıştır (Aslan, 2016)

2.3.4. Elektrodiyaliz Sistemi

Elektrodiyaliz (ED) prosesi iyonik bir çözelti içerisinde bulunan iyonların elektrik akımı altında diğer bir solüsyon içerisine transferini sağlayan bir işlemdir. Bir ED hücresi iyon seçici özelliğe sahip anyon ve katyon değişim membranlarının (ADM'ler, KDM'ler) bir anot ve katot elektrot arasına yan yana dizilmesi ile meydana gelen diluat ve konsantre bölmelerinden oluşur (Şekil 2.4). İyonların giderildiği solüsyonun olduğu bölmelere diluat, iyonların transfer edilerek toplandığı bölmelere ise konsantre bölmesi adı verilir. Anot ve katot bölmelerinde ise elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla bir elektrolit solüsyonu kullanılır. Genellikle elektrolit olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) veya eş değerinde bir tuz bileşiği kullanılır. ED hücresine elektrik akımı sağlandığı zaman diluat bölmesinde bulunan anyonlar anyon değiştirici membran üzerinden, katyonlar ise katyon değiştirici membran üzerinden konsantre bölmelerine transfer olur. Bu sayede diluat bölmesinde bulunan solüsyon iyonlardan arındırılmış hale gelir.



Şekil 2.4 Elektroliz ile desalinasyon işlemi prensibi

2.3.4.1. Elektrot ve Elektrot Reaksiyonları

Membran kümesinin her iki ucundaki metal bir elektrot, yığının içine DC iletir. Anot bölmelerinin aşındırıcı doğası nedeniyle, elektrotlar genellikle titanyumdan yapılır ve platinle

kaplanır. Kullanım ömrü, kaynak suyunun iyonik bileşimine ve elektroda uygulanan akıma bağlıdır. Kaynak suyundaki büyük miktarlarda klorür ve yüksek akım elektrot ömrünü azaltır. Polaritenin tersine çevrilmesi (EDR'de olduğu gibi) ayrıca, tersine çevrilemeyen sistemlere göre önemli ölçüde daha kısa elektrot ömrü ile sonuçlanır. Tipik olarak, bir elektrodun ömrü iki ila üç yıldır ve yenilenebilir. Elektrodiyalizde genellikle elektrot bölmelerinde meydana gelen reaksiyonlar; katotta H_2 oluşumunu içeren reaksiyonlar aşağıdaki gösterilmiştir (Moura Bernardes ve Rodrigues, 2014).

$H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$ (asidik ortam)

$2\ H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$ (alkali ortam)

Ve anotta, inert malzemelerin anot olarak kullanılması düşünüldüğünde, genellikle O_2 oluşturan bir reaksiyon meydana gelir:

$2\ H_2O \Rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (asidik ortam)

$4OH^- \Rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4e^-$ (alkali ortam)

Ortam çözünmüş klorür iyonları içeriyorsa, Cl_2 oluşturan bir reaksiyon meydana gelebilir.

$2\ Cl^- \Rightarrow Cl_2 + 2e^-$

Elektrotlar üzerinde meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan H^+ veya OH^- iyonları elektrot ile temas halinde olan solüsyonu pH değerini düşürme veya yükseltme eğilimindedir. Katot bölmesindeki çözeltinin alkalinite değeri, bu maddelerin varlığında, $CaCO_3$ veya $Mg(OH)_2$ gibi tuzların istenmeyen şekilde çökelmesine yol açabilir.

2.3.4.2. Membranlar

Membranlar, taşınma işleminin ve ayırmanın seçici olarak gerçekleştirilebileceği blokajlar olarak düşünülebilir. Ara bir faz olan membranlar, bileşenleri boyut veya yapı olarak ayırabilmektedir. Bu işlem bir sürücü kuvvet tarafından ve membranların fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde gerçekleştirilebilmektedir.

Membran ayırma teknolojilerinde istenilen bileşenlerin membrandan geçebilmesinin sürekliliği için ayırma faktörü ve itici kuvvet önemli iki kriter arasında yer almaktadır. Sıvıda

bulunan bazı bileşenlerin geçişine izin verilirken bazılarının ise tutulması ayrımı sürücü kuvvet uygulaması ile yapılmaktadır (Tablo 2-4).

Tablo 2-4 Membran proseslerde sürücü kuvvetler (Moura Bernardes ve Rodrigues, 2014)

Prosesler	**Sürücü Kuvvet Türü**
Elektrodiyaliz	ΔE (Elektriksel Potansiyel)
Ters Ozmos	ΔP (Basınç)
Nanofiltrasyon	ΔP (Basınç)
Diyaliz	ΔC (Konsantrasyon)

Elektrodiyaliz prosesinin ana bileşenlerinden biri olan iyon değiştirici membranlarda istenilen bazı özellikler şu şekilde belirtilebilir;

- Yüksek dayanım
- Kimyasal direnç
- Uygun maliyet
- İstenilen iyonların geçişinin sağlanması, istenmeyen iyonların geçişine izin verilmemesi

Elektrodiyaliz membranları, kirlenme ve kireçlenme nedeniyle bozulmaya maruz kalır. Membran yüzeyindeki kirlenme ve tıkanma, arıtılacak suyun içerisindeki askıda katı maddenin membran yüzeyinde film tabakası oluşturması nedeniyle meydana gelmektedir. Atıksu içerisindeki askıda kalan küçük patiküllerin uzaklaştırılması için filtrasyon yöntemi tercih edilmektedir. Buna rağmen, daha küçük partiküller filtrasyon işleminde giderilemez ve membran yüzeyine tutunur, elektrodiyaliz prosesinde ciddi sıkıntılar oluşturabilmektedir.

İyon değiştirici membranların organik maddeler tarafından kirlenmesi, elektrodiyalizdeki en büyük problemlerden biridir. Anyon değiştirici membranlar, kolloidlerin çökelmesinden kaynaklı ve suda bulunan kolloidlerin çoğunun negatif yüklü olmasından dolayı diğer membran türlerine göre daha çok etkilenmektedir. Özellikle hümatlar gibi organik anyonlar, anyon değiştirici membranlarda hümik asit olarak çökelebilir ve elektrik direncinde keskin bir artışa

neden olabilir. Seyreltik bazlar ve asitlerle mekanik temizleme işlemi sayesinde genellikle membranları orijinal hallerine geri döndürebilmek mümkündür.

2.3.4.3 Seperatörler

Membranlar arasında solüsyonun akışını yönlendirmek ve membranların birbirleriyle temas edip kısa devre oluşmasını engellemek amacıyla membranların arasına polipropilen veya düşük yoğunluklu polietilenden üretilmiş olan ayraçlar yerleştirilmektedir. Bu ayraçların üzerinde su akımını yönlendirecek kanallar mevcuttur. Bu kanalların çıkış uçları reaktör içerisinde bulunan su kanallarına gelecek şekilde tasarlanmıştır. Bu sayede membranların arasındaki solüsyonlar birbirlerine karışmadan çıkış kanallarına transfer edilir.

2.4. FOTOELEKTROKATALİTİK ARITMA

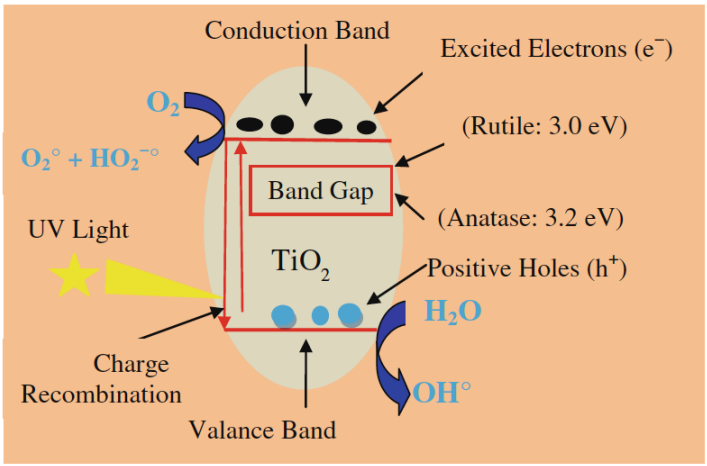
Fotokatalizin gelişimi, son yıllarda, özellikle çevresel ve enerji ile ilgili alan dahil olmak üzere, geniş bir araştırma alanındaki çeşitli ürünlerde fotokatalizin kullanılmasıyla son derece büyük ilgi odağı olmuştur. Bazı malzemelerin fotokatalitik özellikleri, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmek, hidrojen ve hidrokarbonlar da dahil olmak üzere yararlı malzemeler elde etmek ve kirletici maddeleri, bakterileri uzaklaştırmak için kimyasal enerjiye dönüştürmeye yaramaktadır. Birçok farklı fotokatalizör arasında, TiO_2 organik kirleticilerin ayrışması, süper hidrofilik kabiliyeti, kimyasal stabilite, uzun dayanıklılık, toksik olmayan, düşük maliyet ve güçlü oksitleyici özellikleri nedeniyle birçok uygulamada çalışılmış ve proseslerde uygulanmıştır. Yeni TiO_2 esaslı fotokatalizörlerin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalar, TiO_2'nin UV-A ışınlaması üzerine çok çeşitli organik bileşikleri parçalama yeteneğinden dolayı artan ilgi görmektedir (Al-Mamun *vd.*, 2019).

Kimyasal reaksiyon için hem ışığı hem de elektrik enerjisini birleştiren gelişmiş bir oksidasyon süreci olan fotoelektrokatalitik bozunma, atık sudaki organik maddelerin bozunması için etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Fotoelektrokatalitik arıtımın etkinliği büyük ölçüde fotoanot için malzeme seçimine bağlıdır.

Fotokataliz, yarı iletken malzemenin, malzemenin bant aralığı enerjisininkine az, eşit veya daha fazla ışık enerjisi ışımasıyla uyarılmasına dayanır. Elektron dolu bir valans bandındaki (valance band, VB) bir elektron, boş bir iletim bandına (conduction band, CB) fırlatılır ve valans bandında pozitif bir hol (h^+) bırakır (Şekil 2.5). Valans bandındaki pozitif h^+, adsorbe edilmiş

suyu veya hidroksil iyonlarını oksitleyebilir. Bu elektronlar ve oluşan holler reaktif radikallerin oluşumundan sorumludur. Bu yük taşıyıcıları (e^- ve h^+) sırasıyla indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarını yönlendirir. Yük taşıyıcılar, fotokatalizör yüzeyine göç ederler ve yarı iletkenin yüzeyinde adsorbe edilmiş bileşenlerle ikincil reaksiyonları başlatırlar. İletim bandındaki foto uyarılmış e^-, oksijeni süperoksit radikallerine ve hidroperoksit radikallerine değiştirir. Bu reaktif türler (süperoksit radikalleri veya hidroperoksit radikalleri ve hidroksil radikalleri), yüzeyde adsorbe edilmiş bileşiklerin bozunmasında rol oynar.

TiO_2, enerji ve çevre uygulamaları alanında son yıllarda en çok araştırılan nanomalzemelerden biridir. En büyük atılım, 1972'de Fujishima ve Honda'nın UV ışığı ışınlamasında suyun hidrojen ve oksijene elektrolizi için TiO_2 elektrodunun ışığa duyarlı hale getirme etkisini keşfettiklerinde gerçekleşmiştir. 1972'den beri, TiO_2 bazlı katalizör üzerinde çok sayıda fotokatalitik çalışma rapor edilmiştir (Yuzer *vd.*, 2019; Riaz ve Park, 2020; Saravanan ve Sasikumar, 2020). Büyük yüzey alanı, biyolojik ve kimyasal stabilite, düşük maliyet, düşük toksisite ve yüksek fotokatalitik aktivite TiO_2'in katalizör olarak tercih edilmesindeki unsurlardır. Genel olarak TiO_2, anataz (tetragonal), rutil (tetragonal), brokit (ortorombik) ve TiO_2 (B) (monoklinik) olmak üzere dört farklı fazda mevcuttur. Anataz formundaki TiO_2, rutil ve brokite kıyasla oldukça yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterir.



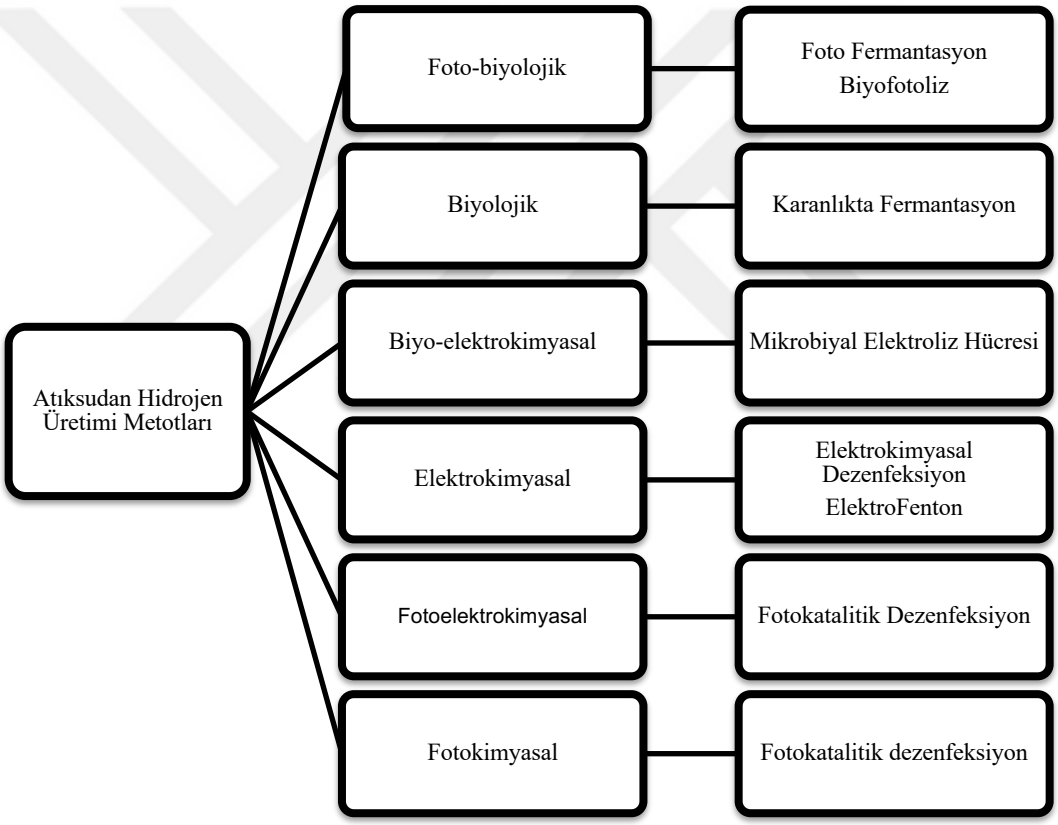
Şekil 2.5 UV ışığı altında TiO_2 fotokataliz mekanizması (Barakat ve Kumar, 2016)

Fotoelektrokatalitik solar arıtma reaktörünün belirlenen atıksulardaki verimi, farklı koşullar altında reaktör tasarımının çalıştırılması ile sistem bileşenleri ve bağımsız değişkenlerin

optimizasyona etkilerinin belirlenmesi, TiO_2 kaplamalı sistemin performansının araştırılması, bu çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır.

2.5. EŞZAMANLI HİDROJEN ÜRETİMİ VE ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ

Eşzamanlı hidrojen üretimi ve atık su arıtma sistemi yöntemleri, Şekil 2.6'da güncel uygulamalarıyla birlikte sunulmuştur. Genellikle bu işlemlerin tercih sebebi sürdürülebilir gelişme ile alakalı olarak atıksu yoluyla hidrojen üretilirken aynı zamanda kirleticilerin degredasyonu olmaktadır. Bu tür işlemler biyolojik, elektrokimyasal, fotonik veya hibrit işlemlerden oluşur.



Şekil 2.6 Eş zamanlı Hidrojen üretimi ve Atıksu Arıtma Yöntemleri

2.5.1 Karanlıkta Fermantasyon

Karanlıkta fermantasyon, biyohidrojenin organik substratlardan fermente edici bir dönüşümüdür ve biyolojik hidrojen elde etmenin en basit yollarından biri olarak bilinir. Oda sıcaklığında ve ışık olmadığında fermantasyon işlemi gerçekleşir. Fotosentetik yöntemlerle karşılaştırıldığında daha iyi biyohidrojen üretim oranları sağlar (Das, 2001). Karanlıkta

fermantasyon, glikoz, şeker, nişasta, selüloz, süt ve tarımsal yan ürünler gibi çeşitli organik maddelerle sağlanabilir. H_2 üretimine katılan mikroorganizmalar katı anaeroblardır. Tarımsal atıklar ve gıda atıkları gibi katı substratların dönüşümlerinin olası kullanımını belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Biyo-hidrojen üretimine ek olarak, belirli uçucu yağ asitleri ve alkoller, bakterilerin metabolik yollarına göre çalışma koşullarının ayarlanmasıyla üretilebilir (Das, 2001). Sıcaklık, substrat tipi, ön işlem, biyoreaktör koşulları gibi biyo-hidrojenin büyümesini şekillendiren birkaç faktör vardır. Ortaya çıkan bir teori ise H_2 üretiminin, atığın selüloz ve lignin kalitesi ile ters orantılı olabileceği ile bağlantılı olmaktadır (Cardoso ve diğerleri, 2014). Bu işlemin endüstriyel sınırlamaları, biyolojik fermantasyon işlemlerinin yetersiz üretiminden ve dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır. (Cardoso ve diğerleri, 2014; Levin ve diğerleri, 2004). Biyohidrojen çıktısının optimizasyonu, reaktörlerin çalışma koşullarının iyileştirilmesinde hala önemli bir rol oynamaktadır. Anaerob fermantasyon sürecini yöneten pH, en kritik parametrelerden biridir. pH aralığı yalnızca biyo-hidrojen sonuçlarını doğrudan etkilemekle kalmaz, aynı zamanda bu sistemin yan ürününü de değiştirebilir. Optimum biyohidrojen üretimini sağlamak için, gıda atıkları için 5 ile 6 arasında bir pH aralığı tercih edilirken, tarımsal atıklar için nötr bir pH önerilir (Cardoso vd., 2014). Organik içeriğin fermentasyonu sırasında bir başka kısıtlayıcı faktör, hidrojenin kısmi basıncıdır (Cardoso vd., 2014). Karışık kültürlerde biyohidrojen üretim kapasitesini ve bakteriyel metabolizmayı etkileyen sıcaklık da aynı şekilde önem arz eden parametrelerden biridir (Cardoso vd., 2014; Demir, 2018). Bu nedenle, bu tez kapsamı çerçevesinde yöntem olarak bu proses uygun bulunmamıştır.

