

T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS OSMOZ SİSTEMİNDEN KAYNAKLANAN KONSANTRATIN EDBM SİSTEMİ İLE BERTARAFININ VE OPTİMİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

İpek AKSANGÜR

Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2014

TEZ ONAYI

İpek AKSANGÜR tarafından hazırlanan "**Ters Osmoz Sisteminden Kaynaklanan Konsantratın EDBM Sistemi ile Bertarafının ve Optimizasyonunun Araştırılması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU

Başkan :	Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Doç. Dr. Taner YONAR Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Berna KIRIL MERT Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü
../../....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

20/01/2015

İmza
İpek AKSANGÜR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TERS OSMOZ SİSTEMİNDEN KAYNAKLANAN KONSANTRATIN EDBM SİSTEMİ İLE BERTARAFININ VE OPTİMİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

İpek AKSANGÜR

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU

Bu çalışmada Ters Osmoz (TO) sistemlerinden kaynaklanan konsantratın bertarafı için Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) sistemleri kullanılmış ve araştırma sonucunda asit ve baz elde edilmiştir. EDBM sistemleri ile elde edilen asit ve bazın bilimsel olarak üretilebilirliği, sürdürülebilirliği ve ekonomikliği araştırılmıştır.

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesi için Basınçlı Kum Filtre (BKF), Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF) ve TO sistemlerini içeren pilot ileri atıksu arıtma tesisi (İAAT) kurulmuş, endüstriyel atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan atıksularla pilot tesisi çalıştırılmış ve TO sistemlerinden konsantrat ve filtrat elde edilmiştir. TO sistemlerinden kaynaklanan filtratın proses suyu olarak kullanıma uygun olduğu ancak konsantratın bertaraf edilmesi gerektiği görülmüştür. TO sisteminden kaynaklanan konsantratın bertarafı için Nanofiltrasyon (NF) ve EDBM sistemlerini içeren pilot tesis kurulmuş ve çalıştırılmıştır.

EDBM sistemi ile konsantratın bertarafı ve asit ve baz üretimi çalışmalarında EDBM sistemi ile kesikli döngülü olmak üzere sürekli akış modunda 6 döngü gerçekleştirilmiştir. Her bir döngü için EDBM sistemi sırasıyla 66 dk, 48 dk, 66 dk, 80 dk., son iki döngü ise 5 dk bekleme ile birlikte toplam 165 dk (70 dk. + 90 dk) çalıştırılmıştır. EDBM sisteminde döngü debisi olarak 180 L/saat, sisteme verilecek enerji 25 V ve çalışma basıncı ise 0.8-2.5 bar aralığında olacak şekilde bir çalışma yöntemi belirlenmiştir.

EDBM sistemi ile yapılan 6 döngüde konsantratın, asidin ve bazın; iletkenlik, pH ve basınç artış değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. Tüm çalışmalar boyunca asit ve baz haznesinde oluşan ürünlerin üstünden döngülere devam edilmiştir. Tüm döngüler sonucunda % 1,44 mertebelerinde asit (HCl) ve % 2 mertebelerinde de baz (NaOH) üretimi gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak kullanılan bazın % 46-48 (Anonim 2013d) ve asidin ise % 30 (Anonim 2012b) mertebelerinde olduğu bu nedenle, EDBM yöntemiyle üretilen asit ve bazın derişimlerinin çok düşük olduğu belirlenmiştir. Konsantrat bertarafına yönelik araştırmaların devam etmesi gerektiği kannatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: EDBM, konsantrat, HCl, NaOH, membran, NaCl

2015, x + 125 sayfa.i

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF DISPOSAL AND OPTIMIZATION OF CONCENTRATE WITH EDBM SYSTEM WHICH ORIGINATES FROM REVERSE OSMOSIS SYSTEMS

İpek AKSANGÜR

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU

In this study, Electrodialysis Bipolar Membrane (EDBM) was utilized to eliminate the concentrate caused by Reverse Osmosis (RO) systems; and in the result of the study, acids and bases have been observed. Scientific reproducibility, sustainability and economy of acids and bases, using EDBM systems, have been investigated.

In order to conduct this research, a pilot advanced waste water treatment plant (AWWTP), including Pressed Sand Filter (PSF), Microfiltration (MF), Ultrafiltration (UF) and RO systems, has been established; this pilot plant has been operated by waste water taken from the output of industrial waste water treatment plant; and concentrate and filtrate have been gathered from RO systems. It has been observed that the filtrate from RO systems was convenient for using as process water, but the concentrate from RO systems should be eliminated. To eliminate the concentrate from RO systems, a pilot plant including Nanofiltration (NF) and EDBM systems have been established and operated.

In the studies of elimination of concentrate by EDBM systems and producing acids and bases, 6 loops have been applied as discrete looping with EDBM system in the mood of continuous flow. For each loop, EDBM system was applied for 66 min, 48 min, 66 min, 80 min. and last two loop 165 min with standby 5 min (70 min and 90 min) in a row. The work method has been determined the loop flow to be 180 L/hour, energy to the system to be 25 V and work pressure to be 0,8 – 2,5 bars.

In the 6 loops done with the EDBM system, the conductivity, pH and pressure increase of the concentrate, acid and base have been investigated as time-based. In the course of all studies, loops have been carried out on the products emerging in the acid and base sections. After all the loops, 1,44% acid (HCI) and 2% base (NaOH) have been conducted. It has been determined that the commercial base is around 46-48% (Anonymous 2013d) and commercial acid is around 30% (Anonymous 2012b), consequently, the concentration of the acid and base production is very low. It has been decided that the research on the elimination of the concentrate needs to be continued.