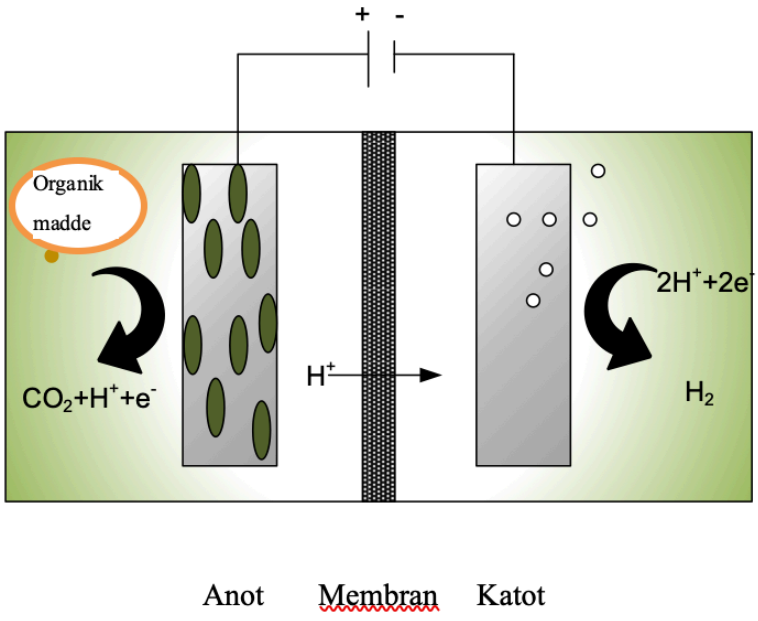
2.5.2 Foto-Fermantasyon

Foto fermantasyon, karanlık fermantasyon ile benzer özelliklere sahiptir, ancak temel fark, ışıklı fermantasyonun ışık koşullarında gerçekleştirilmesidir. Oksijen içermeyen fotosentez bakterileri kullanılarak hidrojen üretimi, güneş ışığı ve biyokütle aracılığı ile oluşmaktadır. Kükürt içermeyen ve yeşil kükürt bakterileri, fotosentezin bazı yaygın örnekleridir. Çeşitli koşullar altında geniş uygulanabilirliği nedeniyle, H_2'nin fotobiyolojik üretiminin en umut verici biçiminin fotosentetik mor bakteriler olduğu bilinmektedir. Foto fermantasyon yoluyla hidrojeni verimli bir şekilde üretmek için çevre koşullarının sıkı bir şekilde düzenlenmesi şarttır. Optimal pH ve sıcaklık değerleri sırasıyla yaklaşık 6,8-7,5 ve 31-36 °C'dir. (Argun ve

Kargı, 2011). Bununla birlikte, bu yaklaşımın ana dezavantajı, zayıf hidrojen üretim hızı, oksijen muhafazası ve sürecin katı aydınlatma gereksinimidir.

2.5.3 Mikrobiyal Elektroliz Hücresi

Mikrobiyal elektroliz hücresi, hidrojenin üretim prosesi açısından mikrobiyal yakıt hücrelerine (MYH) benzer bir cihazdır. MYH, organik maddenin mikrobiyal ayrışması yoluyla elektrik üretirken, mikrobiyal elektroliz hücreleri, organik maddeleri hidrojene dönüştürme sürecini kısmen tersine çevirir, mekanizmanın çalışması için elektrik kullanılır. MEH'ler, CO_2, elektron ve proton üretmek amacıyla organik maddeyi oksitlemek için elektrokimyasal olarak aktif olan bakterileri kullanır. Reaktör, H_2 üretmek için pH = 7, T = 30 ° C ve P = 1 atm altında 0,2V ile 0,8V arasında harici bir elektrik potansiyeli ile beslenmelidir. Bu koşullarda bakterilerin oluşturduğu elektronlar serbest protonlar ile birleşerek solüsyon içerisinde hidrojen üretmek için katoda doğru hareket ederler.

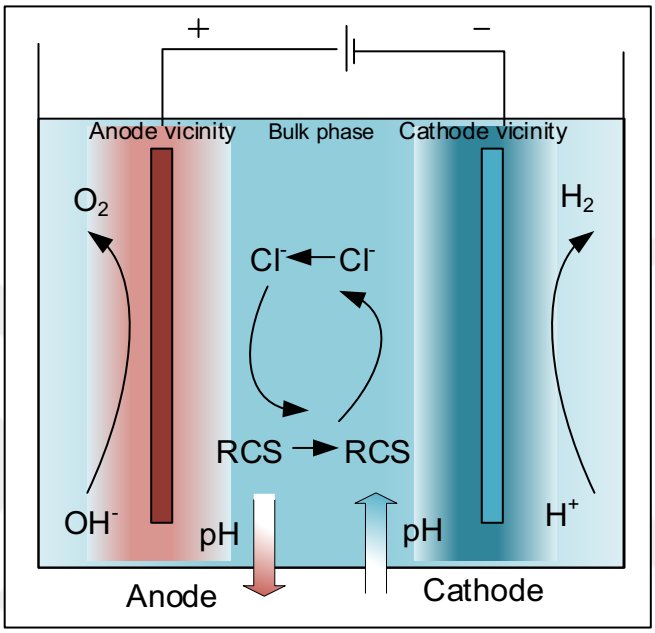


Şekil 2.7 Konvensiyonel iki bölmeli mikrobiyal elektroliz hücresinin şeması (Demir, 2018).

2.5.4 Elektrokimyasal Dezenfeksiyon

Elektrokimyasal dezenfeksiyon, atık su sistemlerinin konvansiyonel arıtımına uygun bir alternatif olarak görülmektedir. Elektrokimyasal dezenfeksiyon işleminin, farklı su ortamlarında geniş bir mikrobiyal patojen spektrumunu öldürmede önemli ölçüde etkili olduğu bildirilmiştir (Cano *vd.*, 2012). Elektrokimyasal dezenfeksiyon işlemi sırasında organik türler,

elektroliz işlemiyle (Şekil 2.8) üretilen çeşitli oksidan türleri tarafından biyolojik olarak bozunur. Klorür, deniz suyu ve kanalizasyon suyunda mevcut veya dışardan ekleme yapılır ise serbest klor ya da radikal türleri gibi reaktif klor ürünleri (RCS) elektrokimyasal olarak sistemde üretilir ve bunun sonucunda bakteri ve virüsler etkin bir şekilde etkisiz hale getirilmektedir.



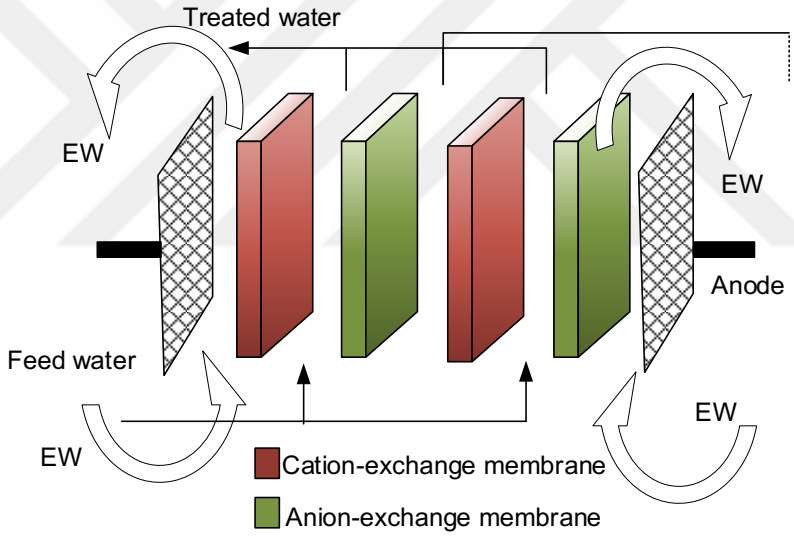
Şekil 2.8 Atıksu elektroliz hücresi (Demir, 2018).

2.5.5 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, başka bir işlemle birleştirilmediği sürece doğrudan hidrojen üretimiyle ilişkili olmayan bir süreçtir. Bu sistemdeki asıl amaç, bir elektrik alanın etkisi altında, yarı geçirgen membranlar vasıtası ile iyon ayırma işleminin gerçekleşmesidir. Elektrodiyaliz (ED), su için üçüncül arıtım prosesidir ve fotokatalitik sistem ile birleştirildiğinde çözünür, organik ve inorganik maddelerin giderimi ile birlikte aynı zamanda hidrojen üretimi gözlenmektedir.

Elektrodiyaliz hücresi anot ve katot uçların arasına dizilmiş katyon ve anyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Sistemde belirlenen akım sayesinde oluşan potansiyel fark ile negatif yüklü iyonlar anoda, pozitif yüklü iyonlar da katoda doğru hareket ederler. Anyon seçici membranlar pozitif yüklü, katyon seçici membranlar ise negatif yüklüdür. Dolayısı ile anyonlar katyon değiştirici membranlar tarafından tutulurken katyonlar da anyon değiştirici membranlar tarafından bloke edilmektedir. Sonuç olarak belirlenmiş olan bazı hücrelerde iyon

konsantrasyonu azalırken bazı hücrelerde artış göstermektedir. Zamana bağlı iyon konsantrasyonunda azalma gözlemlenen bölgeye diluat bölgesi, konsantrasyonda artış görülen bölgeye de konsantre bölgesi denilmektedir. Katot ve anot bölgelerinde sürekli iletkenliğin devam etmesi amacı ile bu hücrelerde katolit ve anolit adında solüsyonlar kullanılmaktadır. Konsantre hücresinde de başlangıç olarak bir iletkenlik değeri sağlamak için seyreltik tuz solüsyonu eklenir. Zamana bağlı olarak konsantre bölgesinde iletkenlik oranı artarken diluat hücresinde azalma gerçekleşir. Diluat hücresindeki bu azalma bir süre sonra akım taşınımını zorlaştırır ve sistemde direnç artar bu sebeple sistem içerisinde fazla miktarda enerji sarfiyatı ortaya çıkar dolayısıyla diluat bölgesindeki konsantrasyon azalma seviyesi takip edilerek sınırın altına düşmesi engellenir (Yuzer, 2018). Şekil 2.9'da elektrodiyaliz reaktörü içerisinde basit membran dizilimi görülmektedir.



Şekil 2.9 Basit bir elektrodiyaliz reaktörü dizilimi (Demir, 2018)

2.5.6 Fotokataliz

Fotokatalitik proses, fotokatalizör olarak yarı iletken bir metalin ve oksitleyici bir madde olarak O_2'nin varlığına dayanmaktadır (Pignatello, 1992). Birçok fotokatalizör türü olmasına karşın titanyum dioksit, daha yüksek stabilite, iyi performans ve makul maliyet gibi özellikleri açısından en iyi seçenek olarak görünmektedir. Fotokatalitik süreç, fotonların fotokatalitik yüzeye ulaşıp, elektron hol çiftleri tarafından absorblanması ile başlar.

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$$

TiO_2 nanopartiküllerinin fotonlar ile aktifleştirilmesi sonrasında oluşan elektronların yüksek indirgenme gücü çoğu metallerin ingirgenmesine ve çözünmüş oksijenin süperoksit formunda radikal iyonlarının oluşumuna neden olur. Reaksiyon sonucunda oluşan boşluklarda adsorbe edilen suyu veya hidroksiti aşağıda verilen denklemlerde görüldüğü gibi hidroksit radikallerine dönüştürür.

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ad} + H^+$$

$$TiO_2(h^+) + HO^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ad}$$

Ayrıca, adsorbe edilmiş bileşiğin bir kısmı, aşağıdaki gibi elektron transferi yoluyla doğrudan oksitlenebilir.

$$TiO_2(h^+) + RX_{ad} \rightarrow TiO_2 + RO^{\bullet+}_{ad}$$

Bununla birlikte, elektron-boşluk çiftlerinin miktarının tekrar birleşmesi nedeniyle kuantum veriminde bir düşüşe neden olur.

2.5.7 Elektro-Fenton Prosesi

Hidrojen peroksit, aşağıdaki reaksiyonda açıklandığı üzere, bir karbon elektrot üzerinde çözünmüş oksijenin katodik indirgenmesi sonucu elektro-Fenton prosesinde elektrokimyasal olarak üretilir.

$$O_{2(g)} + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$$

Fe^{+2} genellikle H_2O_2'nin oksitlenme gücünü artırmak için suya harici olarak uygulanır.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH^{\bullet}$$

Burada $OH^{\bullet}$ radikali, seçici olmayan ve organik bileşiklerle etkileşime geçen oldukça reaktif ve güçlü bir oksidandır. Bu yöntemin en önemli avantajlarından bir tanesi hidrojen peroksit oluşumu ile birlikte gerçekleşen Fe^{+3} iyonunun indirgenmesi sonucu Fe^{+2} iyonunun üretilmesidir. Fakat $OH^{\bullet}$ radikalleri aynı zamanda hızlı bir şekilde Fe^{+2} iyonunu parçalayarak Fe^{+3} ve OH^- iyonlarının oluşmasına neden olur. Gerçekleşen bu reaksiyonun denklemi aşağıda verilmiştir.

$$Fe^{2+} + OH^{\bullet} \rightarrow Fe^{+3} + OH^{-}$$

Fotoelektro-Fenton yöntemi Fe^{+3} iyonlarının fotokatalitik olarak indirgenmesi ve Fe^{+3} bileşiklerinin parçalanması sonucunda oluşan Fe^{+2} iyonlarının proses verimini arttıracak şekilde tasarlanmıştır. Bu yöntem aynı zamanda suyun UV ışınları sayesinde oksidasyon işlemini hızlandırmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon bu durumu özetlemektedir.

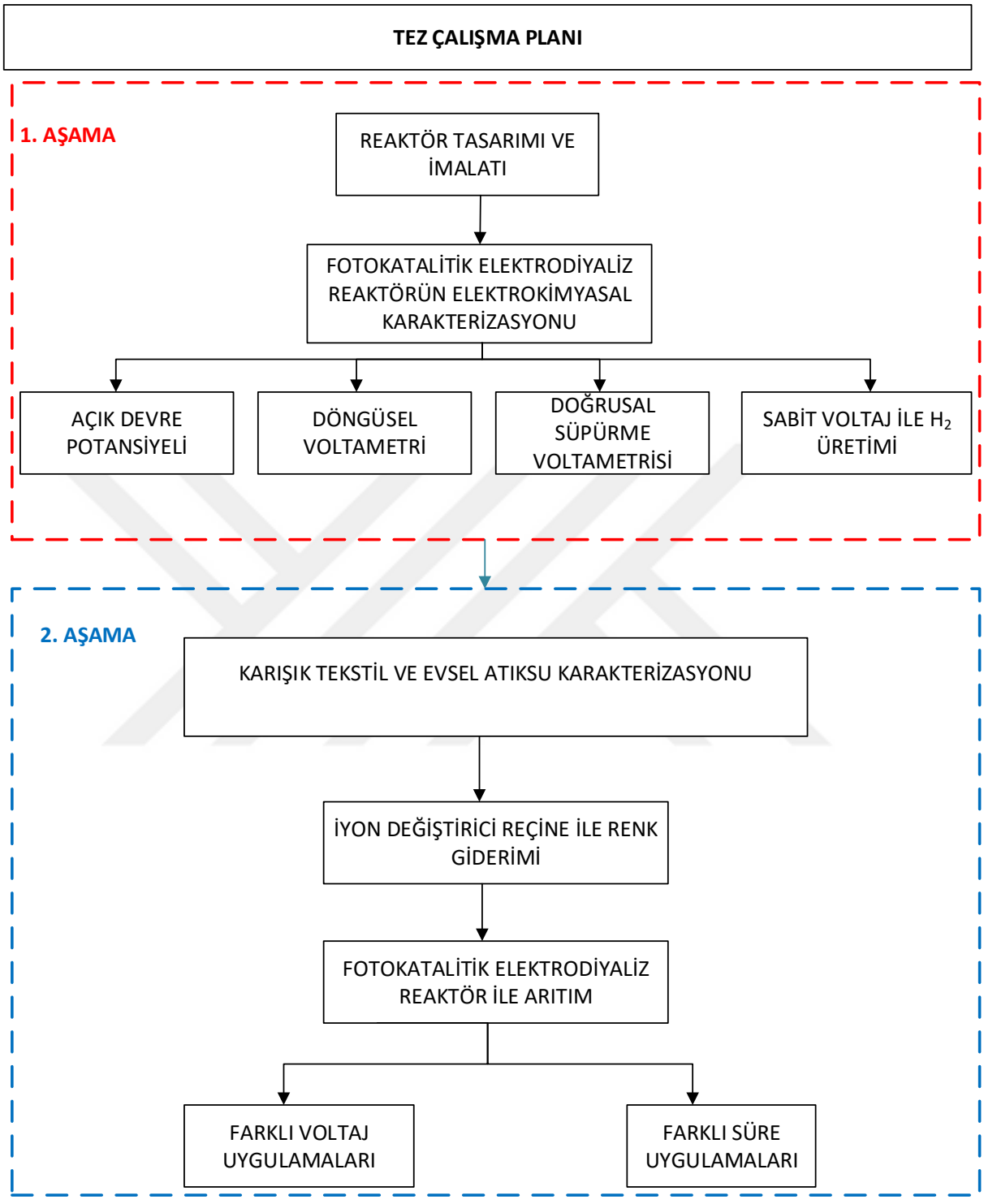
$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet}$$

Bu uygulamanın ana dezavantajlarından biri, gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan ve bertaraf edilmesi konusunda ilave tedbirlerin alınması gerektirecek çamur oluşumudur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışması iki aşamada tamamlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörünün tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Reaktörde kullanılan anot elektrodu titanyum malzemeden seçilmiştir ve sol gel yöntemi kullanılarak titanyum dioksit nanopartikülleri ile kaplanmıştır. Laboratuvar ölçekli üretilen reaktörün elektrokimyasal özelliklerini belirlemek ve titanyum dioksit ile kaplanan elektrotların verimliliğini test etmek amacıyla ışıklı ve ışıksız ortamda açık devre potansiyeli (OCP), döngüsel voltametri (CV), lineer süpürme voltametrisi (LSV) ölçümleri potentiostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra reaktöre sabit voltaj uygulanarak yine ışıklı ve ışıksız ortamda teorik olarak hidrojen üretim kapasitesi incelenmiştir.

Sonrasında tez kapsamında Gümüşsu Arıtma Anonim Şirketi'nden alınan arıtılmış çıkış atıksuları reçine ön arıtma işlemine tabi tutulup, fotokatalitik elektrodiyaliz (FKED) prosesi ile tuzsuzlaştırılmıştır. Aynı zamanda sistemin tuzsuzlaştırma işlemi yaptığı sırada hidrojen gazı üretim kapasitesi incelenmiştir. Sonrasında arıtma tesisinden getirilen numuneler +4 °C'de saklanarak çalışma sırasında oda sıcaklığına getirildikten sonra karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Son olarak aerobik biyolojik arıtma yöntemi ile arıtılmış atıksular FKED reaktörü ile tuzsuzlaştırılmış ve sistemde iyon giderim, hidrojen üretim ve enerji verimleri incelenerek optimum işletme şartları belirlenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm çalışmaların özeti Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Tez çalışmaları özet şeması

3.1. ATIKSU KARAKTERİZASYONU VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

Atıksu örneklerinde ilk olarak pH, iletkenlik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), renk, absorbans (200–700 nm) analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerin yöntemleri Tablo 3-1'de verilmiştir.

Tablo 3-1 Atık analizleri ve uygulanan ölçüm metotları (Rice, E.W. Baird, R.B. Eaton, 2017)

Parametre	Yöntem
pH	Elektrometrik Metot (SM 4500-H+B)
İletkenlik	Elektrometrik Metot
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	Closed Reflux-Kolorimetrik
Toplam Organik Karbon	5310B Yüksek Sıcaklık Yakma Metodu
Renk	Spektrofotometrik Ölçüm
Absorbans	Spektrofotometrik Ölçüm

Gerçekleştirilen tuzsuzlaştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ve iletkenlik takibi yapılmıştır. İşlem sonrasında ise her numune için yukarıda belirtilen analizler yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

Deneyler esnasında;

- Dionex ICS-1000 iyon kromotografi cihazı
- Atlas Suntest CPS+ güneş simülatörü
- Kül fırını
- Etüv
- Multimetre ölçüm düzenekleri
- Hassas terazi kullanılmıştır.