Key Words: EDBM, concentrate, HCI, NaOH, membrane, NaCI
2015, x + 125 page.i

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm; çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU' na, tez çalışmam boyunca bilgi birikimini benimle paylaşan Doç. Dr. Taner YONAR'a, tezimin deney ve pilot tesis aşamalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen başta Çevre Mühendisleri Can ÇİÇEK ve Osman Erdem KESTİOĞLU olmak üzere Uludağ Çevre Teknolojileri Ar-Ge Mühendislik Merkezi çalışanlarına ve bu zorlu süreçte maddi ve manevi yanımda olan annem Gülgün, babam Süleyman ve kardeşim Zeynep AKSANGÜR' e ayrı ayrı teşekkür ederim.

İpek AKSANGÜR

20/01/2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... İ

ABSTRACT ..... İİ

TEŞEKKÜR ..... İİİ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... Vİİ

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... İX

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... Xİ

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 3

2.1. Su ve Atıksu 3

2.1.1. Endüstriyel atıksular 5

2.2. Endüstriyel Atıksuların Arıtımı ve Atıksu Geri Kazanım Teknolojileri 7

2.2.1. Endüstriyel atıksuların arıtımı 7

2.2.2. Atıksuların geri kazanımı ve endüstriyel atıksuların geri kazanımının önemi 8

2.2.3. Atıksuların geri kazanımında uygulanan ileri arıtma teknolojileri 10

2.3. Membran Sistemleri 13

2.3.1. Membran teorisi, çeşitleri ve membran prosesleri 14

2.3.2. Membran sistemlerinde akım türleri 20

3.TERS OSMOZ SİSTEMLERİNDEN KAYNAKLANAN KONSANTRATIN BERTARAF YÖNTEMLERİ 22

3.1. Ters Osmoz Sistemlerinin Çalışma Prensibi 23

3.2. TO Sisteminden Geçemeyen Kirleticiler 28

3.3. TO Kaynaklı Konsantratın Özellikleri ve Çevreye Zararı 30

3.4. TO Konsantratının Bertaraf Yöntemleri ve Yasal Yükümlülükler 32

4. ELEKTRO MEMBRAN PROSESLERİ VE ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRANLAR (EDBM) 36

4.1. Elektrodiyaliz (ED) 38

4.1.1. Elektrodiyaliz (ED) sistemi ve ekipmanları 41

4.1.2. ED Sisteminin performansını etkileyen parametreler 46

4.1.3. Sınır akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu 48

4.1.4. ED proseslerinin avantajları ve dezavantajları 51

4.2. Bipolar Membran Elektrodiyalizi (EDBM) ve Bipolar Membranlar 52

4.2.1. Bipolar membranların karakteristiği 54

4.2.2. Bipolar membranlarda suyun ayrışma mekanizması 56

4.3. EDBM Sistemleri Konfigürasyonları 57

4.4. EDBM Sisteminin Avantajları 62

4.5. TO Sistemlerinden Kaynaklanan Konsantratın Bertarafı ve EDBM Sistemleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar 64

4.5.1. TO kaynaklı konsantratın bertafına yönelik çalışmalar 64

4.5.2. EDBM sistemleri üzerine yapılmış çalışmalar 65

4.6. Ticari Asit ve Baz Özelliği 68

4.6.1. Sodyum hidroksit (NaOH) 68

4.6.2. Hidroklorik asit (HCl) 69

5. MATERYAL VE YÖNTEM 71

5.1 Atıksu Temini ve Karakteristiği 72

5.2. Pilot İleri Atıksu Arıtma Tesisi ve Ekipmanları 73

5.2.1. Pilot İAAT konsantrat üretim sistemi ekipmanları 76

5.2.2. Pilot İAAT konsantrat bertaraf sistemi ekipmanları 78

5.3. Ölçüm ve Analiz Yöntemleri 81

5.4. Pilot Tesis Çalışmasında Uygulanan Yöntemler 83

5.5. EDBM Sistemi İşletme Şartlarının Belirlenmesi 88

5.6. Asit ve Baz Derişim Hesabı Yöntemi 88
6. BULGULAR 91
6.1. EDBM Sistemi ile Konsantrat Bertarafı Çalışmaları ve Analiz Sonuçları 91
6.1.1. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 1 analiz sonuçları 92
6.1.2. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 2 analiz sonuçları 95
6.1.3. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 3 analiz sonuçları 98
6.1.4. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 4 analiz sonuçları 101
6.1.5. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 5 ve 6 analiz sonuçları 104
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 109
7.1. İletkenlik Değişimlerinin Değerlendirilmesi 109
7.2. Basınç Değişimlerinin Değerlendirilmesi 110
7.3. pH değişimlerinin değerlendirilmesi 112
7.4. EDBM Sisteminde Kullanılan Doğru Akım Değişimleri (Amper Değişimleri) 112
7.5. Tüm Sistemin Ekonomikliğinin, Sürdürülebilirliğinin ve Uygulanabilirliğinin Değerlendirilmesi 113
KAYNAKLAR 116
ÖZGEÇMİŞ 126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ba^{+2}	Baryum
$CaCO_3$	Kalsiyum karbonat
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
Ca^{+2}	Kalsiyum
Cl^-	Klorür
CH_3NaO	Sodyum metoksit
$C_6H_4O^-$	Fenokis
Cl_2	Klor
cm^2	Santimetre kare
cm/sn	Santimetre/saniye
Da	Dalton
H^+	Hidrojen iyonu
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
H_2S	Hidrojen Sülfür
H_2SO_4	Sülfirik asit
kWh/kg	Kilowat-saat/kilogram
KOH	Potasyum hidroksit
L	Litre
mA/m^2	Miliamper/metrekare
mg/L	Miligram/litre
$MgSO_4$	Magnezyum Sülfat
M	Molar
Mg^{+2}	Magnezyum
mVol/g	Milivolt/gram
NH3	Amonyak
$NRH2^+$	Zayıf amino grubu (Birimcil Amin)
NR^{+3}	Kuvvetli amino grubun
nm	Nanometre
NaCl	Sodyum Klorür
NTU	Nephelometric turbidity
N	Normal
Na^{+2}	Soydum
NO^-_3,	Nitrat
NaOH	Sodyum hidroksit
ΔP	Basınç farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔE	Elektriksel potansiyel fark
Psi	Pounds per sguare
T-Fe	Toplam demir
T-Mn	Toplam Mangan

µm	Mikrometre
µS/cm	Mikrosiemes
OH^-	Hidroksil iyonu
SO_4^{-2}	Sülfat
SO3-	Sülfit iyonu
R	Direnç
Si^{+2}	Silisyum
US $	Amerikan doları
V	Volt
ί	Akım yoğunluğu

Kısaltmalar	**Açıklama**
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
ADM	Anyon Değiştirici Membranlar
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BPM	Bipolar membranlar
BOD	Boron Katkılı Elmas
D	Diyaliz
DSİ	Devlet Su İşleri
DC	Doğru akım
ED	Elektrodiyaliz
EDBM	Elektrodiyaliz Bipolar Membran
EDR	Ters Elektrodiyaliz
EED	Elektro-Elektrodiyaliz
GAC	Granül Aktif Karbon Filtre
GS	Gaz Ayırma
İE	İyon Değişimi
KDM	Katyon Değiştirici Membranlar
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ME	Membran Elektrodiyalizi
MBR	Membran Biyoreaktör
MD	Membran Destilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
OSB AAT	OSB Atıksu Arıtma Tesisi
PV	Pervaporasyon
Pilot İAAT	Pilot İleri Atıksu Arıtma Tesisine
SKKY	Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği
TAKM	Toplam askıda katı madde
TO	Ters Osmoz
TOC	Toplam Organik Karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UF	Ultrafiltrasyon
ZSF	Balık Biyodeneyi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dünyada kıtalara göre su kaynaklarının dağılımı 3
Şekil 2.2. Membran sistemlerinin şematik gösterimi 15
Şekil 2.3. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki 16
Şekil 2.4. Tek ve Çift Kademeli TO sistemi filtrat ve konsantrat akımları 20
Şekil 2.5. Membran akım türleri şematik gösterimi 21
Şekil 3.2. Örnek bir TO Sistemi Akım Şeması 24
Şekil 3.3. Giriş suyu analiz verileri giriş ekranı 27
Şekil 3.4. Scaling (çökelme) değerlendirme ekranı 27
Şekil 3.5. Sistem tasarım ekranı 28
Şekil 3.6. İki kademeli membranla konsantre hacim azatlımı 33
Şekil 3.7. İki kademeli membranla süzüntü kalitesinin artırılması 33
Şekil 4.1. Membran elektrolizi ile klor üretim şeması 37
Şekil 4.2. Na_2SO_4'ten H_2SO_4 ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi 37
Şekil 4.3. Elektrodiyaliz prosesinin ayırma prensibi 38
Şekil 4.4. Klasik ED sistemi akım şeması 39
Şekil 4.5. Çift kompozisyonlu ED sistemleri 40
Şekil 4.6. Bipolar Membran Elektrodiyalizi 40
Şekil 4.7. Bir ED sistemi için gerekli ekipmanlar 41
Şekil 4.8. ED hücresi (PCCELL GmbH) ve elemanları 43
Şekil 4.9. A: Anyon değişim membran B: Katyon değişim membranı 45
Şekil 4.10. Katyon değişim (seçici) membranın yapısı 46
Şekil 4.11. İyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği 47
Şekil 4.12. KDM' nında katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi 49
Şekil 4.13. Asit baz ayrımı için düzenlenmiş üç bölmeli EDBM sisteminin tekrar ünitesinin ayrıntılı gösterimi 53
Şekil 4.14. Bipolar Membranlar ve suyun ayrılması 54
Şekil 4.15. Asit ve baz üretimi 58
Şekil 4.16. Yalnız asit üretimi 58
Şekil 4.17. Yalnızca baz üretim şemaları R: Su (H_2O) veya Metanol (CH_3OH 59
Şekil 4.18. BPM, KDM ve ADM larından oluşan üç bölmeli EDBM sistemi 60
Şekil 4.19. BPM ve ADM' nından oluşan iki bölmeli EDBM sistemi 61
Şekil 4.20. BPM ve KDM' nından oluşan iki bölmeli EDBM 61
Şekil 4.21. EDBM sistemlerinde enerji tüketimi 63
Şekil 5.1. Tez kapsamında yapılan çalışmalar 71
Şekil 5.2. OSB AAT akım şeması 72
Şekil 5.3. TO sistemi kaynaklı konsantratın elde edildiği ve bertaraf edildiği pilot tesis akım şeması 74
Şekil 5.4. Pilot İAAT (yalnız konsantrat üretim sistemi) görseli 75
Şekil 5.5. Basınçlı Kum Filtre 76