3.2. EVSEL VE TEKSTİL KARIŞIK ATIKSULARINDA ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE İLE RENK GİDERİMİ

Biyolojik olarak arıtılan tekstil ve evsel karışık atıksuların Purolite A870 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinesi renk giderimi için ön arıtma prosesi olarak kullanılmıştır. Tablo 3-2'de kullanılan kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin özellikleri verilmiştir.

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

Atıksu renk giderimi çalışmalarında kullanılan iyon değiştirici reçine kolonu Şekil 3.2'de gösterilmektedir. İyon değiştirici reçine atıksudan hem boyar maddeleri hem de negatif yüklü iyonların giderimini sağlayacaktır. Bu sayede FKED prosesinde bu iyonların taşınması için enerji tüketimi olmamakla birlikte anyonik değiştirici membranın tıkanması önlenmiş olacaktır.



Şekil 3.2 Atıksu renk giderimi çalışmalarında kullanılan iyon değiştirici reçine kolonu.

3.3. REAKTÖR TASARIMI

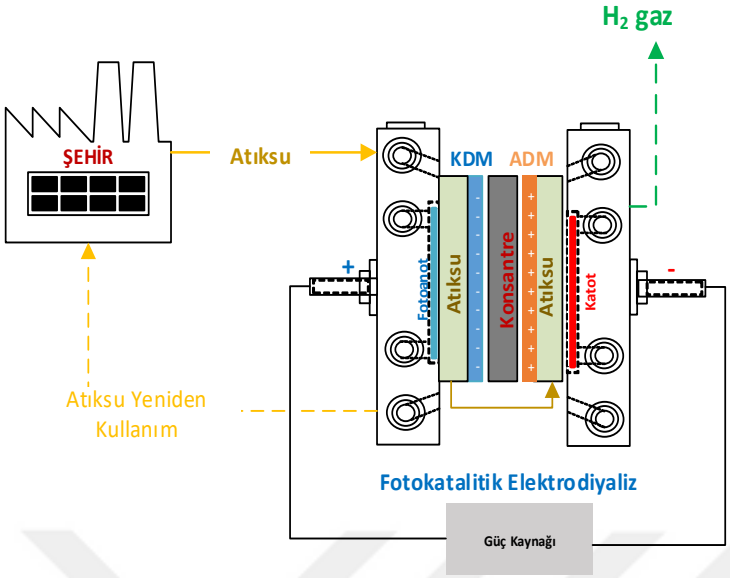
Fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü anot, katot, diluat ve konsantre bölmelerinden oluşmaktadır (Şekil 3.2). Reaktör ısı, asit ve kostik gibi kimyasallara dayanıklı olması açısından polipropilen malzemeden üretilmiştir. Anot bölmesinde titanyum dioksit nanopartikülleri ile kaplanmış titanyum plaka kullanılarak anot bölmesine fotokatalitik özellik kazandırılmıştır ve fotoanot olarak çalıştırılmıştır. Anot bölmesinde fotoanot üzerine UV ışığı geçirebilmesi için anot bölmesinde pleksiglass kullanılmıştır. Reaktörün işletimi sırasında güneş simülatörü kullanılarak (Atlas Suntest) fotoanot üzerine UV ışığı uygulanmıştır. Bu sayede TiO_2 nanopartikülleri güneş ışığı ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmakta ve reaktörde oksidasyon işleminin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Fotoanot üzerinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + \dot{OH}_{ad} + H^+$$

$$TiO_2(h^+) + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + \dot{OH}_{ad}$$

$$TiO_2(h^+) + RX_{ad} \rightarrow TiO_2 + \dot{RO}^+_{ad}$$ (Nakata ve Fujishima, 2012)



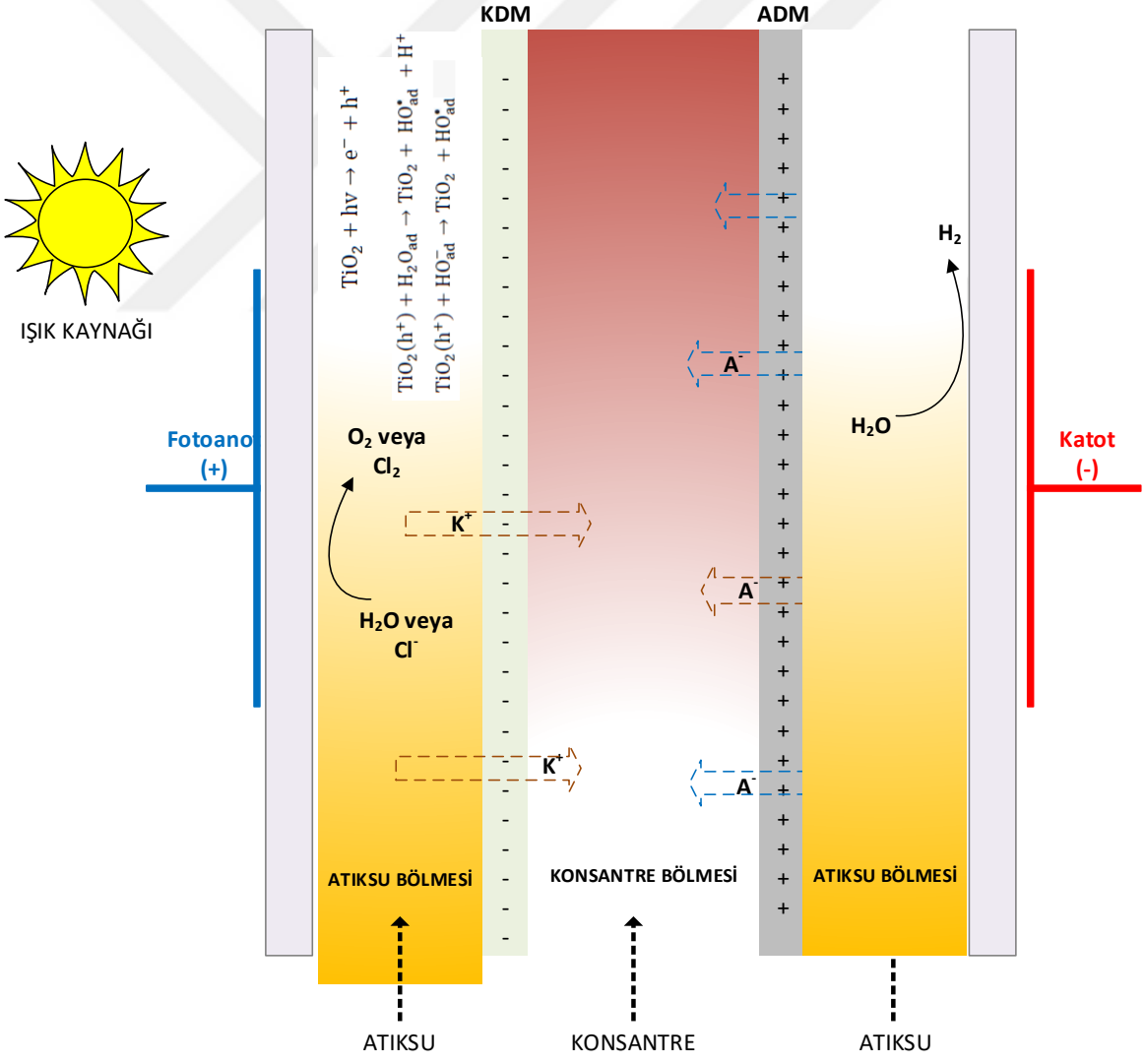
Şekil 3.3 Reaktör için membran dizilimi ve solüsyonların konumunu gösteren akım şeması

Katot bölmesinde ise titanyum elektrot kullanılarak elektrodun sistem üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Reaktörde diluat ve konsantre bölmelerinin ayrılması ve bu bölmeler arasında iyon geçişini sağlamak amacıyla anyon ve katyon seçici membranlar kullanılmıştır. Kullanılan anyon ve katyon seçici membranların özellikleri Tablo 3-2'de verilmiştir.

Tablo 3-3 Anyon ve katyon değiştirici membran özellikleri

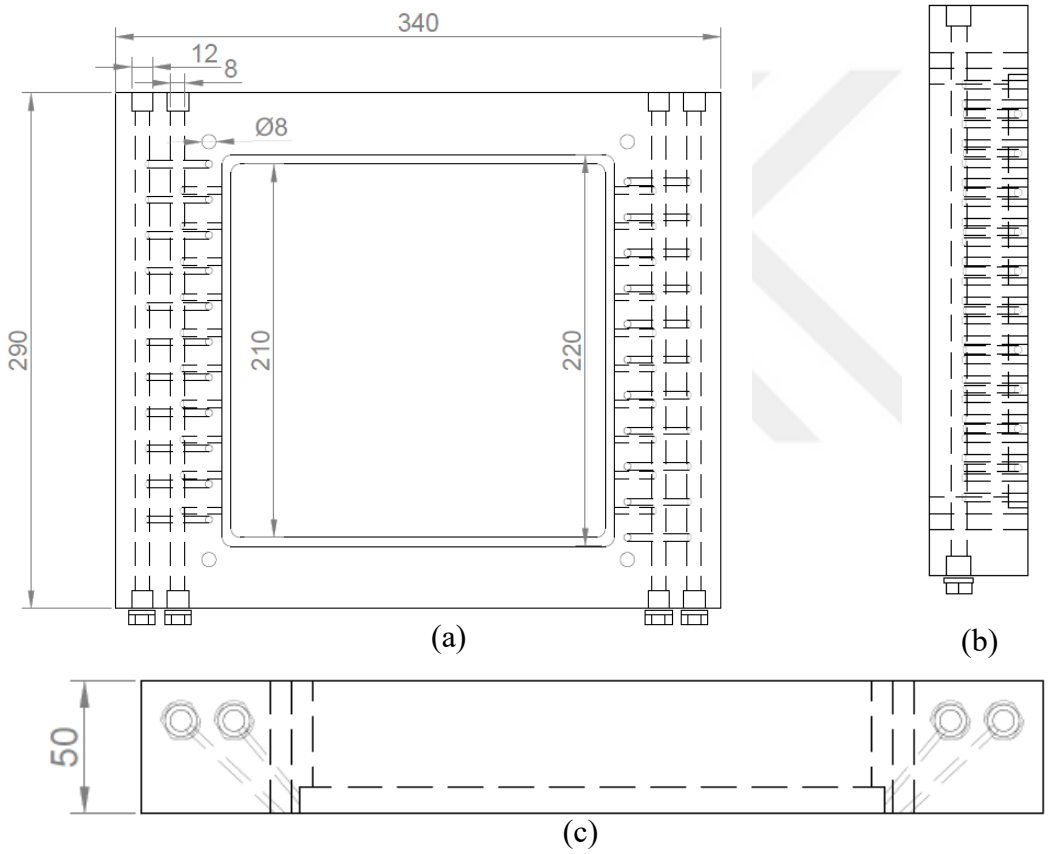
Membran Türü	**PC SA (Anyon Seçici)**	**PC SK (Katyon Seçici)**
Genel Kullanımı	Standart tuzsuzlaştırma	Standart tuzsuzlaştırma
Membran tipi	Kuvvetli bazik	Kuvvetli asidik
	Amonyum	Sulfonik asit
Transfer sayısı KCl (0,1/0,5 N) Asit (0,7/3N)	>0,95	>0,95
Direnç (ohm)	≅ 1,8	≅ 2,5
Aktif Membran alanı, cm^2	400	400
Su içeriği (ağ.%)	≅ 14	≅ 9
Maksimum işletme sıcaklığı, °C	60	50
Kalınlık, µm	180-220	160-200
İyonik form	Cl^-	Na^+

Her iki tip reaktör kesikli döngüsüz olarak çalıştırılmış olup, içerisinde anot, katot ve konsantre hücrelerine sahip olmaktadır. Arıtılacak olan atıksu fotoanot ve katot bölmelerine aktarılır, konsantre bölmesine reaktör içerisindeki başlangıç iletkenliğini sağlamak amacıyla düşük konsantrasyona sahip solüsyon eklenir. Fotoanot ve konsante bölmelerini katyon değiştirici membran ayırmaktadır bu sayede pozitif yüklü iyonlar konsantre bölmesine itilmektedir. Fotoanot bölmesinde mikroorganizmaların ve organik kirleticilerin oksidasyonu sağlanmaktadır (Şekil 3.3). Ayrıca membranlar üzerinde birikim yapan organik maddelerin, fotoelektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan $OH^{\cdot}$ radikalleri tarafından giderileceği öngörülmektedir. Katot hücresinde herhangi bir fotokataliz reaksiyonu olmamakla birlikte katyon konsantrasyonu artacak, anyonlar ise orta bölmeye geçecektir. (Aydın, 2017)



Şekil 3.4 Fotokatalitik reaktör içerisinde iyon transferleri ve oluşan reaksiyonların şematik gösterimi.

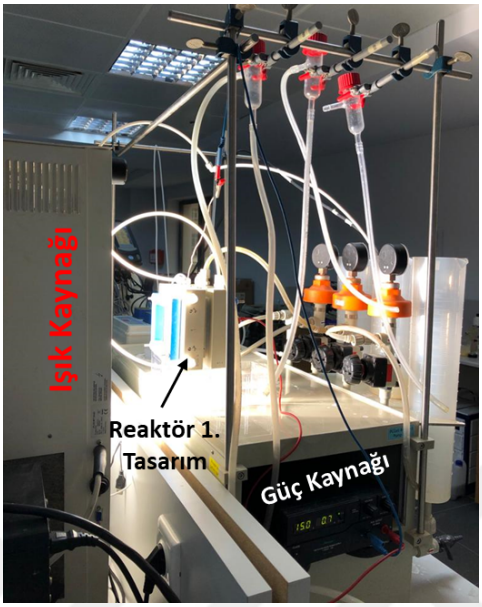
Fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü çizimi ve boyutları Şekil 3.4 (a-c)'de gösterilmiştir. Reaktörde hücre genişliği 50 mm, yüksekliği 290 mm ve uzunluğu 340 mm olarak tasarlanmıştır. Reaktör içerisinde 200 mm x 200 mm boyutlarında elektrot kullanılmıştır. Buna göre elektrot alanı 400 cm^2 ve aktif membran alanı ise 462 cm^2 olarak hesaplanmıştır. Reaktör içerisinde elektrot bölmelerine solüsyon iletimini sağlayan 8 mm çapında iki adet ve membranların arasına solüsyon iletimi sağlayan 12 mm çapında iki adet kanal tasarlanmıştır. Reaktör elektrot bölmesi derinliği 10 mm olarak tasarlanmıştır ve buna göre hacmi ise 462 cm^3 (0,46 L) olarak hesaplanmıştır.



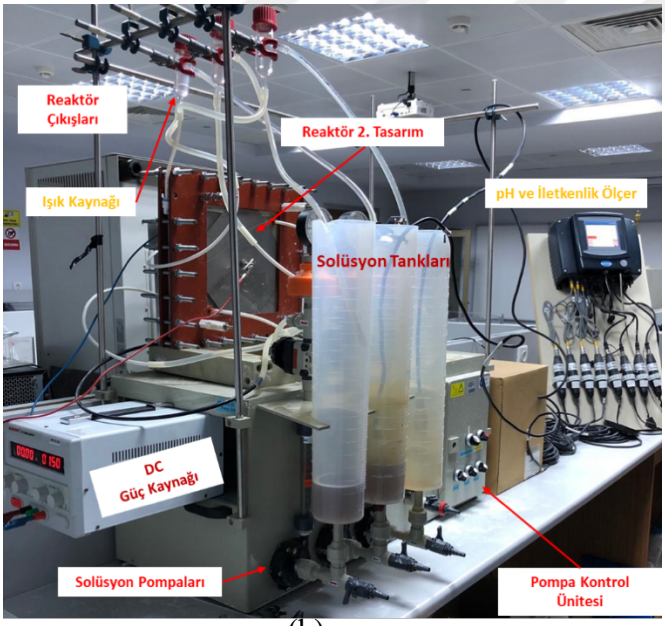
Şekil 3.5 Fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü (a) karşıdan, (b) yandan ve (c) üstten görüntüsü.

Reaktör içerisinde solüsyonların basınçtan dolayı, iyon değiştirici membran üzerinden diğer bölmelere transfer edilmemesi için reaktörde transmembran basıncının sabit olması gerekir. Bu sebeple basınç kontrolünü sağlamak amacıyla reaktör giriş hattında manometre kullanılarak reaktör 0,1 bar basınç altında çalıştırılmıştır. Reaktör çıkışında ise negatif basınç olmaması amacıyla çıkış hattı atmosfere açık olacak şekilde cam bağlantı tüpleri kullanılmıştır (Şekil 3.5).

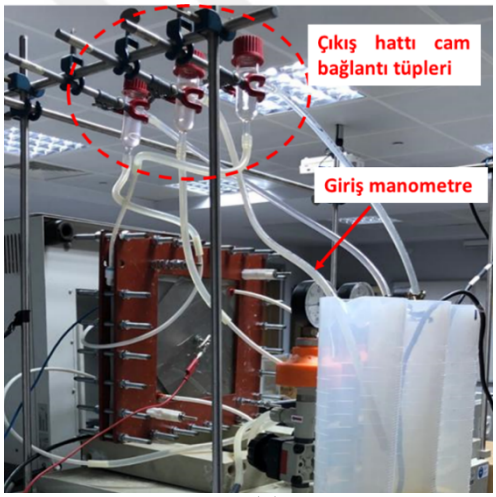
Reaktör içerisinde solüsyonlar 10 L/sa solüsyon debisinde sirküle edilmiştir. Buna göre elektrot bölmeleri 0,46 L hacminde olduğu için bir saatte 21 kez sirküle edilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.6 Laboratuvar ölçekli fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü (a) 1. tasarım, (b) 2. tasarım gösterimi ve kullanılan ekipmanlar (c) reaktör bağlantı parçaları ve kontrol cihazları

3.3.1 TiO_2 Nanofilm Kaplı Elektrotların Hazırlanması

Titanyum plakaların kaplamaya hazır olabilmesi için öncelikle zımpara işlemi gerçekleştirilmiştir ve sonrasında 0,01M sülfürik asit (H_2SO_4) içerisinde bekletilerek yüzey üzerinde bulanan kirlerden arındırılmıştır. Plaka yüzeyi saf suyla temizlenerek etanol ile

silinmiştir. En sonunda ise tekrar saf su ile durulanan plakalar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu işlemden geçen plakaların kaplama işlemi sol-gel ile daldırma çekme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.6). Kaplanmış plakalar oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 425°C'lik kül fırınında kalsinasyon uygulaması yapılmış ve fotokatalitik elektrodiyaliz yönteminde fotoanot olarak kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.



a) b)

Şekil 3.7 Fotoanot bölmesi elektrot hazırlama aşamaları a) Sol-gel kaplama yapılmadan önce, b) Sol-gel kaplama yapıldıktan sonra

3.3.1.1. Sol-Gel Hazırlama Metodu

TiO_2 nanopartikülleri oluşturmak için sol-gel yöntemi kullanılarak elektrotlar kaplanmıştır. Sol-gel solüsyonunu hazırlamak için 25 ml titanyum izopropoksit (TTIP) ve 5 ml asetik asit (CH_3COOH) 500 ml saf su içerisine eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra solüsyon üzerine 3,5 ml nitrik asit (HNO_3) ilavesi yapılarak 80°C sıcaklıkta, 30 dakika karıştırılmıştır.