Şekil 5.6. Mikrofiltrasyon 76
Şekil 5.7. Ultrafiltrasyon 77
Şekil 5.8. Ters Osmoz 77
Şekil 5.9. Nanofiltrasyon Ünitesi 78
Şekil 5.10. Elektrodiyaliz bipolar membran (EDBM) sistemi 79
Şekil 5.11. pH ve iletkenlik ölçüm cihazı 82
Şekil 5.12. EDBM sisteminin çalışma döngüsü 86
Şekil 5.13. Çalışmada kullanılan membran dizilimi ve EDBM sistemi asit baz giriş çıkış akımları 87
Şekil 6.1. 0-66 dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 iletkenlik değişimi .93
Şekil 6.2. 0-66 dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 basınç değişimi 93
Şekil 6.3. 0-66 dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 pH değişimi 94
Şekil 6.4. 0-66 dakikaları arasında iletkenlik ve amper değişimi 94
Şekil 6.5. 0-48 dakikaları arasında iletkenlik değişimi 96
Şekil 6.6. 0-48 dakikaları arasında basınç değişimi 96
Şekil 6.7. 0-48 dakikaları arasında pH değişimi 97
Şekil 6.8. 0-48 dakikaları arasında iletkenlik amper değişimi 97
Şekil 6.9. 0-66 dakikaları arasında iletkenlik değişimi 99
Şekil 6.10. 0-66 dakikaları arasında basınç değişimi 99
Şekil 6.11. 0-66 dakikaları arasında pH değişimi 100
Şekil 6.12. 0-66 dakikaları arasında iletkenlik- amper değişimi 100
Şekil 6.13. 0-80 dakikaları arasında iletkenlik değişimi 102
Şekil 6.14. 0-80 dakikaları arasında basınç değişimi 102
Şekil 6.15. 0-80 dakikaları arasında pH değişimi 103
Şekil 6.16. 0-80 dakikaları arasında iletkenlik ve amper değişimi 103
Şekil 6.17. 0-165. dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - iletkenlik değişimi 107
Şekil 6.18. 0-165. dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - basınç değişimi 107
Şekil 6.19. 0-165. dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - pH değişimi 108
Şekil 6.20. 0-165. dakikaları arasında iletkenlik ve amper değişimi 108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Falkenmark indeks 4
Çizelge 2.2. Türkiye'de sektörler tarafından kullanılan su miktarı 4
Çizelge 2.3. Değişik endüstriyel atıksulardaki KOİ, $BOİ_5$ ve $BOİ_5$/KOİ oranları 6
Çizelge 2.4. OSB AAT Giriş Atıksu Karakterizasyonu (Üstün ve ark., 2004 6
Çizelge 2.5. Endüstriyel atıksularda bulunan kirleticiler ve arıtma yöntemleri 7
Çizelge 2.5. Endüstriyel atıksularda bulunan kirleticiler ve arıtma yöntemleri(devam) .. 8
Çizelge 2.6. 2008 yılı İmalat Sanayi Su ve Atıksu Miktarları 10
Çizelge 2.7. Endüstriyel proses suları için kalite töleransları (mg/L) 11
Çizelge 2.8. Tablo E7.10: Atıksu geri kazanımı için uygulanan teknolojileri ve giderilen kirleticiler 12
Çizelge 2.9. Membran prosesleri ve farklı kullanım alanları 13
Çizelge 2.9. Membran prosesleri ve farklı kullanım alanları (devam) 14
Çizelge 2.10. Membran Ayırma Prosesleri ve Özellikleri 18
Çizelge 3.1. Ham su ve üretilen su kalitesi 24
Çizelge 3.2. TO Performansını Etkileyen Faktörler 25
Çizelge 3.3. Uygun işletme şartlarında istenilen giriş suyu değerleri 26
Çizelge 3.4. Ters Osmozla Reddedilen İyonlar, Metaller, Organik Maddeler ve Pestisitler 30
Çizelge 3.5. Farklı konsantrat kaynakları ve konsantrat karakteristiği 31
Çizelge 3.6. SKKY Tablo 20.7 sektör: su yumuşatma, demineralizasyon ve rejenerasyon, aktif karbon yıkama ve rejenerasyon tesisleri 35
Çizelge 4.1. Piyasada bulunan anot ve katot malzemeler 44
Çizelge 4.2. Farklı bipolar membranların özellikleri 55
Çizelge 4.3. Tip 1 ve Tip 2 ticari NaOH' ın teknik özellikleri 68
Çizelge 4.4. Ticari HCl' in teknik özellikleri 70
Çizelge 5.1. OSB AAT çıkış değerleri 73
Çizelge 5.2. EDBM sisteminin teknik özellikleri 79
Çizelge 5.3. Katyonik, anyonik ve bipolar membranların özellikleri 80
Çizelge 5.4. Modül tamamlayıcı elemanlar 80
Çizelge 5.5. Çalışma kapsamında yapılan atıksu analizleri ve ilgili standartları 81
Çizelge 5.6. Mevcut pilot tesis ekipmanlarının verim analiz sonuçları 83
Çizelge 5.7. NF Sisteminden Geçirilen Konsantratın Anyon-Katyon Değerleri (1) 84
Çizelge 5.8. NF Sisteminden Geçirilen Konsantratın Anyon-Katyon Değerlerri(2) 84
Çizelge 6.1. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (1. deneme) 92
Çizelge 6.2. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (2. deneme) 95
Çizelge 6.3. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (3. deneme) 98
Çizelge 6.4. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (4. deneme) 101
Çizelge 6.5. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (5. deneme) 105
Çizelge 6.6. EDBM yöntemi ile üretilen Asit-Baz'ın analiz sonuçları (6. deneme) 106

Çizelge 7.1. Tüm döngülere ait iletkenlik değişim verileri.....109
Çizelge 7.2. 6. deneme asit iletkenlik değerinin düşüşe başladığı değerler.....110
Çizelge 7.3. EDBM sistemi uygulama örnekleri 114
Çizelge 7.4. EDBM ile asit ve baz üretim sistemi ilk kurulum ve işletme maliyeti 115

1. GİRİŞ

Su, hayatın temel kaynağı, canlı yaşamının vazgeçilmez ihtiyacıdır. Su; günümüzde ulusal ve uluslararası gündemde üst sıralarda yer almaktadır. Gerek hızlı nüfus artışı, gerekse hızlı şehirleşme ve sanayileşme ile birlikte suya olan talep artmaktadır.