Şekil 3.8 Sol-gel hazırlama yöntemi

3.4. TUZSUZLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Tuzsuzlaştırma çalışmaları, reaktörde iki farklı sabit voltaj (1.5, 3V) uygulanması sonucunda akım değişimlerinin sürekli olarak takip edilmesi ile yürütülmüştür. Fotokatalitik özelliğin etkinliğini belirlemek amacı ile aynı çalışmalar ışıksız ortamda yürütülerek karşılaştırma yapılmıştır.

Tablo 3-4 Tuzsuzlaştırma çalışmaları sırasında takip edilen parametreler ve arıtma konfigürasyonu

Arıtma Sistemi	FKED Konfigürasyonu	Voltaj (V)	Arıtım Parametreleri	Analiz Parametreleri
FKED(Aydınlık)	3 hücre	1,5V	Tuzsuzlaştırma	pH
				İletkenlik
				İyon
			Organik madde giderimi	TOK
				KOİ
				Alkalinite-Asidite
		3V	Tuzsuzlaştırma	pH
				İletkenlik
				İyon
			Organik madde giderimi	TOK
				KOİ
				Alkalinite-Asidite

Her çalışma sırasında pH, iletkenlik, akım değişimleri sürekli olarak takip edilerek bilgisayarda kayıt altına alınmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen tüm numunelerde (diluat-konsantre) iyon analizi, TOK ve KOİ ölçümleri yapılarak her koşulda giderim verimleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmaların özeti ve izlenen parametreler Tablo 3-3'te özetlenmiştir.

3.5. HİDROJEN ÜRETİMİ

Katot bölmesinde elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda su parçalanarak H_2 gazı ve OH^- iyonları oluşur. Katot üzerinde gerçekleşen H_2 reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.

$$2\ H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Yukarıda verilen denkleme göre 2 mol su parçalanırken, 1 mol H_2 gazı ve 2 mol OH^- iyonu oluşmaktadır. Oluşan OH^- iyonları suyun pH değerinin yükselmesine sebep olur. Reaktör içerisinde tasarımdan dolayı oluşan H_2 gazının tamamı toplanamadığı için katot bölmesindeki pH değişimi göz önüne alınarak oluşan toplam H_2 gazı miktarı hesaplanmıştır.

$$pOH + pH = 14$$

$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)}$$

Yukarıda verilen denklemler kullanılarak sudaki OH^- iyon konsantrasyon değişimi hesaplanmıştır. 2 mol OH^- iyonu üretilirken yarısı kadar da H_2 gazı açığa çıktığı kabul edilerek sistemde oluşan H_2 miktarı hesaplanmıştır.

3.6. ENERJİ VE GİDERİM VERİMİ HESAPLAMALARI

Tez çalışması kapsamında reaktörün tükettiği elektrik enerjisi sistem çalışması sırasında kayıt altına alınan akım ve voltaj değerlerinden hesaplanarak, reaktörün bir litre atıksu arıtımı için harcadığı enerji ışıklı ve ışıksız ortam için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Reaktörde üretilen hidrojen gazı miktarı ise reaktörden geçen elektrik akımına göre teorik ve gerçek olarak hesaplanarak hidrojen üretim verimi hesaplanmıştır.

3.6.1. Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji İhtiyacı

Elektrodiyaliz prosesinde iki farklı işlem için enerji harcanır. İyonların, iyon değiştirici membran üzerinden bir solüsyondan diğerine transfer edilmesi için enerji harcanırken aynı zamanda da solüsyonların elektrodiyaliz hücresine pompalanması için enerji tüketilir. Çeşitli parametrelere, kısmen de besleme solüsyonu konsantrasyonuna bağlı olarak genel enerji maliyeti hesaplarında bu enerji tüketiminden biri baskın şekilde karşımıza çıkar. Modern elektrodiyaliz reaktörlerinde iki elektrot arasında 200'den fazla hücre çifti kullanıldığı için genellikle elektrot reaksiyonlarından kaynaklı enerji tüketimi ihmal edilir. Aynı zamanda proses kontrol ve izleme ekipmanları için harcanan enerji de ihmal edilmektedir.

3.6.2. Deiyonizasyon Prosesi için Gerekli Enerji

Elektrodiyaliz prosesinde desalinasyon işlemi gereken enerji iki farklı terimden oluşur. Bunlardan ilki farklı konsantrasyonlarda iki solüsyonun karışmasının Gibbs serbest enerjisidir. İkinci terim ise iyonların diluat bölmesinden konsantre bölmesi için gereken enerjidir. Karışımın Gibbs serbest enerjisi, konsantre ve diluat solüsyon bölmelerinin arasındaki potansiyel farkın üzerine çıkabilmek için gereken voltaj farkı ile belirlenir. İkinci terim ise membran ve solüsyonların elektriksel dirençleri ile belirlenen, iyonların diluat bölmesinden konsantre bölmesine transfer edilmesi için gereken enerjidir.

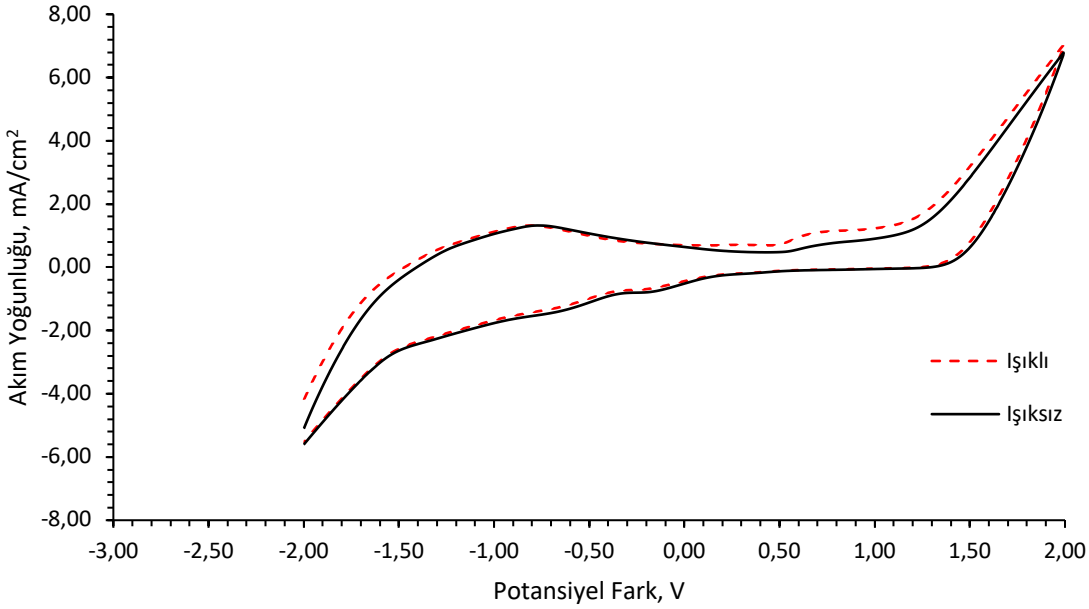
3.6.3. Desalinasyon İşleminin Gibbs Serbest Enerjisi

Desalinasyon işleminin Gibbs serbest enerjisi karışımın enerjisi ile aynıdır. Diğer bir deyişle bir sulu çözelti içerisinden iyonların ayrılması için gereken minimum enerji miktarıdır. Gibbs serbest enerjisi kimyasal potansiyel ile alakalıdır ve sonuçta karışımın içerisindeki her bir bileşenin aktivitesi ile ilgilidir. Tuz çözeltileri için karışımın enerjisi suyun kimyasal potansiyeli veya tuz iyonları ile ifade edilir.

4. BULGULAR

4.1. FKED REAKTÖRÜ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

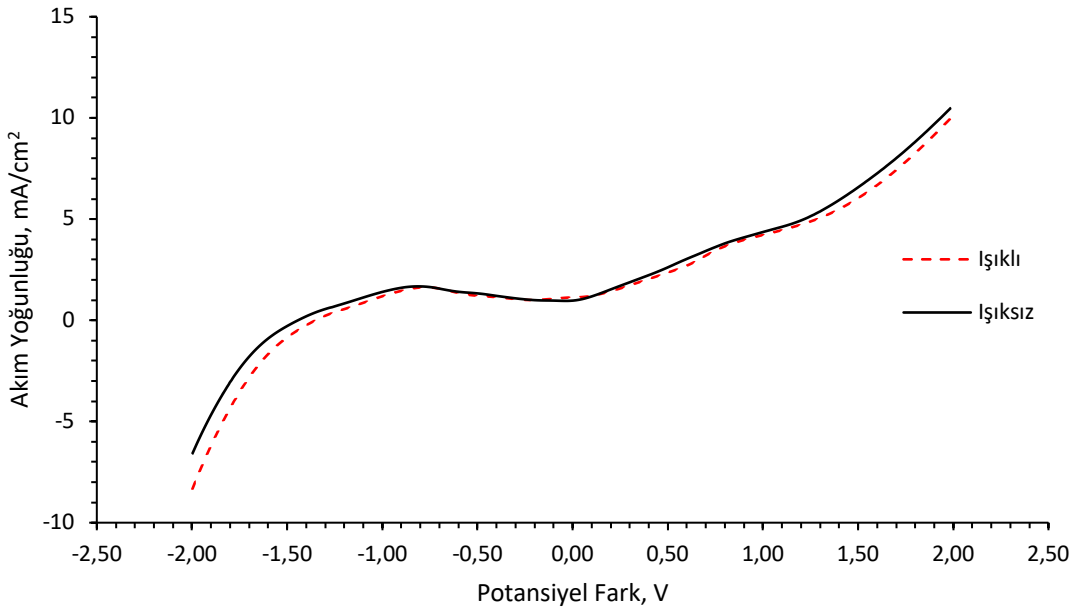
Döngüsel voltametri (CV), çalışma elektrotunun (Ti nanopartikül kaplı titanyum plaka) zamana göre doğrusal olarak yükseldiği ve elektrik potansiyelinin ayarlanan maksimum değere ulaştıktan sonra çalışma elektrotunun aynı şekilde geri döndüğü potansiyodinamik elektrokimyasal ölçüm için bir yöntemdir.



Şekil 4.1 FKED reaktörü ışıklı ve ışıksız Döngüsel voltametri grafiği (0,1M Na_2SO_4 solüsyon ve 16 cm^2 elektrot alanı).

FKED reaktörünün elektrot kaplamasının verimini test etmek amacıyla -2V ile 2V arasında uygulanan bir tarama limiti ile ışıklı ve ışıksız ortamda 0,1 M Na_2SO_4 solüsyonu kullanılarak döngüsel voltametri taraması yapılmıştır. Şekil 4.1'de elde edilen grafikte TiO_2 nanopartikül kaplı titanyum anodun 10 mV/s tarama hızında döngüsel potansiyodinamik taramaya karşı mevcut potansiyel tepkileri göstermektedir. Grafik incelendiğinde ışıklı ortamda 1V uygulandığında ışığın etkisi yaklaşık 0,33 mA/cm^2 olarak arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde yapılan çalışmalarda elde edilmiştir (Chehade *vd.*, 2018; Demir, 2018). Burada sistemden geçen akım, TiO_2 üzerindeki boşlukların dış devreye elektronlar ile birleşmesi için transferi sayesinde artış göstermiştir.

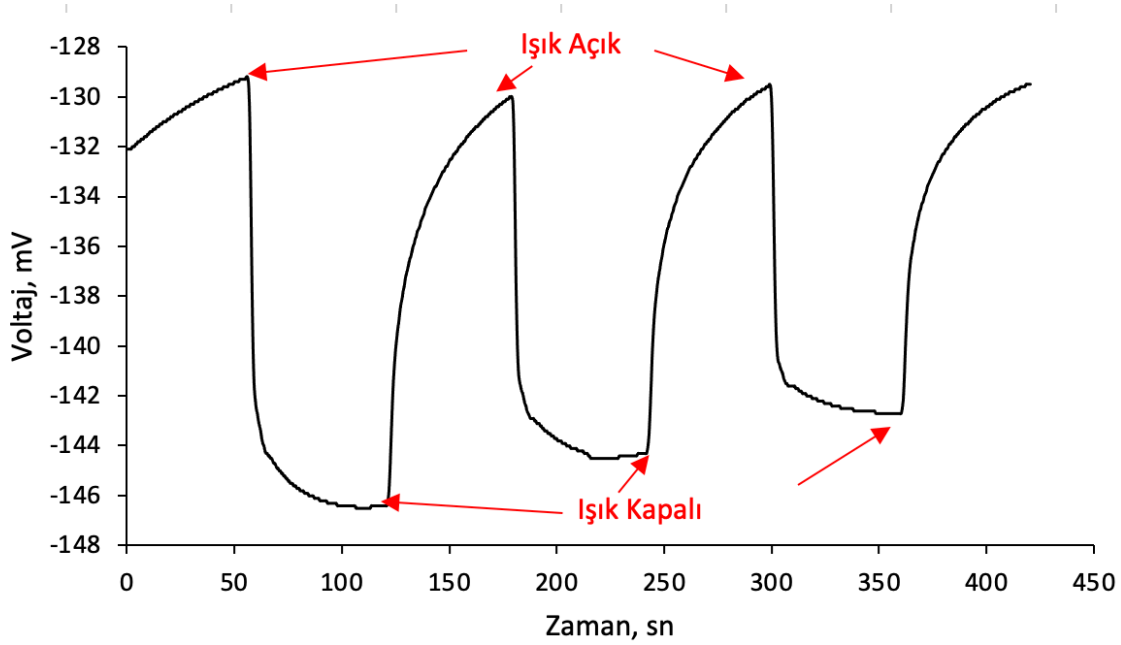
Doğrusal süpürme voltametrisi (LSV) bir çalışma elektrotundaki (TiO_2 nanopartikül kaplı titanyum anot) elektrik akımının, çalışma elektrotu ile bir referans elektrot (Ag/AgCl) arasındaki potansiyel farkın zamana bağlı doğrusal olarak tarandığı bir voltametrik yöntemdir. Solüsyon içerisindeki türlerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi, türlerin oksitlenmeye veya indirgenmeye başladığı elektrik potansiyelindeki akım sinyalinde tepe veya çukur olarak kaydedilir. Şekil 4.2'de verilen LSV taraması 10 mV/s sabit tarama hızında -2V ile 2V arasında gerçekleştirilmiştir. Grafik incelendiğinde 0,5 ile 1,5 mA/cm^2 arasında fotoakım kaynaklı artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 FKED reaktörü ışıklı ve ışıksız lineer süpürme voltametrisi grafiği (0.1M Na_2SO_4 solüsyon ve 16 cm^2 elektrot alanı).

Açık devre potansiyeli (OCP), herhangi bir elektrik devresinden bağlantısı kesildiği zaman bir elektrolizörün iki elektrodu arasındaki potansiyel farkı gösteren elektrokimyasal bir ölçümdür. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen diğer yöntemlerden farklı olarak OCP ölçümleri gerçekleştirilirken reaktöre dışarıdan bir potansiyel fark uygulanmamıştır. Şekil 4.3'de verilen grafikte Ti nanopartikül kaplı titanyum plaka anot olarak kullanılırken diğer bir titanyum plaka katot olarak kullanılmıştır. OCP ölçümleri sırasında ışık kaynağı 50 sn aralıklarla açılıp kapatılmış ve sistemin verdiği fototepki potansiyel taraması ile ölçülmektedir. Işık kaynağının açılıp kapanması ile sistemin verdiği yaklaşık olarak 16 mV fototepki, titanyum plaka üzerine

Ti nanopartiküllerin başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Burada fotoanodun yarı iletken tabakası üzerinde sistemin elektrik potansiyelini arttıran elektron-boşluk çifti oluşur ve bu tabaka UV ışığı ile aktifleşir.



Şekil 4.3 FKED reaktörü açık devre potansiyeli ışıklı ve ışıksız ortamda değişim grafiği (0,1M Na_2SO_4 solüsyon ve 360 cm^2 elektrot alanı).

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda farklı elektrot ve nanopartiküller kullanılarak elde edilen fotoakım ve uygulanan potansiyel farkların karşılaştırılması

Tablo 4-1'de verilmiştir. Tabloda yer alan veriler incelendiğinde reaktörde elde edilen yaklaşık 0,36-1 mA/cm^2 fotoakımın literatürde yer alan çalışmalar ile benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 4-1 Farklı elektrot malzemelerinde elde edilen fotoakım yoğunlukları

Fotoakım yoğunluğu	**Kullanılan elektrot**	**Uygulanan voltaj**	**Referans**
40 $\mu A/cm^2$	Ar/O_2-TiO_2 fotoanot	0,75V (vs Ag/AgCl)	Mascaretti v.d., 2017

1,59 mA/cm^2	nanopore/nanotube TNTs electrode	NA	Y. Zhao, Hoivik, ve Wang, 2016
0,12 mA/cm^2	TiO_2/RGO/Cu_2O	0,8V (vs Ag/AgCl)	Fan v.d. 2016
0,36 mA/cm^2	Cr-TiO_2NT	1,0 (V vs. Ag/AgCl)	Momeni ve Ghayeb, 2015
80.2 µA/cm^2	TiO2–rGO	1,0 (V vs SCE)	Fa v.d. 2014
3 mA/cm^2	Thin film n- TiO_2	0.85 (V vs SCE)	Arakelyan et al., 2008

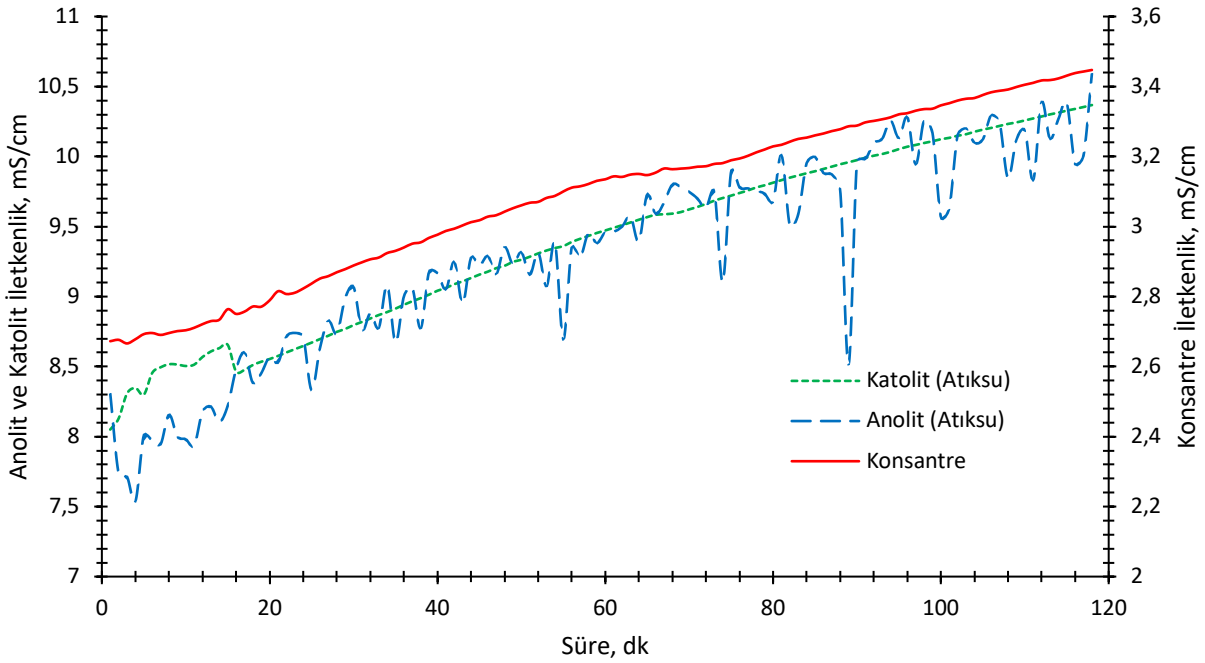
4.2. FKED REAKTÖR İLE ARITMA ÇALIŞMALARI

Fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü iki aşamada tasarlanmıştır. Öncelikle küçük elektrot boyutunda (4x4cm) bir reaktör ile sonrasında ise büyük elektrot (20x20cm) boyutu ile atıksu tuzsuzlaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaktörün normal çalışma koşullarında anot ve katot bölmeleri arasında sirkülasyon yapılarak tam bir tuzsuzlaştırma elde edilecektir. Bu çalışmada ise anot ve katot bölmelerinde gerçekleşen iyon transferlerini ve iletkenlik değerini ayrı ayrı takip etmek amacıyla sirkülasyon yapılmadan fakat her iki bölmeye de aynı atıksu doldurularak çalıştırılmıştır.