Birleşmiş Milletler tarafından, günümüz su tüketim hızı göz alındığında, 2025 yılında yeryüzünde 2,7 milyar insanın "temiz" ve " içilebilir" su bulamayacağı belirtilmektedir (Gönüllü 2004).

Birleşmiş Milletler 2013 İklim Değişikliği raporunda Akdeniz havzası ve Türkiye için oluşturulan gelecek projeksiyonunda ön görülen senaryolarda iklim değişikliği (artan sıcaklık ve azalan yağış) nedeniyle Türkiye'de su stresi çeken alanlar aratacağı belirtilmektidir (Türkeş ve ark. 2013). İklim değişikliğinin en büyük etkisinin su döngüsü üstüne olacağı ve gelecekte su kaynaklarının genelinde bir azalmaya neden olacağı bilimsel olarak öngörülmektedir **(**Anonim 2012a). İklim değişikliğinin etkileri nedeniyle Türkiye'de yüzey suyu kaynaklarında, kar depolamasında ve yeraltı suyu potansiyelinde %30'a varan azalmalar tahmin edilmektedir (Türkeş ve ark. 2013).

Dokuzuncu Kalkınma Planında Türkiye'de su yönetimine dair hedeflerinden biri de atıksuların arıtıldıktan sonra tarım ve sanayi sektöründe kullanılmasının teşvik edilmesidir. Ayrıca iklim değişikliğinin etkilerine uyum kapsamında ele alınabilecek yöntemlerden biri de ana kaynaklara alternatif su kaynaklarının (yağmur suyu hasadı, taşkın suları, gri su, arıtılmış atıksu) dahil edilmesidir (Türkeş ve ark. 2013).

Türkiye'nin İklim Değişikliği Uyum Stratejisi ve Eylem Planında ülkemizde sanayi sektöründe su yönetiminin sağlıklı yapılabilmesi için su tasarrufunun sağlanması, atık suyun geri kazanılması ve çok su tüketen sanayi alt sektörlerinde (kâğıt sanayisinde su azaltımı gibi) öncelikli politikaların hayata geçirilmesi gerektiği ifade edilmiştir (Anonim 2012a). Bu kapsamda ülkemizde tarım ve sanayi sektöründe kullanılmak üzere atıksuların arıtılmasında özel sektörün ekonomik anlamda teşvik edileceği belirtilmiştir.

Yukarıda özetle değinilen raporda da belirtildiği gibi suyun önemi gün geçtikçe artmakta ve geri kazanım yöntemlerinin arıtma sistemlerine entegresi için devlet teşvikleri de devreye girmeye başlamaktadır. Fakat bu noktada ileri arıtma sistemlerinin uygunluğu ve sürdürülebilirliğinin detaylı olarak araştırılmasının gereği ortaya çıkmıştır.

Ters Osmoz (TO) sistemleri, atıksuların geri kazanımı noktasında en çok kullanılan ileri arıtma teknolojilerinden biridir. TO sistemleri; proses suyu eldesinde yüksek verimliliğe sahipken sistemin beraberinde yüksek tuzluluğa sahip konsantrat akımı da oluşturmaktadır. Tuzluluk, sıcaklığın etkisiyle birlikte sucul organizmaların yaşamlarına ve bitkilerin gelişimine olumsuz etki eden en önemli parametrelerden biridir (Çulha 2011). Çevre koşullarında meydana gelebilecek herhangi bir değişime uyum sağlayamayan ya da uyum sağlamakta zorlanan organizmalar yaşamlarını ya güçlükle devam ettirirler ya da hiçbir şekilde sürdüremezler. Gerek deşarj edildiği alıcı ortamın canlı yaşamına olumsuz etkileri, gerekse bu alıcı ortamı su kaynağı olarak kullanan tarım arazilerindeki bitkilerin gelişimini etkileyecek olan TO konsantratının bertarafı bu noktada önem kazanmaktadır.

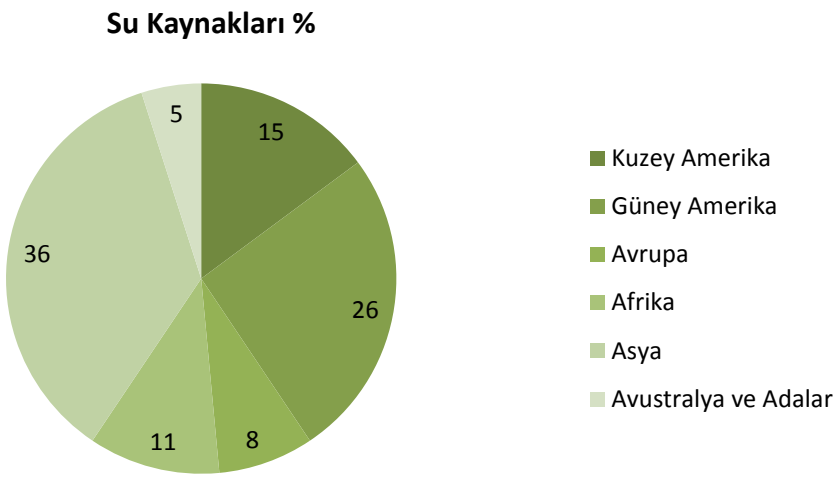
Dünyada ve ülkemizde; tuzluluk kaynaklı tarım ürünlerinin azalması ve sucul ortamın tahrip olması ileride besin ihtiyacının karışlanamaması ve zaten iklim değişikliği ile birlikte azalan temiz su kaynaklarının yüksek tuzluluk ile kullanımının kısıtlanması gibi sorunların ortaya çıkacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında; sanayi kaynaklı atıksuların tekrar kullanılabilir özellikte proses suyu haline getirmek için kullanılan TO sisteminin yüksek kirlilik yüküne sahip konsantrat akımının Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) sistemleri ile bertarafının ekonomikliğinin, uygulanabilirliğinin ve sürdürülebilirliğinin ortaya konması çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Su ve Atıksu