4.2.1. Reaktör Tasarımı 1 ile Gerçekleştirilen Desalinasyon Çalışmaları

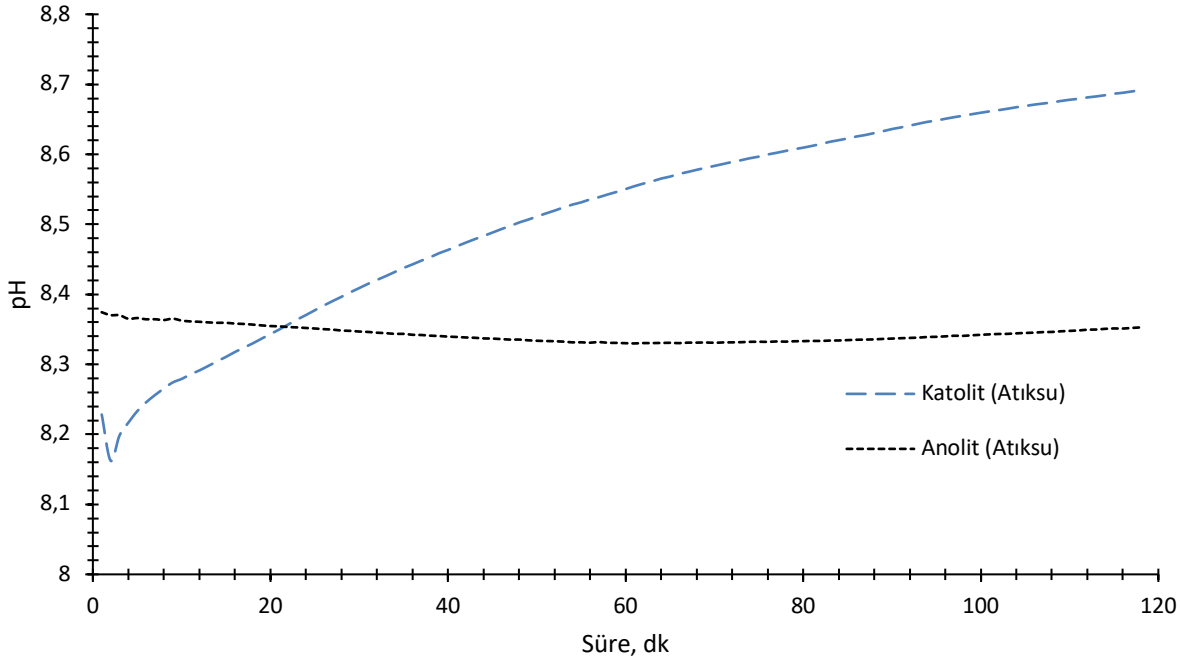
Yapılan çalışmada tuzsuzlaştırma verimini incelemek için atıksu içerisinde ve konsantre bölmesinde zamana bağlı iletkenlik değişimi izlenmiştir. Küçük reaktör kullanılarak 1,5V potansiyel fark uygulandığında anot, katot ve konsantre bölmeleri için elde edilen iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde konsantre bölmesinde iletkenlik yaklaşık olarak 2,6 mS/cm değerinden 3,5 mS/cm seviyesine kadar yükseldiği görülmektedir. Şekil 4.4'te verilen grafikte konsantre bölmesi iletkenlik değeri için lineer bir doğru elde edildiği açık bir şekilde ortadadır. İletkenlik değerine göre toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonu hesaba katıldığında 120 dk süresince membranlar üzerinden iyon transfer hızı yaklaşık olarak 3,75 mg/L/dk olarak bulunmuştur.



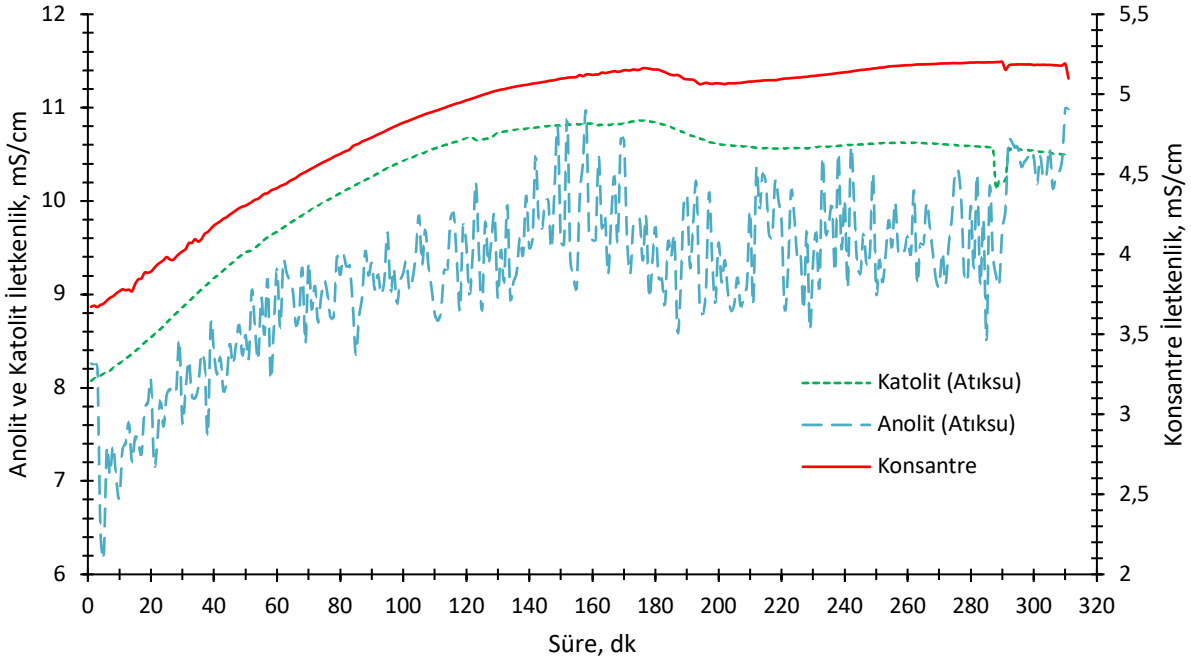
Şekil 4.4 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi.

Klasik elektrodiyaliz reaktöründe konsantre bölmesinde iyon konsantrasyonu artarken diluat veya bitişik yan bölmesinde konsantrasyonun azalması gerçekleşir. Bu çalışmada ise iletkenlik değeri incelendiğinde tüm bölmelerin tamamında iletkenlik değerinin arttığı görülmektedir. Çalışmaların sonunda atıksu incelendiğinde içeriğinde bariz bir şekilde demir iyonlarının olduğu görülmüştür. Reaktör parçaları incelendiğinde atıksuya demir iyonlarının elektrot bağlantı parçalarından geçtiği ve burada iletkenlik değerinin artmasına neden olduğu görülmüştür. Atıksuyun pH değeri 3 seviyesinde olduğunda ve hidrojen peroksit varlığında, suya geçen bu demir iyonları sayesinde reaktör içerisinde Foto-elektro Fenton prosesi gerçekleşecektir. Suya demir iyonlarının geçmesi fotokatalitik elektrodiyaliz reaktörü tasarımında mevcut arıtımın verimliliği açısından istenmeyen bir durumdur ancak demir iyonlarının geçmesi ile reaktörde elektrokoagülasyon da aynı anda gerçekleştiği için arıtma veriminde artış gözlemlenmiştir. Literatürde bu duruma elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton uygulamalarında sıklıkla rastlanmaktadır. Anot bölmesinde elektrot üzerinden suya geçen demir iyonları ile düşük pH ve hidrojen peroksit varlığında Fenton oksidasyonu gerçekleşmektedir (Demir, 2018).



Şekil 4.5 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi.

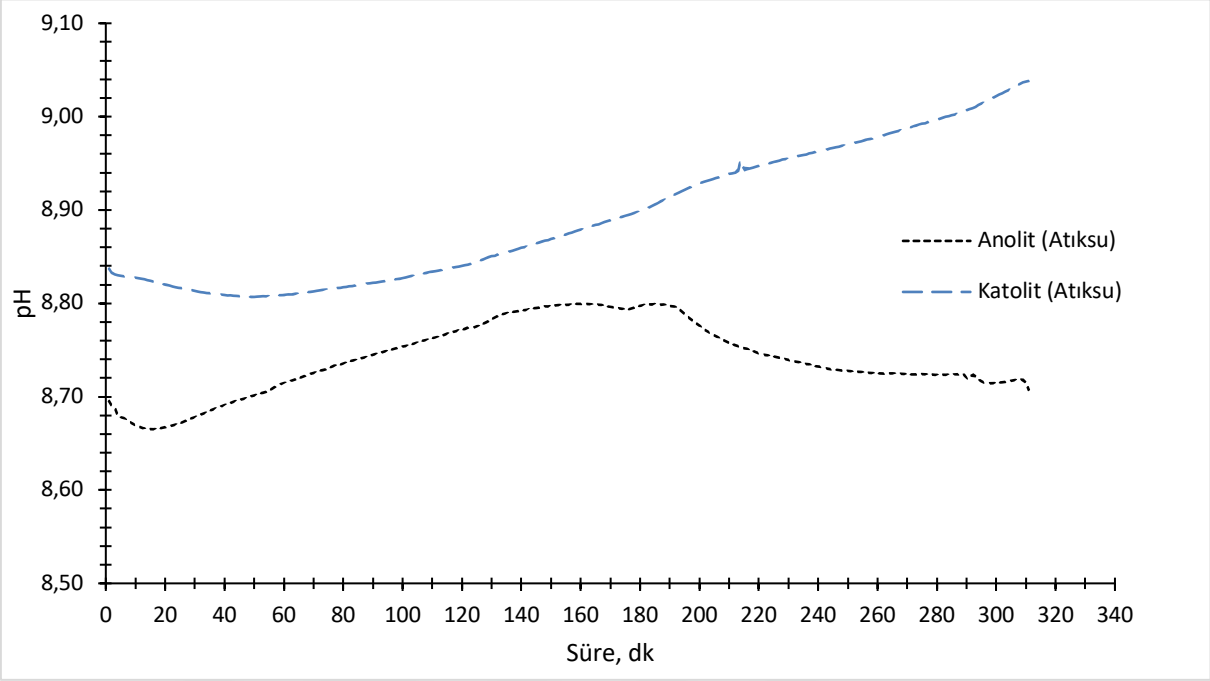
Katot bölmesinde ise iletkenlik artışının sebebi olarak elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonların olduğu düşünülmektedir. Katot bölmesinde elektrot üzerinde suyun H_2 gazına dönüşmesi ile ortama OH^- iyonları verilmektedir. Suya geçen OH^- iyonlarının bir bölümü konsantre bölmesine geçerek burada anot bölmesinden geçen H^+ iyonları ile tekrar su oluştururken bir kısmı da katot bölmesinde kalarak hem pH hem de iletkenlik değerlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu durumu daha iyi analiz edebilmek adına anot ve katot bölmelerindeki atıksuların zamana bağlı pH değişim grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.6 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi.

FKED reaktörünün daha uzun sürede çalışmasının etkisini görmek amacıyla aynı reaktör ve iyon değiştirici membranlar kullanılarak reaktör 300 dk boyunca çalıştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen zamana bağlı iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde bölmelerde iletkenlik değişiminin yaklaşık olarak 140 dk sonra durduğu görülmektedir. İlk çalışmadan farklı olarak anot bölmesinde iletkenlik değerinin sürekli olarak dalgalandığı görülmektedir. Bu dalgalanmanın anot bölmesinde atıksuya geçen demir iyonlarının konsantrasyonunun artmasından ve aynı zamanda da bölmenin güneş simülatörü ile aydınlatılması nedeniyle oluşan sıcaklık artışından kaynaklandığı görülmektedir. Bunun haricinde üç bölmede de iletkenlik değişiminin aynı eğilim ile gerçekleştiği anlaşılmıştır.

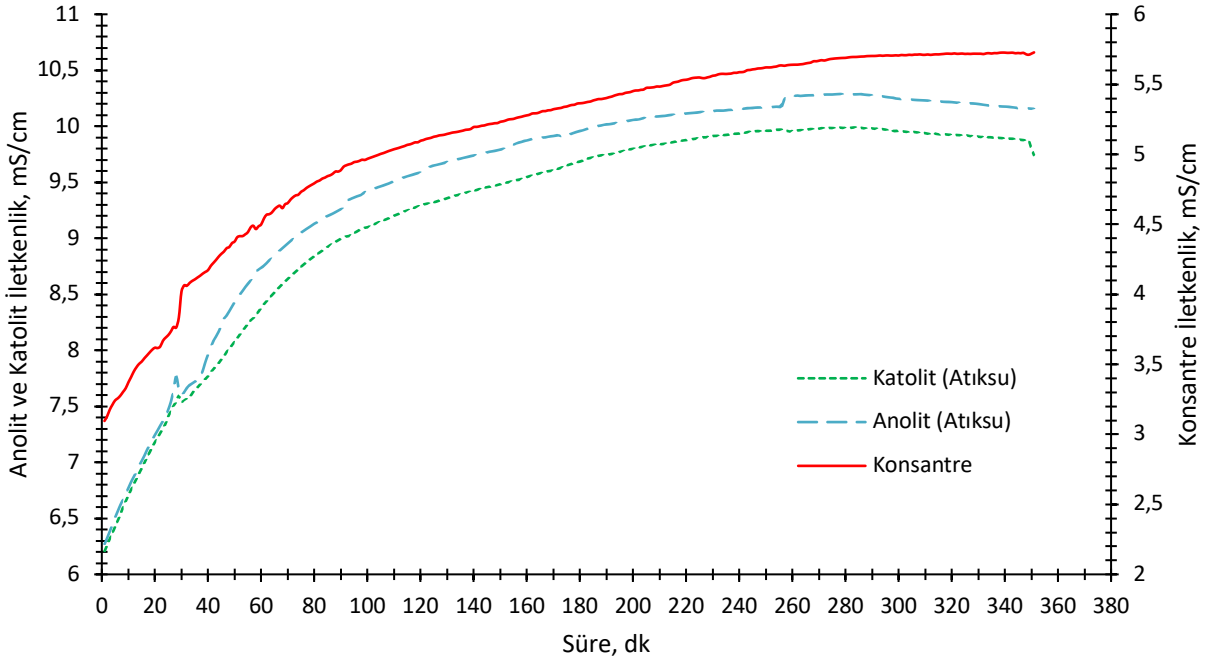
İletkenlik değişiminin yanı sıra Şekil 4.7'de verilen pH değişim grafiği incelendiğinde katot bölmesinde H_2 gazı oluşumu sonucunda ortaya çıkan OH^- iyonları nedeniyle pH değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Anot bölmesinde ise suyun O_2 gazına ayrışmasından önce ilk olarak gerçekleşen, suyun içerisinde bulunan Cl^- iyonlarının Cl_2 gazına dönüşmesi nedeniyle önemli bir pH değişimi olmamıştır.



Şekil 4.7 Reaktör tasarımı 1 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi.

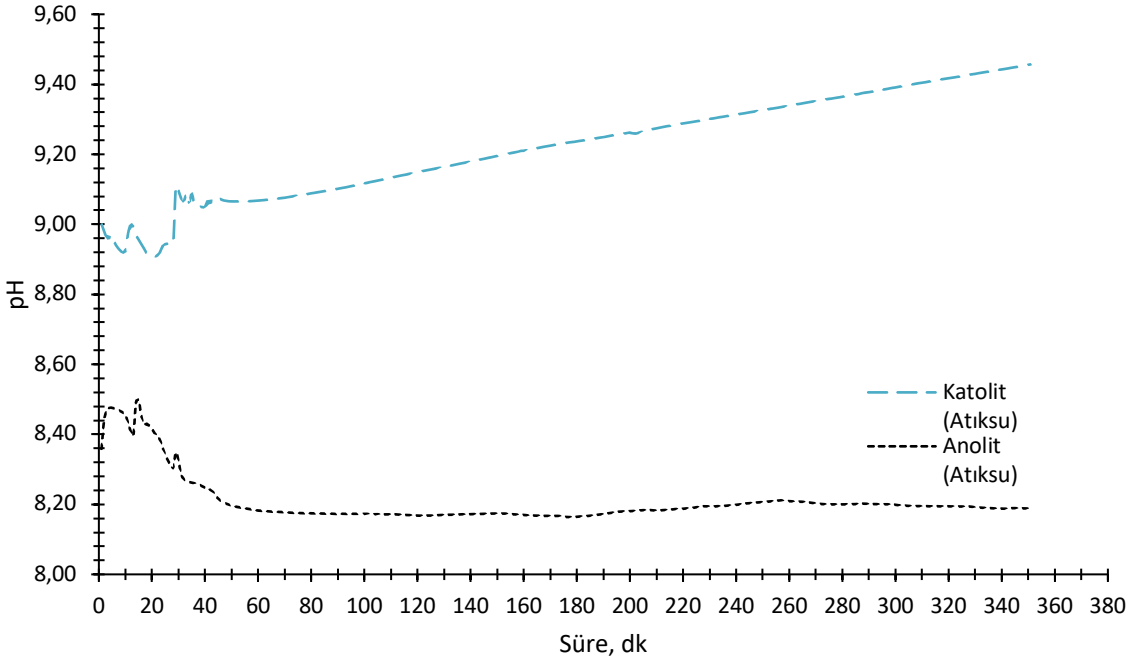
4.2.2. Reaktör Tasarımı 2 ile Gerçekleştirilen Desalinasyon Çalışmaları

Elektrotların ve reaktör boyutunun büyütülmesi ile oluşturulan 2. reaktör tasarımı ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen zamana bağlı iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. FKED reaktörü 1,5V potansiyel fark uygulaması ve güneş simülatörü ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır. İlk tasarımda elde edilen sonuçlara paralel olarak iletkenlik değişim hızı yaklaşık olarak 140 dk sonrasında yavaşlamıştır. İletkenlik değerine göre toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonu hesaba katıldığında 350 dk süresince membranlar üzerinden iyon transfer hızı ortalama olarak 3,73 mg/L/dk olarak bulunmuştur. Bu sonuç ilk reaktör tasarımı ile neredeyse aynı değerin elde edildiğini göstermektedir. İlk 120 dk içerisinde gerçekleşen iyon transfer hızı hesaplandığında ise bu değerin ilk reaktör tasarımının iki katından fazla olarak 8,3 mg/L/dk olduğu bulunmuştur.



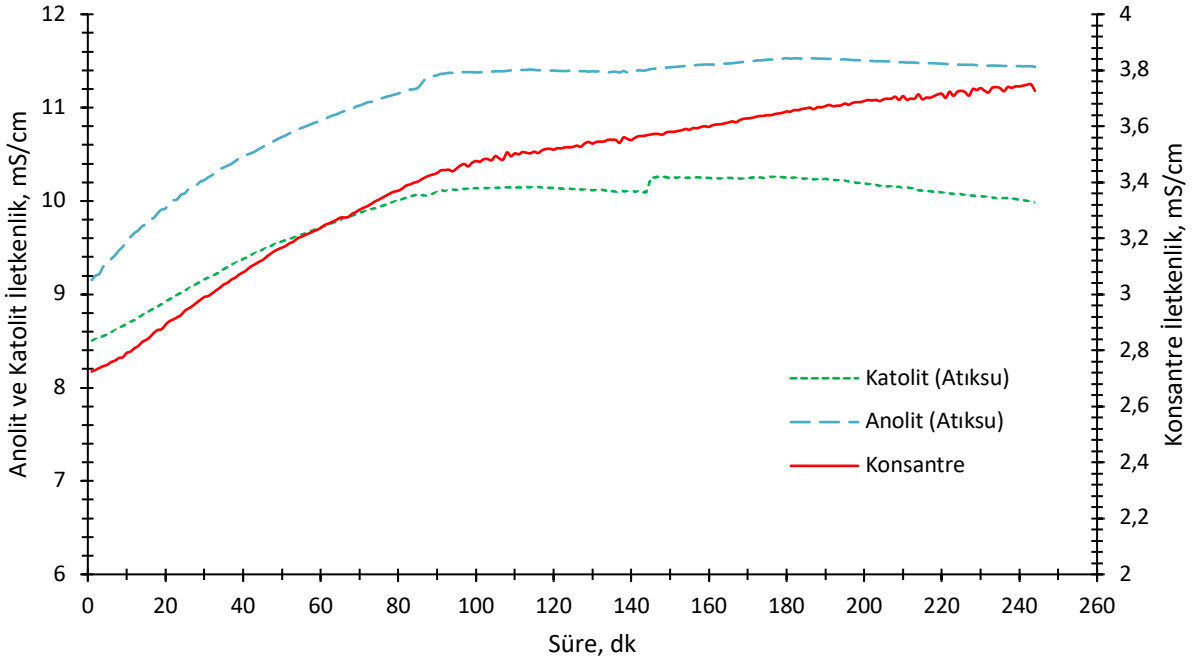
Şekil 4.8 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi (1,5V)

Reaktör ve elektrot boyutları büyütülerek tasarlanan ikinci reaktörde gerçekleştirilen desalinasyon çalışmaları sonucunda anot ve katot bölmesinde elde edilen zamana bağlı pH değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da verilen sonuçlar incelendiğinde ilk reaktörde olduğu gibi katot bölmesinde suyun H_2 gazına dönüştürülmesi sonucunda açığa çıkan OH^- iyonları nedeniyle pH değerinde yükselme görülmüştür. Buna paralel olarak çalışmanın ilk 40 dakikasında anot bölmesinde H^+ iyonlarının oluşması sonucunda pH değerinde bir miktar azalma görülürken 40 dakika sonrasında pH değerinin değişmediği ortaya çıkmıştır. Buna neden olarak suya geçen demir iyonlarının, suyun O_2 gazına ayrışmasını engelleyerek H^+ iyonlarının oluşumunu ortadan kaldırması gösterilebilir.



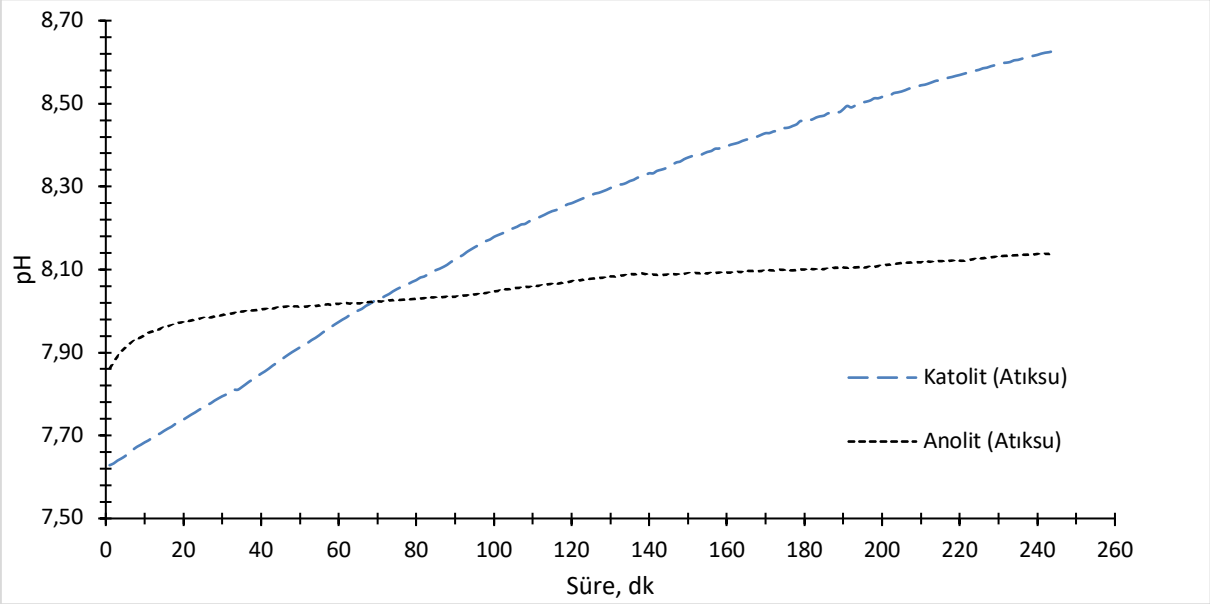
Şekil 4.9 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi (1,5V)

Reaktörün daha uzun süre çalıştırıldığında desalinasyon veriminin nasıl değiştiğini görebilmek amacı ile bir önceki çalışmaya ilave olarak 1,5V potansiyel fark ve güneş simülatörü ile aydınlatma koşullarında yaklaşık olarak 240 dakika farklı atıksu ile çalıştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre iyon transferinin yaklaşık 100 dakika sonunda durduğu ve bu zamana kadar konsantre bölmesine geçen iyon transfer hızı 3,7 mg/L/dk. olarak hesaplanmıştır. Bir önceki çalışma (8,3 mg/L/dk.) ile kıyaslandığında iyon transfer hızının ilk 100 dakikada yarı yarıya azaldığı görülmüştür. Genel olarak incelendiğinde ise iyon transfer hızı 2,08 mg/L/dk olduğu bulunmuştur.



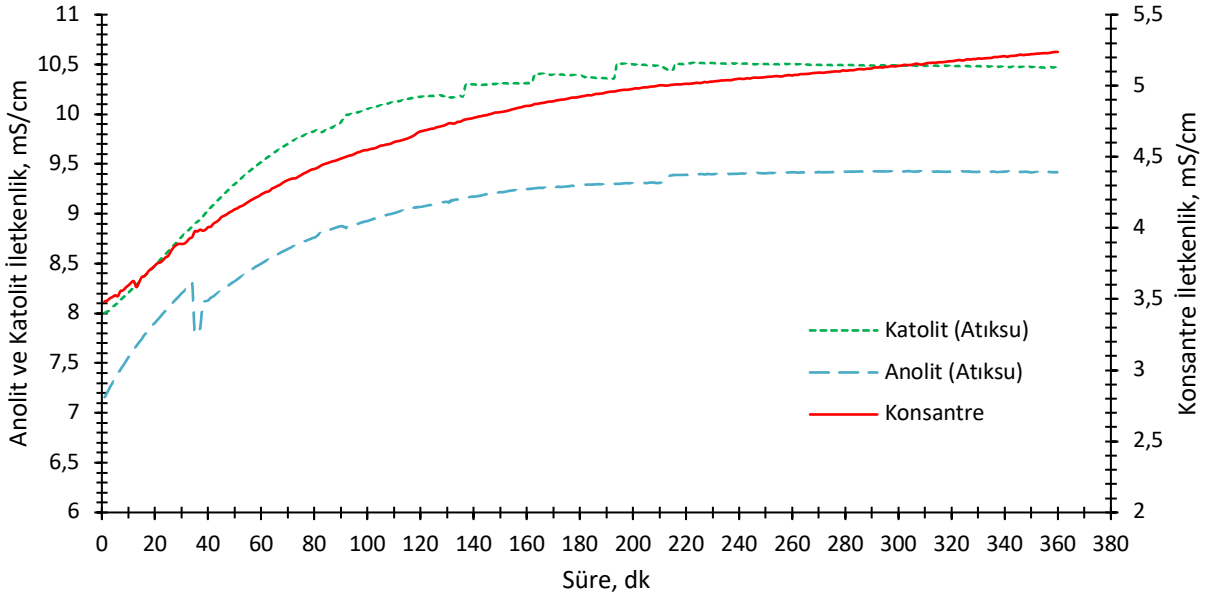
Şekil 4.10 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişimi (1,5V)

Şekil 4.11'de 240 dakikalık ilave çalışma sonunda elde edilen zamana bağlı pH değişim grafiği verilmiştir. Anot bölmesinde atıksuyun pH değerinin neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Bunun sebebi ise daha önce de bahsedilen atıksu içerisine elektrot bağlantılarından demir iyonlarının geçerek O_2 gazı oluşumunu engellemesidir. Bunun tersi olarak katot bölmesinde reaktör çalışması süresince atıksu pH değeri sürekli artış göstermiştir. Atıksu pH değerinin artış göstermesi katot bölmesi içerisinde H_2 gazı oluşumu ve bunun sonucunda ortama OH^- iyonlarının verildiğini kanıtlamaktadır.



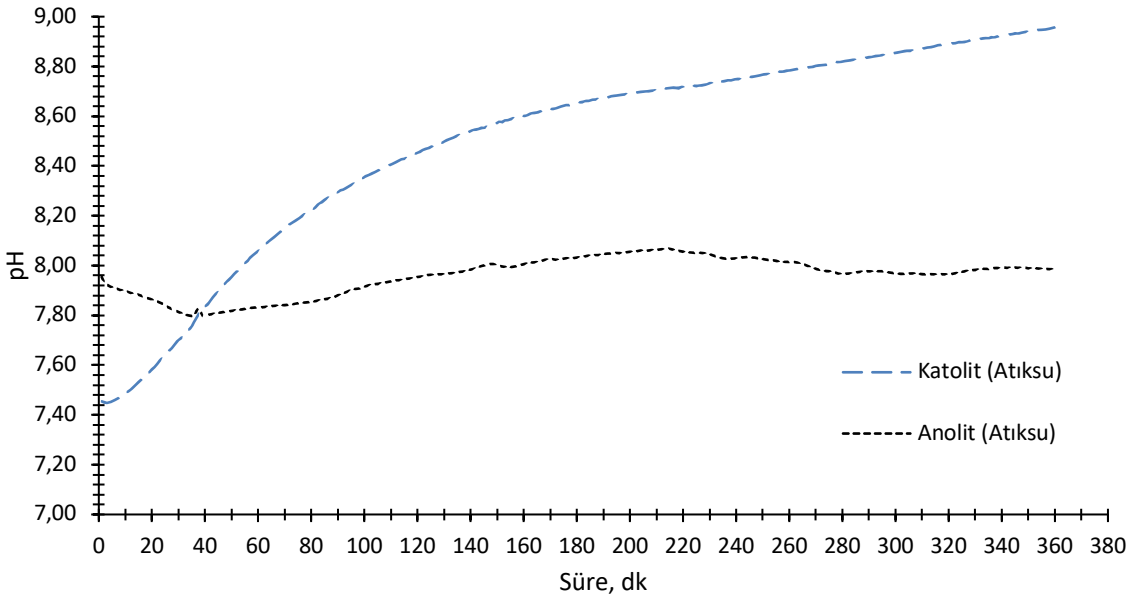
Şekil 4.11 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişimi (1,5V)

İkinci reaktörde uygulanan potansiyel farkın etkisini görmek amacıyla 3V potansiyel fark uygulanarak atıksuda desalinasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen zamana bağlı iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da üç bölme içerisinde iletkenlik değerlerinin artış gösterdiği ve 120 dakika sonunda iletkenlik değerlerinin çok düşük seviyelerde artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Reaktöre 3V uygulandığında konsantre bölmesine iyon transfer hızının ortalama 2,5 mg/L/dk. olduğu saptanmıştır. İlk 120 dakikada ise konsantre bölmesine iyon transfer hızı 5,3 mg/L/dk. olarak hesaplanmıştır. Reaktöre 1,5V potansiyel fark uygulandığında konsantre bölmesine iyon transfer hızı 8,3 mg/L/dk seviyesinde iken bu çalışmada iyon transfer hızının azaldığı görülmektedir. Buna sebep olarak yüksek potansiyel fark uygulandığında daha fazla demir iyonları atıksuya geçiş yaparak katyon değiştirici membranın kısa sürede tıkanmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yüksek voltaj uygulandığında fotokatalitik reaksiyon verimi de düşmektedir. Bu durum reaktörde potansiyel farkın yüksek uygulanmasının pozitif anlamda bir katkı sağlamadığını göstermektedir.



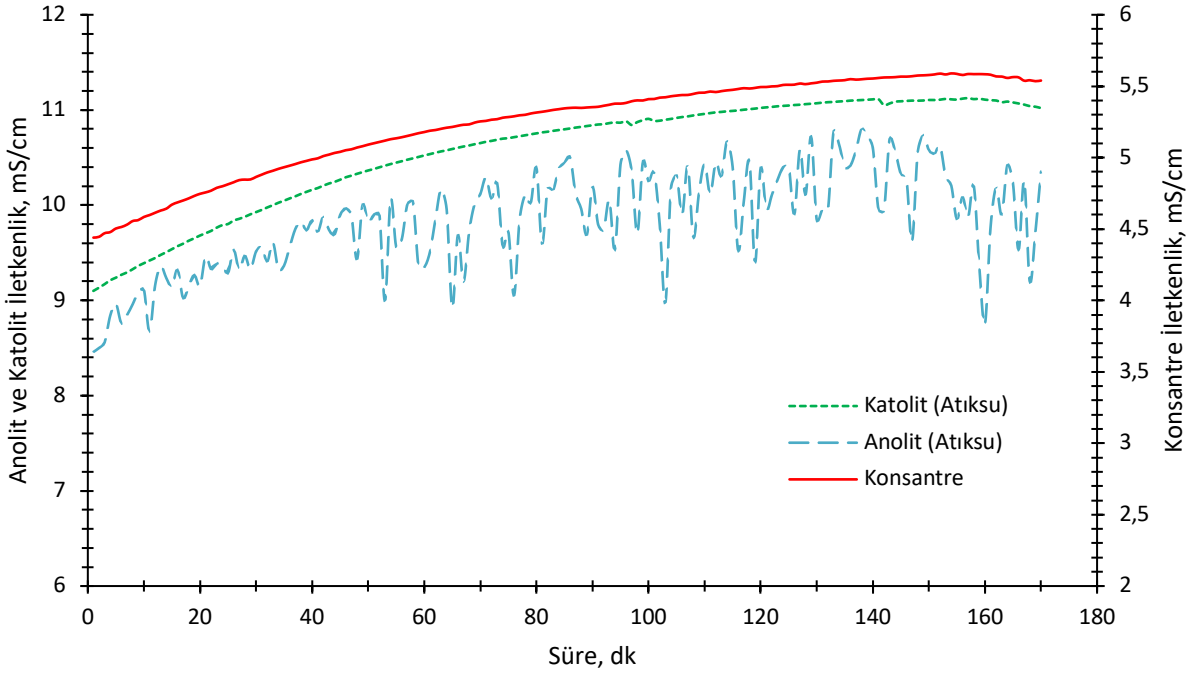
Şekil 4.12 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişim grafiği (3V)

Şekil 4.13'te verilen zamana bağlı pH değişim grafiği incelendiğinde daha önceki yapılan çalışmalarda karşılaşıldığı şekilde katot bölmesinde pH değeri artarken anot bölmesinde ise ilk 40 dakika bir düşüş gözlemlendikten sonra sabit bir şekilde devam etmiştir. Katot bölmesinde pH değerinin diğer çalışmalara oranla daha fazla yükselmesi reaktöre uygulanan yüksek potansiyel farktan dolayı reaktörden daha fazla akım geçerek H_2 gazı oluşum miktarının artmasından kaynaklıdır.



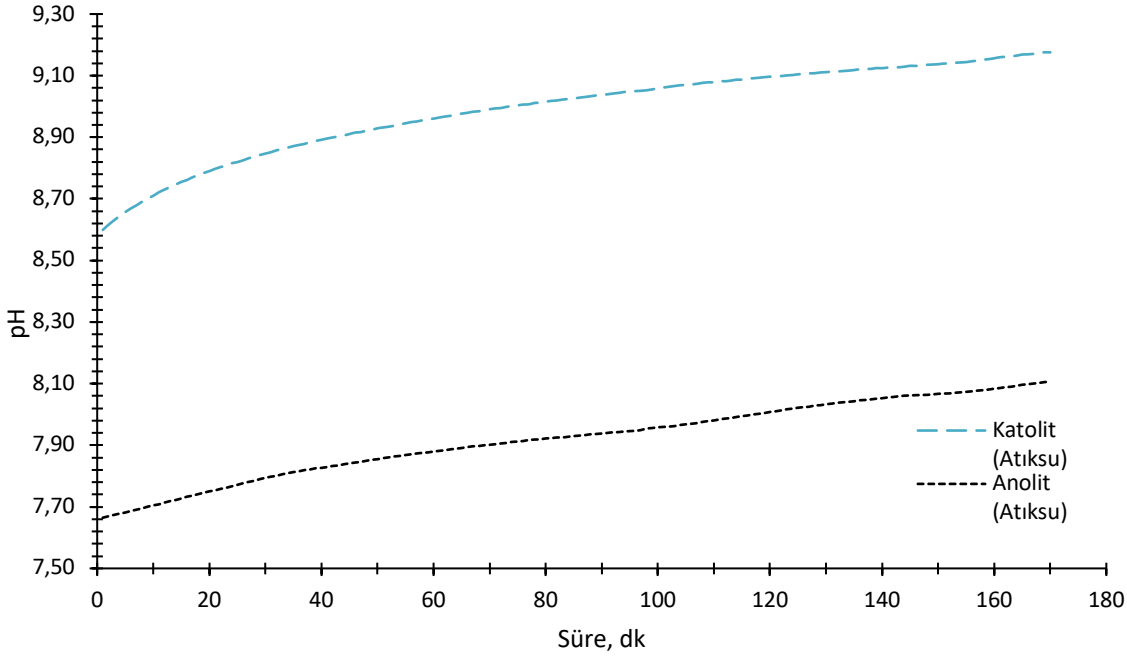
Şekil 4.13 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişim grafiği (3,0V)

Reaktörde çalışma süresi uzadığında desalinasyon veriminin değişimini izlemek amacı ile 180 dakikalık ek atıksu desalinasyon çalışması 3V potansiyel fark uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen zamana bağlı iletkenlik değişim grafiği Şekil 4.14'te verilmiştir. Buna göre çalışmanın genelinde iletkenlik değişiminin çok düşük seviyelerde seyrettiği fark edilmiştir. Bu durumun membranların uzun süreli çalışma sonucunda tıkanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca zaman arttıkça atıksu içerisinde biriken demir iyon konsantrasyonunun reaktörde desalinasyon verimini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra membranlar üzerinde atıksu içerisinde bulunan negatif yüklü organik maddelerin tutunması sebebiyle iyon transferi engellenmiştir.