Dünyadaki toplam su miktarı 1,4 milyar km^3 tür. Bu suların % 97,5'i okyanuslarda ve denizlerde tuzlu su olarak, % 2,5'i ise nehir ve göllerde tatlı su olarak bulunmaktadır (Bilen 2009). Dünya'da yılda 92.000 m^3/ kişi suya sahip olan Kanada su zenginliğinde 1.sırada yer almaktadır. Şekil 2.1' de dünyadaki su kaynaklarının kıtalar bazında dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.1. Dünyada kıtalara göre su kaynaklarının dağılımı (Anonim 2014a)

Türkiye'de kentsel su temini için çekilen suyun kaynağını; başta yüzey ve yeraltısuyu kaynakları olmak üzere; deniz suyu, akarsu, göl, baraj, kaynak suyu ve kuyu suyu oluşturmaktadır. Ülkemizde yıllık yağış miktarları, mevcut yeraltı ve yerüstü su kaynakları ve kullanım miktarları göz önüne alındığında kişi başına düşen yıllık kullanılabilir su miktarı; 1 519 m^3 civarlarındadır (http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari, 2013a).

Falkenmark ve Lindh, 1976 yılında nüfusun su kaynakları üzerindeki baskısını işaret eden bir indeks hazırlamıştır (Çizelge 2.1). Bu indekse göre ülkemizin su zengini bir ülke olmadığı ve "su sıkıntısı çekebilecek" ülkeler arasında bulunduğu görülmektedir (Falkenmark ve ark. 1976).

Çizelge 2.1. Falkenmark indeks (Falkenmark ve Lindh, 1976)

Su (m^3/kişi/yıl)	**Sınıflandırma**
1700 ve üstü	Su baskısı yok
1700-1000	Su sıkıntısı
1000-500	Su kıtlığı
500 ve altı	Mutlak su kıtlığı

2008 yılında Devlet Su İşleri (DSİ) tarafında oluşturulan projeksiyonlarda ülkemizin 25 yıl içinde ihtiyaç duyacağı su miktarı mevcut durumda harcanan miktarın 3 katı olacağı belirlenmiştir (Çizelge 2.2). Ayrıca; Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tahminlerine göre Türkiye nüfusu 2030 yılında 100 milyona ulaşacağı ve su potansiyeli kişi başına yıllık 1 120 m^3 seviyelerine düşeceği belirtilmektedir (Anonim 2013b).

Çizelge 2.2. Türkiye'de sektörler tarafından kullanılan su miktarı (Anonim 2011)

Yıl	Toplam Su Tüketimi		Sektörler					
			Sulama		İçme-Kullanma		Sanayi	
	km^3	%	km^3	%	km^3	%	km^3	%
1990	30,6	28	22,0	72	5,1	17	3,4	11
2004	40,1	36	29,6	74	6,2	15	4,3	11
2008	46	41	34	74	7	15	5	11
2023	**112**	**100**	**72**	**64**	**18**	**16**	**22**	**20**

2.1.1. Endüstriyel atıksular

Endüstriyel atıksu; herhangi bir ticari ya da endüstriyel faaliyetin yürütüldüğü alanlardan, evsel atıksu ve yağmur suyu dışında deşarj edilen atıksularıdır (Anonim 2006). Endüstriyel atıksular, potansiyel kirletici miktarının su kalitesinde istenmeyen değişime sebep olacak miktarda bulunması nedeniyle su kirliliği oluşmaktadır. Yukarıdaki tanımın aksine mevcut durumda; endüstriyel atıksular tesiste çalışanların banyo, barınma ve yemekhanelerinden gelen evsel nitelikli suları da içermektedir (Çakmakçı ve ark. 2012).

Endüstriyel atıksular endüstri türüne ve işlenen hammaddeye bağlı olarak birbirinden farklılıklar göstermektedir. Endüstriyel atıksular aşırı organik içerikli olabileceği gibi kolayca biyolojik olarak ayrışabilir, aşırı inorganik içerikli veya zehirleyici özelikte de olabilirler. Toplam Askıda Katı Madde (TAKM), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) birikimi mg/L'den birkaç bin mg/L'ye kadar değişim gösterebilmektedir (Jern, 2006).

Atıksu karakterizasyonu, mevcut tesislerin performanslarının değerlendirmesi ve faydalı arıtma kapasitesi tespitinde de önemli bir faktör olarak dikkate alınır (Metcalf&Eddy, 2003). Endüstriyel atıksuların arıtımında öncelikle atıksu karakterizasyonu ortaya konmalı ve ardından arıtma yöntemi belirlenmelidir. Karakterizasyonun asıl amacı; oluşan atıksuyun debisi, debisinin değişkenliği, ihtiva ettiği kirleticiler, kirleticilerin miktarı ve miktarlarındaki değişkenliklerin belirlenmesidir.

Farklı endüstrilerin oluşturduğu atıksulara ait kirlilik değerleri Çizelge 2.3' de verilmiştir. Ayrıca farklı endüstrilerin bir arada bulunduğu bir Organize Sanayi Bölgesi (OSB)' nin endüstriyel atıksu karakterizasyonu Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Değişik endüstriyel atıksulardaki KOİ, $BOİ_5$ ve $BOİ_5$/KOİ oranları (Arceivala 2002).

Atıksu cinsi	**KOİ (mg/l)**	**BOİ (mg/l)**	**BOİ5/KOİ**
Mezbahana	3500	2000	0.57
İçki endüstrisi	60 000	30 000	0.5
Süt endüstrisi	1800	900	0.5
Lastik endüstrisi	5000	3300	0.66
Deri endüstrisi	13 000	1270	0.1
Tekstil endüstrisi	1360	660	0.48
Un endüstrisi	620	226	0.36

Çizelge 2.4. OSB AAT Giriş Atıksu Karakterizasyonu (Üstün ve ark., 2004)

Parametre	**Birim**	**Ölçülen Endüstriyel Atıksu Konsantrasyonları Aralıkları**	
		Min.	**Mak.**
BOI5	mg/L	75	1200
KOI	mg/L	200	2400
AKM	mg/L	125	900
TKN	mg/L	4	65
T-P	mg/L	0,6	10,5
Yağ-Gress	mg/L	10	275
Sülfür	mg/L	0,5	44
Fenol	mg/L	0,06	3,7
Yüzey Aktif Madde	mg/L	0,8	3,6
T-Cr	mg/L	<0,1	3,1
Bakır Cu	mg/L	<0,1	0,26
Çinko (Zn)	mg/L	<0,1	3,7
Kurşun (Pb)	mg/L	<0,1	0,29
pH	-	5,2	12,3

Endüstriyel atıksuların arıtılsın yada arıtılmasın doğrudan veya sistemli bir şeklide alıcı ortama (göl, deniz, akarsu..) veya kanal şebekesine deşarj edilmesi gerekmektedir. Deşarj standartları, atıksuların alıcı ortamlara deşarjı için sahip olmaları gereken özelliklerdir. Bu özellikler kirletici parametreler için konsantrasyon ve yük bazında tanımlanır. Endüstriyel atıksuların kontrolü için mevcut durumda yasal düzenleme; Çevre ve Orman Bakanlığı 31/12/2004 25687 sayılı resmi gazete Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) dir. Her bir endüstri için ayrı ayrı altbaşlıklar altında, deşarj kriterleri belirlenmiştir.

2.2.Endüstriyel Atıksuların Arıtımı ve Atıksu Geri Kazanım Teknolojileri

2.2.1. Endüstriyel atıksuların arıtımı

Endüstriyel atıksuların kirletici bileşikleri, oluştukları endüstri tiplerine bağlı olarak farklılık görülmektedir. Bu farklılık atıksuyun arıtımı teknolojilerinin seçiminde büyük rol oynamaktadır. Çizelge 2.5' de kaynağına göre endüstriyel atıksularda bulunan kirleticiler, arıtma kademeleri ve arıtma yöntemleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Endüstriyel atıksularda bulunan kirleticiler ve arıtma yöntemleri (Gönüllü 2004)

Arıtma Kademesi	**Uygulanan Arıtma İşlemi**	**Giderilen Kirleticiler**
-Ön Arıtma	-Izgara, Elek, Öğütme, Dengeleme, Yağ Tutma	-Atıksudaki iri maddelerin tutulması
-Birincil Kademe Arıtma	-Nötralizasyon	-pH ayarlama, besi elementleri ve metallerin giderilmesi,
-Kimyasal Arıtma	-Koagülasyon/Flokülasyon	-AKM giderimi
-Fiziksel Arıtma	-Çöktürme, Flotasyon	-Çözünmüş ayrışabilir organikleri giderme
-İkinci Kademe Arıtma	-Aktif Çamur, Havalandırmalı Lagün, Damlatmalı Filtre, Anaerobik Lagün, Stabilizasyon Havuzu	-Ayrışmayan organiklerin, iyonların, makromoleküllerin, besi elementlerinin, renk ve kokunun giderilmesi

Çizelge 2.5. Endüstriyel atıksularda bulunan kirleticiler ve arıtma yöntemleri (Gönüllü 2004)(devam)

Arıtma Kademesi	**Uygulanan Arıtma İşlemi**	**Giderilen Kirleticiler**
-Üçüncül Kademe Arıtma	- Ultrafiltrasyon, Ters Osmoz, Nanofiltrasyon, Mikrofiltrasyon -Karbon Adsorpsiyonu, İyon Değiştirme, Kum Filtrasyonu, Denitrifikasyon ve NH_3 sıyırma - Koagülasyon ve Sedimentasyon	- Seçilmiş organik ve inorganiklerin giderilmesi -Organiklerin giderilmesi, İnorganiklerin giderilmesi, AKM nin giderilmesi, NO_3 ve NH_3 giderme, -Besi elementleri ve Ağır metal giderimi
-Dezenfeksiyon	-Klorinasyon, Ozonlama	-Mikroorganizmaların Giderilmesi
Nihai Uzaklaştırma: Arıtılmış Su Arıtma Çamuru	 Alıcı Su Ortamları,Toprak Zemin veya Yer altı Yakma veya depolama Tesisi	

2.2.2. Atıksuların geri kazanımı ve endüstriyel atıksuların geri kazanımının önemi

Özellikle iklim değişikliği sonucu temiz su kaynaklarının azalması, sanayinin ve nüfusun yoğun olduğu kentlerde yeterli miktarda suyun olmaması, su temininde karşılaşılan güçlükler, su ve atıksu bertaraf ücretlerindeki hızlı artışlar, atıksuların yeniden kullanımı konusunun gündeme gelmesine neden olmuştur (Kavaklı 1997).