Şekil 4.14 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması iletkenlik değişim grafiği (3,0V)

Çalışma sırasında elde edilen zamana bağlı pH değişim grafiği Şekil 4.15'te verilmiştir. Bölmelerdeki iletkenlik değişimine paralel olarak pH değişimleri de oldukça düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Katot bölmesinde oluşan yaklaşık 0,5 birimlik pH değişimi reaktör içerisinden elektrik akımı geçişinin azaldığını ve buna bağlı olarak H_2 gazı üretiminin düştüğünü gösterir.



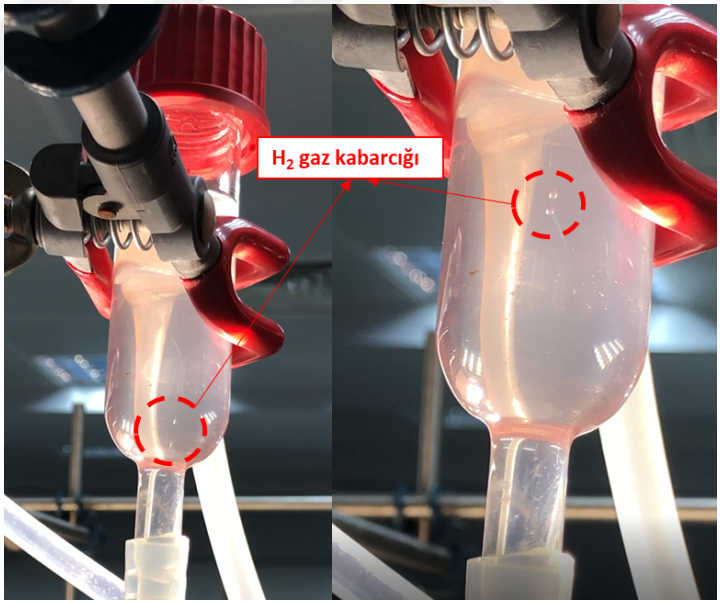
Şekil 4.15 Reaktör tasarımı 2 ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışması pH değişim grafiği (3.0V)

4.3. FKED REAKTÖRÜNDE KOİ VE TOK GİDERİM VERİMİNİN İNCELENMESİ

Reaktörde arıtılan atıksu KOİ değeri 510 mg/L ve toplam organik karbon (TOK) değeri 165 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktör işletimi sırasında anot bölmesinde meydana gelen TiO_2 nanopartiküllerinin reaksiyonu sonucunda oluşan $OH^{\cdot}$ Radikalleri organik maddenin oksitlenmesine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra anot bölmesinde suya geçen demir iyonları koagülasyona neden olarak bir miktar organik maddenin giderilmesini sağlamıştır. Katot bölmesinde ise negatif yüklü organik boyar maddeler elektrik akımı altında anyon değiştirici membran üzerinden konsantre bölmesine taşınmaktadır. Bu taşınma sırasında negatif yüklü boyar maddelerin anyon değiştirici membran üzerinde tutunarak membranın tıkanmasına ve fiziksel özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Bu durum bir sonraki bölümde incelenmiştir. Reaktör çıkışında karışık atıksuyun (anolit+katolit) KOİ konsantrasyon değeri 246 mg/L ve TOK değeri 60 mg/L olarak ölçülmüştür. Giderim verimi olarak hesaplandığında yaklaşık olarak %52 oranında KOİ ve %63 oranında TOK giderim verimleri elde edilmiştir.

4.4. FKED REAKTÖR İLE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

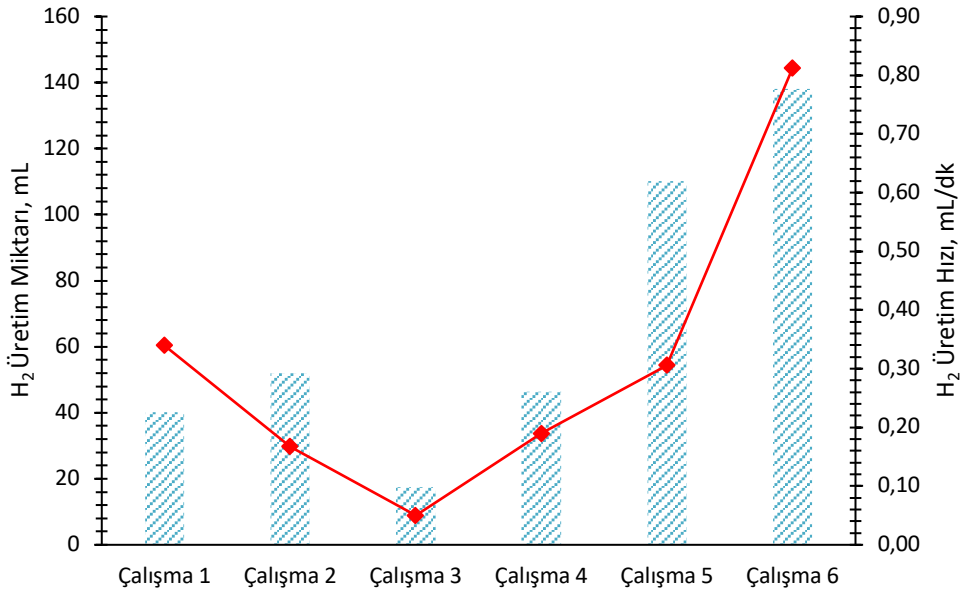
FKED reaktörü ile gerçekleştirilen atıksu desalinasyon çalışmaları sırasında katot bölmesinde elektrot üzerinde gerçekleşen H_2 gazı üretimi atıksu içerisinde meydana gelen pH değişimine göre hesaplanmıştır. Yapılan hesaplarda başlangıç ve son pH değerleri baz alınmıştır. Reaktör içerisinde membran yerleşiminden dolayı katot bölmesinde üretilen OH^- iyonlarının konsantre bölmesinde toplanması beklenmektedir fakat membran üzerinde gerçekleşen tıkanma ve iyonların membran üzerinden geçerken meydana gelen iyon rekabeti nedeniyle bir bölümü katot bölmesinde kalmaktadır. Burada hesap yapılırken katot bölmesinde kalan OH^- iyonları hesaba katılmıştır ve sonuçlar elde edilen veriler ile üretilebilecek minimum H_2 gazı miktarları olarak verilmektedir. Bu verilerin paylaşılmasındaki amaç reaktör işlemi sırasında H_2 gazı oluşumunu kanıtlamak olup, sistemde üretilen H_2 gazının yeniden enerji olarak kullanılabileceğini göstermektir. Sistemde oluşan H_2 gazı kabarcıklarının görüntüsü Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 FKED reaktör ile gerçekleştirilen desalinasyon çalışmaları H2 gazı üretimi

Reaktörün çalışması sırasında elde edilen H_2 gazı miktarı ve üretim hızlarını gösteren grafik Şekil 4.17'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde küçük reaktör ile 1.5V potansiyel fark uygulanarak gerçekleştirilen birinci ve ikinci çalışmada sırasıyla 40 ve 50 mL H_2 üretildiği görülürken, üretim hızı 0,3 ve 0,2 mL/dk olarak hesaplanmıştır. Çalışma 2'de üretim hızının

düşük gözükmesinin sebebi daha uzun süre çalışma sonucunda reaktörde 120 dk sonra reaktörde desalinasyon işleminin neredeyse durma noktasına gelmesi gösterilebilir. Büyük reaktörde 1,5V potansiyel fark uygulanarak gerçekleştirilen 3. ve 4. çalışmalarda verimin düşük gözükmesi ise membran yüzey alanının büyük ve başlangıçta membranın temiz olması sebebiyle üretilen OH^- iyonlarının konsantre bölmesi geçmesi ve pH değişimine etkisi olmaması olarak gösterilebilir. Son çalışmalarda (5. ve 6. çalışma) ise hem reaktöre 3V uygulanması ve hem de membranların tıkanmasından dolayı OH^- iyonlarının katot bölmesinde kalması sebebiyle H_2 üretim miktarı ve hızı yüksek gözükmektedir. Kesin sonuçlar için üretilen H_2 gazının toplanarak analiz edilmesi ve sistemden geçen elektrik akımının takip edilmesi gerekir. Sonuç olarak bu çalışma FKED reaktörü ile atıksuların desalinasyonu sağlanırken aynı zamanda da sistemde H_2 gazı üretildiği ve bu gazın enerji olarak kullanılabileceği gösterilmektedir.

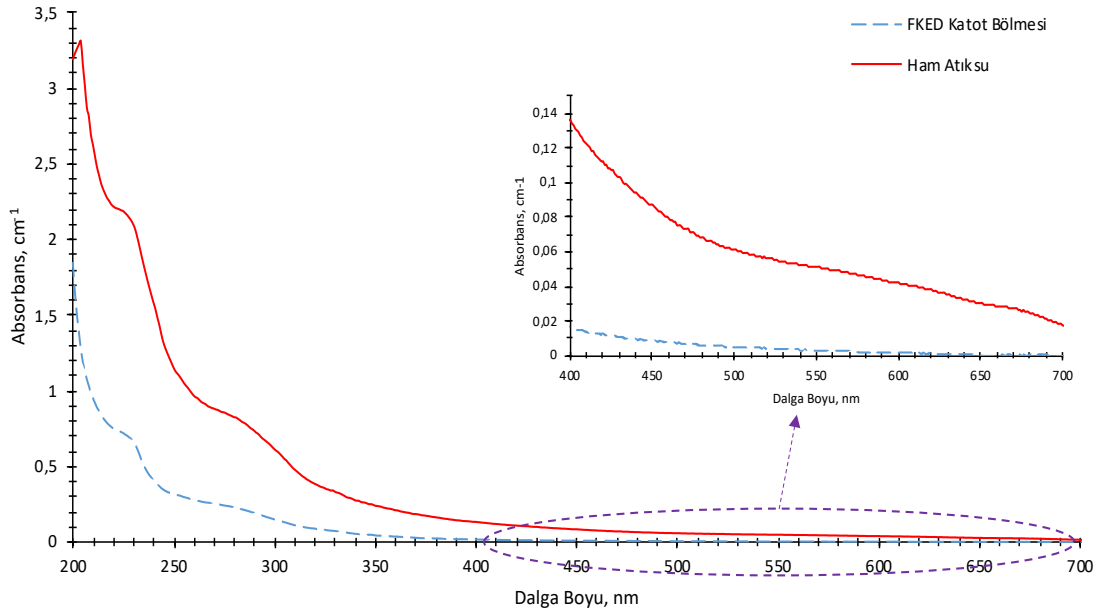


Şekil 4.17 H_2 gazı miktarı ve üretim hızları

4.5. FKED REAKTÖRDE MEMBRAN TIKANMA PROBLEMİ VE SEBEPLERİ

Reaktörün işletilmesi sırasında 1V SCE gibi düşük potansiyel altında bile atıksuda materyallerin korozyonu dolayısıyla anot bölmesinde sarımsı renk oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.19). Bundan dolayı atıksu pH değeri 8 civarında olsa bile FKED arıtma reaktöründe asit veya baza dayanıklı kaplamalar veya malzemelerin kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

İstanbul, İzmir, Bursa, Denizli gibi tekstil bölgelerinde evsel atık su arıtma tesisleri çıkışında düşükte olsa renk gözlenmiştir. Ön arıtma denemeleri sırasında anot bölmesinde korozyondan dolayı çözünmüş demir nedeni ile renk kahve tonlarına dönerken katot bölmesinde renk giderimi gözlenmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 FKED ile atıksu arıtımı sonrası absorbans değerlerinin karşılaştırılması

Katot elektrot üzerinde oksidasyon söz konusu değildir, genel itibariyle hidroksil radikali, ozon ve oksijen üretimi anot üzerinde oluştuğundan dolayı renk ve organik madde giderimi bu bölmede beklenmektedir. Reaktör açıldığında anot bölmesi önündeki katyon değiştirici membran yüzeyinde boyar maddelerden kaynaklı renk gözlenmezken katot bölmesindeki anyon değiştirici membran yüzeyinin arıtma sonrası koyu siyaha yakın bir renge dönüştüğü gözlenmiştir. Fakat anot bölmesinde suya geçen demir iyonlarından dolayı katyon değiştirici membran üzerinde demir iyonları birikimi gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere tekstil sektöründe

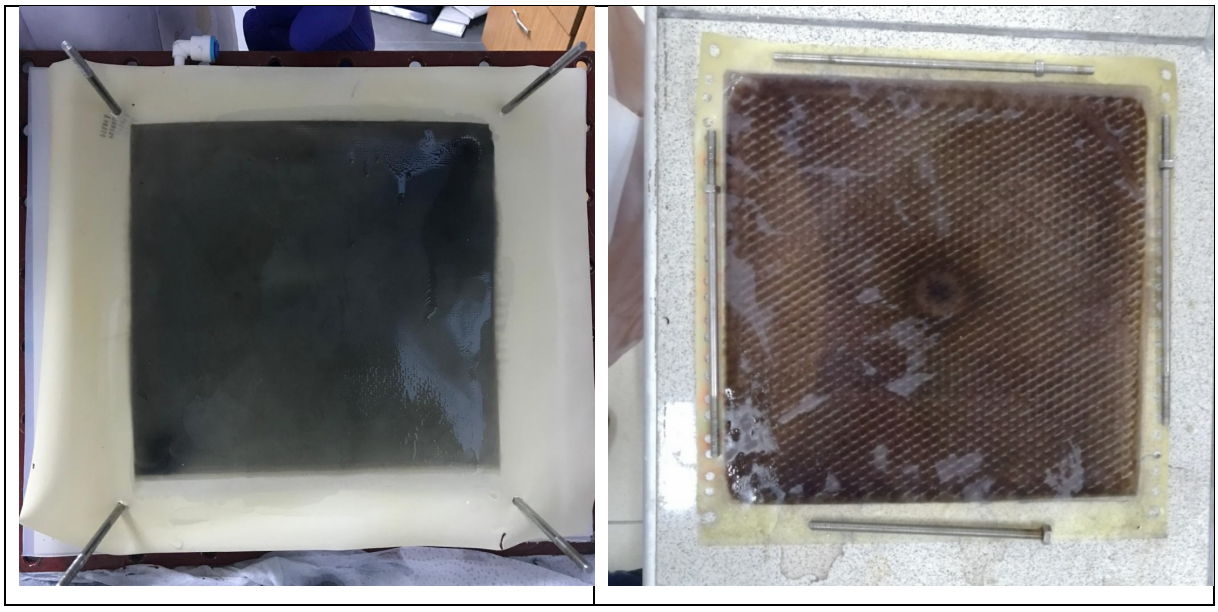
%75 oranında negatif yüklü reaktif boyalar kullanılmaktadır. Reaktif boyalar biyolojik arıtma sonrası okside olmayıp arıtma çamurunda ve çıkış suyunda yapısı bozulmadan kalmaktadır.



a)Kentsel Ham Atıksu b)Katot Hücresi Çıkış Suyu c)Fotoanot Hücresi Çıkış Suyu

Şekil 4.19 FKED arıtma sonrası korozyon ve katotta renk giderimi

Klasik fotokatalitik sistemler renk giderimi için literatürde uzun yıllardır çalışılmaktadır. FKED reaktör sisteminde oluşturulan anot ve katot üzerinde zıt yükleri çekme ve aynı yükleri itme mekanizması ve bunun sonucu membran yüzeyinde birikimler FKED reaktör sistemini fotokatalitik sistemlerden farklı kılmaktadır. Bundan dolayı FKED arıtma sisteminin diğer membran arıtma sistemleri gibi uygun ön arıtma proseslerine ihtiyaç duyduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.20 FKED prosesi ile atıksu arıtımı sonrası kirlenmiş membranlar

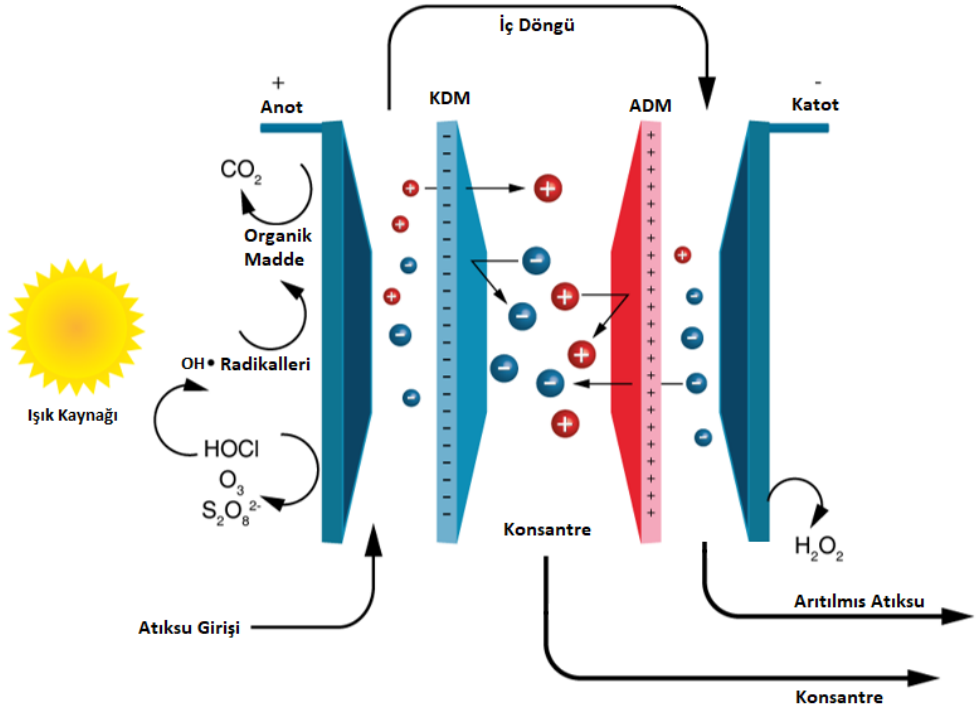
Membran üzerinde boyar veya negatif yüklü organik maddelerin birikiminin (Şekil 4.20) engellenerek membran tıkanma sorununun çözümü için aşağıdaki metotlar kullanılmıştır.

a. ***Ters akım vermek, Asidik veya alkali solüsyon ile arıtma:***

ED sistemlerinin en önemli avantajlarından biri membran tıkanmalarının ters akımla çözülerek membran asidik veya alkali yıkamaya gerek duymamasıdır. Bu çalışmadada sisteme 10 V SCE ters potansiyel verilerek tıkanmanın veya boyar maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması denenmiştir. Yapılan çalışma sonrası membran yüzeyinden renk değişimi gözlenmemiştir. Bunun üzerinde 1 saat boyunca koyulaşmış membranlar 0,1 HCl ve NaOH solüsyonunda bekletilmiş fakat asidik veya alkali yıkama sonucunda membran üzerinde renk değişimi veya solüsyonda renk değişimi gözlenmemiştir. Bundan dolayı boyar maddelerin geri dönüşümsüz membran tıkanması veya membran bozunmasına yol açtığı sonucu elde edilmiştir.

b. ***Atıksuyun anotta renginin giderilmesi sonrası katota verilmesi:***

Anot ve katota aynı anda atıksu vermek yerine atıksu anot bölmesine konulmuş katot bölmesine ilk test solüsyonu olarak elektrolit çözeltisi konulmuştur. Anot bölmesinde renk %98 üzerinde renk giderimi sağlandığında ise anotta arıtılmış atıksu katota aktarılmıştır (Şekil 4.21). Sonuç olarak FKED arıtma prosesinin sürekli çalıştırılması anot+katot olarak gerçekleştirildiğinde sorun çözülmüştür.



Şekil 4.21 Anot+Katot arıtma sıralaması ile FKED reaktörünün çalıştırılması.

c. ***FKED reaktörü öncesi iyon değiştirici renk giderme ön arıtma prosesi kullanmak:***

Tekstil ve evsel karışık atıksu biyolojik arıtma tesisi çıkışında rastlanan organik boyar maddeler negatif yüklüdür. Bundan dolayı anyonik reçine kullanılarak içerisinde boyar madde giderilerek FKED ileri arıtma sisteminin ön arıtma prosesi olarak kullanılmıştır (Aydin *vd.*, 2018).

4.6. FKED REAKTÖR İLE ARITITILMIŞ ATIKSUYUN HİDROPONİK SEBZE ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Geleneksel toprağa dayalı tarım, ekilebilir alanlarda tükenmiş toprak verimliliği, yıllar içinde sürekli ekim nedeniyle zayıf toprak verimliliği ve kişi başına arazi mevcudiyetinde önemli bir düşüş gibi ciddi zorluklarla karşı karşıyadır(Lambin, 2012; Lal, 2015; Lehman *vd.*, 2015). Bu zorluklar, günümüzde gıda üretiminin gerçek bir zorluk haline gelmesinden dolayı geleneksel toprağa dayalı tarım sistemleri için ciddi bir tehdittir. Bu nedenle, geleneksel toprak temelli tarım uygulamalarının daha üretken ve ekolojik olarak sürdürülebilir modern tarım biçimleriyle tamamlanması gerekir (Lambin ve Meyfroidt, 2011). Yukarıda bahsedilen zorlukların üstesinden gelmek için yeni bir yaklaşım olarak, toprağa bağlı olmayan yetiştirme sistemlerden

bahsetmek mümkündür. Topraksız veya sıvı kültür teknikleri, toprağa dayalı yetiştirme sistemleriyle ilişkili riskleri en aza indirirken, verimli ekilebilir alanların ve suyun kıtlığı ile ilgili mevcut sorunlara olası bir çözüm sağlamak için muhtemelen bütünleşik yetiştirme sistemleri olarak hizmet edebilir. Hidroponik veya sıvı kültür, bitkilerin topraksız büyümesini içeren özel bir tekniktir. Yapay olmasına rağmen, doğanın yaşam modeli olarak oluşturduğu aynı ilkelere sahiptir ve bu nedenle doğal olmayan bir ürün üretim yöntemi değildir (Majid *vd.*, 2021).

4.6.1. İyon Değiştirici ve FKED Prosesinde Arıtılmış Atıksuların Karakterizasyonu

İyon değiştirici renk giderimi ve FKED sisteminde arıtılmış atıksular hidroponik üretimde kullanılmıştır. Atık suların içerikleri analiz edilmiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4-2 Atıksu analiz sonuçları

Parametre	Biyolojik Arıtma Çıkış Suyu (mg/L)	FKED ile Arıtım (mg/L)
TN	7-11	9,79
TP	1-2	1,5-2
K	-	80,76
Mg	-	14,25
Ca	60-110	72,63
Fe	-	0,35
Mn	-	0,059
B	-	0,86
Cu	-	<0,01
Zn	-	0,313
TOC	40-60	10-20
COD	200-400	150-200

4.6.2. Hidroponik Ürün Seçimi ve Atıksu Karakterine Göre Gübre Hazırlama

Domates ve marul için kullanılacak besin çözeltisinin olması gereken pH ve EC değerleri belirlenmiştir (Tablo 4-3). Atıksu pH değeri bu pH değerine göre ayarlanmıştır.

Tablo 4-3 Domates ve marul için olması gereken pH ve EC değerleri.

Ürün	pH	EC
Domates	5,5-6,5	2,4 mS/cm
Marul	5,5-6,5	1,5-1,7 mS/cm

Atıksu içerisindeki besi elementleri ve iz elementler değerlendirilerek hidroponik kök besleme suyu gübre içeriği domates ve marul ürünlerine göre hesaplanmıştır (Tablo 4-4).

Tablo 4-4 Besin elementi içerisindeki makro ve mikro elementler.

Makro elementler	Mikro elementler
Azot	Bakır
Potasyum	Demir
Magnezyum	Mangan
Kalsiyum	Çinko
Fosfat	Bor
	Molibden

4.6.3. Hidroponik Domates ve Marul Üretim Metodu

Domates ve marul fidelerinin temini için ilgili fidecilerle görüşülerek fideler temin edilmiştir ve saksı kurulumları yapılmıştır. Domates ve marul için gerekli olan besin içeriği hesaplamalarına göre ilgili gübrelerden stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu gübreler ile uygun karışımlar yapılarak bitki besin çözeltileri hazırlanmıştır. İlgili besin çözeltileri ve atıksular saksılara eklenmiş ve bu saksılara domates ve marul fideleri dikilmiştir. Bu aşamadan sonraki süreç, saksılardaki besin çözeltilerinin pH ve EC kontrollerini düzenli olarak yapmak ve bu parametre değerlerini istenilen seviyede tutmaktır.

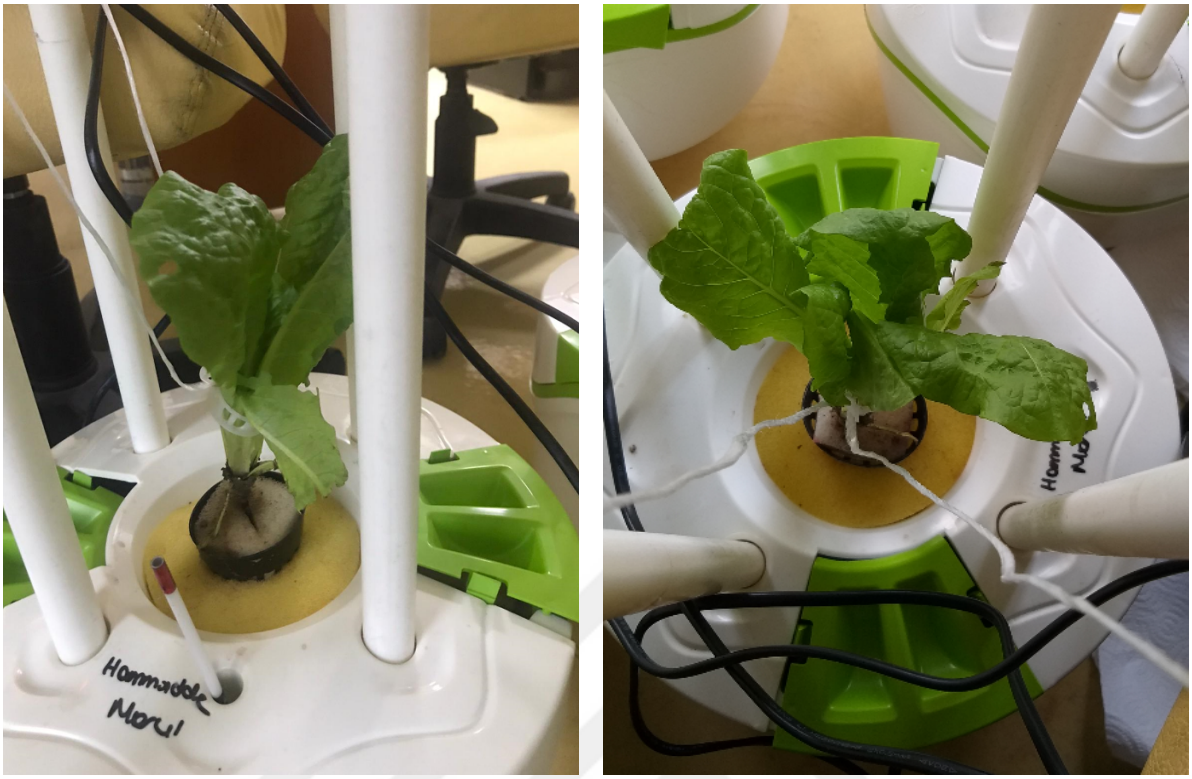
4.6.4. Fide Dikimi ve Hidroponik Üretim

Domates ve marul fideleri hidroponik üretim için tasarlanmış özel saksılara dikilmiştir. Araştırmalar standart gübre içeren hidroponik kök suyu, biyolojik arıtma sonrası çıkış suyu ve renk giderme prosesi+FKED reaktörü ile arıtılmış atık su vasıtasıyla beslenerek domates ve marul üretimi başlatılmıştır. Her iki ürünün iki hafta boyunca gösterdiği gelişim, görsel ve fiziksel olarak izlenmiştir.

Değerlendirmeler sonucu arıtılmamış atıksuyun domates ve marul üzerinde olumsuz etkileri görsel olarak gözlenmiştir (Şekil 4.22-4.23). Kentsel atıksuyun biyolojik arıtma sonrası renk giderimi+FKED arıtılmış atıksular ile sulanan domates ve marul fideleri (Şekil 4.24-25) görsel gelişimi standart hidroponik marul ve domates üretim suyu ile sulanan fidelerin (Şekil 4.26-4.27) gelişimi ile karşılaştırıldığında aralarında görsel bir farklılık gözlenmemiştir. Fakat mikro kirleticilerin ürüne taşınımı ve ürün kalitesi etkileri diğer bir araştırma konusu olarak ilerleyen dönemlerde incelenecektir.



Şekil 4.22 Biyolojik arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli kök suyu ile domates fidesi gelişimi.



Şekil 4.23 Biyolojik arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli kök suyu ile marul fidesi gelişimi.



Şekil 4.24 Renk giderimi prosesi+FKED ile arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli kök suyu ile domates fidesi gelişimi.



Şekil 4.25 Renk giderimi prosesi+FKED ile arıtılmış atıksu ile hazırlanan gübreli köksuyu ile marul fidesi gelişimi.



Şekil 4.26 Standart hidroponik yöntem ile domates fidesi gelişimi.



Şekil 4.27 Standart hidroponik yöntem ile marul fidesi gelişimi.

Çalışma içerisinde kök suyunda EC ve pH parametreleri izlenmiş ve sonuçları Tablo 4-5'te paylaşılmıştır.

Tablo 4-5 Saksılar içerisindeki besin çözeltilerinin pH ve EC değerleri

Ürün	**EC mS/cm**	**pH**
Standart Domates	2,39	6,3
Standart Marul	1,64	6,28
Biyolojik Arıtılmış Atıksu-Domates	2,17	6,11
Biyolojik Arıtılmış Atıksu-Marul	1,98	6,5
Renk giderme+FKED arıtılmış atıksu -Domates	2,38	6,39
Renk giderme+FKED arıtılmış atıksu -	1,61	6,3

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kentsel atıksularının fotokatalitik elektrodiyaliz (FKED) yöntemiyle tuzsuzlaştırılarak, arıtılmış suyun hidroponik bitki yetiştiriciliğinde sulama suyu olarak yeniden kullanılabilirliği ve FKED sisteminden oluşabilecek hidrojen enerjisi eldesi bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Bulgulardan çıkarılan sonuçlar aşağıda paylaşılmıştır.

5.1. SONUÇLAR

- Reaktörün elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacı ile yapılan çalışmalarda Suntest güneş simülatörü ile sağlanan aydınlık ortam ve karanlık ortam arasındaki karşılaştırmalarda, aydınlık ortamda TiO_2 nanopartikülleri kaplı elektrot sayesinde üretilen fotoakım miktarının 0,5 ile 1,5 mA/cm^2 aralığında olduğu gözlemlenmiştir.
- Renkli atıksuların, ön işleme (reçine) tabi tutulmadan FKED sistemi ile arıtımı sağlandığında +2 yüklü iyonlar nedeniyle iyon değiştirici membranların tıkanmaları ve deformasyonu gözlemlenmiştir.
- Reaktörde fotoanot bölmesinde bağlantı parçaları nedeniyle Fe^{+2} iyonlarının atıksuya geçmesi , katyon değiştirici membranları tıkanmaya maruz bırakmış ve konsantre hücre tarafına olan iyon geçişini yavaşlatmıştır.
- Sisteme 1,5V potansiyel fark uygulandığında, fotoanot bölmesine girişim sağlamış olan Fe^{+2} varlığında elektrokoagülasyon prosesinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.
- Işık şiddeti ile sistemde üretilen $OH^{\cdot}$ radikallerinin organik madde arıtma verimini arttırdığı tespit edilmiştir.
- FKED sistemi ile arıtımı sağlanan iletkenlik değerine sahip atıksudaki iyon transferinin konsantre hücresine geçişi gözlemlenmiştir. Ancak fotoanot bölmesinde atıksuya geçen demir iyonları ve katot bölmesinde H_2 gazı üretimi sonucunda oluşan OH^- iyonları nedeniyle iletkenlik seviyelerinde artış meydana gelmiştir.
- Reaktör ile arıtılan atıksular hidroponik yöntemle domates ve marul üretiminde kullanılmış ve atıksuların bitkilerin büyümesi üzerine olumsuz bir etki yaratmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

5.2. ÖNERİLER

- Reaktörün tasarımı H_2 gazı toplama konusunda reaktör içerisinde ölü bölgeler oluştuğu için verimli bir şekilde çalışmamıştır. H_2 gazı toplamak amacıyla reaktör tasarımı modifiye edilerek hidrojen üzerine araştırmalar yapılmalıdır.
- Reaktörün güneş ışığı altında çalışması incelenerek pilot ölçekli bir sistem kurularak uygulanabilirliği araştırılmalıdır.
- Reaktöre sağlanan elektrik enerjisinin yenilenebilir enerji kaynaklarından temin edilmesi konusunda araştırmalar yapılmalıdır.
- Reaktörde yaşanan tıkanma ve demir iyonu salınımı konularında iyileştirme yapmak amacıyla çalışmalar yapılmalıdır.
- Hidroponik ürün yetiştiriciliğinde geri kazanılmış atıksu kullanımı durumunda, atıksuyun bitkiler üzerindeki mikrobiyolojik ve toksikolojik analizleri yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

L, Ferrulli S, Mazzolini P, Casari CS, Russo V, Matarrese R, et al. Hydrogen-treated hierarchical titanium oxide nanostructures for photoelectrochemical water splitting. Sol Energy Mater Sol Cells 2017;169:19–27. doi:10.1016/j.solmat.2017.04.045.

Zhao Y, Hoivik N, Wang K. Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting. Nano Energy 2016;30:728–44. doi:10.1016/j.nanoen.2016.09.027.

Fan W, Yu X, Lu H-C, Bai H, Zhang C, Shi W. Fabrication of TiO2/RGO/Cu2O heterostructure for photoelectrochemical hydrogen production. Appl Catal B Environ 2016;181:7–15. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.032.

Arakelyan VM, Aroutiounian VM, Shahnazaryan GE, Khachaturyan EA. Thin film n-titanium oxide photoanodes for photoelectrochemical production of hydrogen. Renew Energy 2008;33:299–303. doi:10.1016/j.renene.2007.05.012.

Jumeri F, Lim H, Zaina Z, Huang N, Pandikumar A. Titanium dioxide-reduced graphene oxide thin film for photoelectrochemical water splitting. Ceram Int 2014;40:15159–65. doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.130.

AATTUT (2010) *Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usüller Tebliği*. Turkey: Resmi Gazete. Available at: http://arxiv.org/abs/1011.1669.

Akhoundi, A. ve Nazif, S. (2018) "Sustainability assessment of wastewater reuse alternatives using the evidential reasoning approach", *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 195, ss. 1350–1376. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.220.

Al-Mamun, M. R. *vd.* (2019) "Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), s. 103248. doi: 10.1016/j.jece.2019.103248.

Aslan, M. (2016) "Membran Teknolojileri", *Türkiye Çevre Koruma Vakfı*, (MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ), s. 58.

Aydin, M. I. *vd.* (2018) "Comparison of ozonation and coagulation decolorization methods in real textile wastewater", *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 103(September 2016), ss. 5–64. doi: 10.5004/dwt.2018.21880.

Aydın, M. İ. (2017) *FARKLI FOTOKATALİTİK REAKTÖRLER İLE İÇME SULARININ ARITILMASI VE DETOKSİFİKASYONU*. İstanbul Üniversitesi.

Barakat, M. A. ve Kumar, R. (2016) "Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles", içinde, ss. 1–29. doi: 10.1007/978-3-319-24271-2_1.

Cano, A. *vd.* (2012) "Use of conductive-diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters", *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 211–212, ss. 463–469. doi: 10.1016/j.cej.2012.09.071.

Chehade, G. *vd.* (2018) "Experimental investigation and analysis of a new photoelectrochemical reactor for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(27), ss. 12049–12058. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.110.

Demir, M. E. (2018) *Experimental investigation of an integrated solar driven wastewater treatment system for trigeneration applications*. University of Ontario Institute of Technology.

Erdoğan, A. O., Zengin, G. E. ve Orhon, D. (2009) "Türkiye'de evsel atıksu oluşum miktarları ve karakterizasyonu", *Itüdergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü*, 15(216), ss. 57–69.

Lal, R. (2015) "Restoring Soil Quality to Mitigate Soil Degradation", *Sustainability*, 7(5), ss. 5875–5895. doi: 10.3390/su7055875.

Lambin, E. F. (2012) "Global land availability: Malthus versus Ricardo", *Global Food Security*. Elsevier, 1(2), ss. 83–87. doi: 10.1016/j.gfs.2012.11.002.

Lehman, R. *vd.* (2015) "Understanding and Enhancing Soil Biological Health: The Solution for Reversing Soil Degradation", *Sustainability*, 7(1), ss. 988–1027. doi: 10.3390/su7010988.

Majid, M. *vd.* (2021) "Evaluation of hydroponic systems for the cultivation of Lettuce (Lactuca sativa L., var. Longifolia) and comparison with protected soil-based cultivation", *Agricultural Water Management*. Elsevier B.V., 245(August 2020), s. 106572. doi: 10.1016/j.agwat.2020.106572.

Moura Bernardes, A. ve Rodrigues, M. A. S. (2014) "Electrodialysis in Water Treatment", içinde *Electrodialysis and Water Reuse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, ss. 63–75. doi: 10.1007/978-3-642-40249-4_6.

Nakata, K. ve Fujishima, A. (2012) "TiO 2 photocatalysis: Design and applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), ss. 169–189. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.

Riaz, S. ve Park, S. J. (2020) "An overview of TiO2-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 84, ss. 23–41. doi: 10.1016/j.jiec.2019.12.021.

Rice, E.W. Baird, R.B. Eaton, A. D. (2017) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 23rd Edition*, *Journal of Chemical Information and Modeling*.

Saravanan, N. ve Sasikumar, K. S. K. (2020) "Waste water treatment process using Nano TiO2", *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, (xxxx), ss. 10–12. doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.143.

Suwaileh, W., Johnson, D. ve Hilal, N. (2020) "Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook", *Desalination*. Elsevier, 491(May), s. 114559. doi: 10.1016/j.desal.2020.114559.

TVOB (2017) *Sulama Sistemlerinde Su kullanımının Kontrolü ve Su Kayıplarının Azaltılmasına İlişkin Yönetmelik*. Turkey.

Yuzer, B. (2018) *Atıksuların Bipolar Membran Elektrodiyaliz Prosesi İle Arıtılması Ve Geri Kullanım Alternatiflerinin Değerlendirilmesi*. İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa.

Yuzer, B. *vd.* (2019) "Investigation of inhibition effects of different sol-gel based TiO2 nanoparticles on activated sludge and toxicity to Daphnia magna", *Desalination and Water Treatment*, 172(October 2018), ss. 15–20. doi: 10.5004/dwt.2019.24973.