Artan talebe karşılık tatlı su kaynaklarını yenileyip miktarını artırmak teknik ve ekonomik açıdan sınırlayıcı olduğu için sürdürülebilir kalkınmayı sağlayabilecek değişik pratik çözümlere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda *'temiz su kaynaklarını korumanın ilk yolu atıksuları geri kazanma ile başlar'* düşüncesi ile arıtılmış atıksuların geri kazanımı ve birçok değişik amaçlı geri kullanımı için son yıllarda çalışmalar ve uygulamalar artmıştır. Atıksuların geri kullanımı ile hem tatlı su kaynaklarının tüketimi

azaltılmakta hem de deşarj edilen arıtılmış atıksuların çevresel etkileri en aza indirilmektedir (WHO 1989, Kitiş 2011).

Atıksuların arıtımı ve yeniden kullanımı, su tasarrufu ve artan su ihtiyacını karşılamada etkin bir yöntem haline gelmiştir (Yurtseven ve ark. 2010). Arıtılmış atıksuların geri kullanım alanları ana hatlarıyla; kentsel kullanım, endüstriyel kullanım, zirai sulama, habitat-yüzeysel suların-rekreasyon alanların beslenmesi, yeraltı suyu beslenmesi/enjeksiyonu olarak sıralanmaktadır (Kitiş 2011).

Ülkemizde arıtılmış atıksuların sulama suyu olarak kullanılmasıyla ilgili yasal mevzuat 7 Ocak 1991 tarihli ve 20748 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği'nin 7. bölümünde ve gerekli şartlar ise ekler bölümü Tablo 4, 5, 6, 7, 8 ve 9' da verilmiştir (Anonim 2010a).

TÜİK 2008 yılı verileri ile oluşturulan Çizelge 2.6' ya baktığımızda ülkemizde arıtma tesislerinin % 6' sı ileri arıtma proseslerine sahiptir ve arıtılan suların yalnızda % 9-10' u geri kazanılmaktadır.

Atıksuyun geri kazanılarak proses suyu olarak üretimde tekrar kullanılması ile;

- elde edilen proses suyu ile sürdürülebilir ve gerekli kontroller altında güvenilir bir su kaynağının sağlanması,
- mevcut su kaynaklarının daha az tüketilmesi,
- arıtılmış atıksuların geri kazanılması ile yüzey sularının atıksu deşarjlarıyla kalitesinin bozulmasının büyük bir ölçüde önüne geçilmesi,

gibi faydaların sağlanabileceği düşünülmektedir (Miller 2006, Özbey 2008).

Çizelge 2.6. 2008 yılı İmalat Sanayi Su ve Atıksu Miktarları (Anonim 2010 b)

Çekilen su miktarı (bin m^3/yıl)	1 313 878
Tüketilen su miktarı (bin m^3/yıl)	1 311 748
Deşarj edilen atıksu miktarı (bin m^3/yıl)	1 027 838
Arıtılarak	165 486
Arıtılmadan	**862 352**
Atıksu arıtma tesisi sayısı	1 431
Fiziksel /Kimyasal	458
Biyolojik	892
Gelişmiş	**81**
Atıksu arıtma tesisi kapasitesi (bin m^3/yıl)	387 967
Fiziksel /Kimyasal	95 435
Biyolojik	248 416
Gelişmiş	**44 116**
Atıksu arıtma tesislerinde arıtılan atıksu miktarı (bin m^3/yıl)	189 359
Fiziksel /Kimyasal	43 638
Biyolojik	128 652
Gelişmiş	**17 069**

2.2.3. Atıksuların geri kazanımında uygulanan ileri arıtma teknolojileri

Klasik arıtma sistemleri çıkışında arıtılmış atıksuda kalan AKM, çözünmüş madde, organik maddeler vb. gibi kirleticilerin arıtımı için ilave arıtma sistemlerini gerektirmekte olup bu sistemlere "İleri Arıtma Sistemleri" denmektedir (Anonim 2004a)

Atıksu geri kazanımı için seçilecek arıtma teknolojileri; atıksuyun nerede geri kullanılacağı, atıksuyun karakteristiği, geri kazanılacak atıksuyun kalitesi, eser elementlerin miktarı, mevcut duruma uyumu, prosesin esnekliği, işletme, bakım, enerji, kimyasal ve personel ihtiyacı gibi faktörler göz önüne alınarak belirlenmektedir.

Çizelge 2.7' de bazı sektörlerde kullanılabilecek proses sularının kirlik toleransları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Endüstriyel proses suları için kalite töleransları (mg/L) (Corbitt 1990)

Farklı Endüstriler	**Bulanıklık (NTU)**	**Renk**	**Sertlik**	**T-Fe**	**T-Mn**	**Toplam Katılar**	**Alkalinite ($CaCO_3$)**	**Tat/ Koku**	**H_2S**
Bira	10	-	-	0,1	0,1	500-1000	75-150	Düşük	0,2
Şekerleme	-	-	-	0,2	0,2	100	-	Düşük	0,2
Gıda	10	-	-	0,2	0,2	-	-	Düşük	-
Deri	20	10-100	50-135	0,2	0,2	-	135*- 8**	-	-
Tekstil	5	20	-	0,25	0,25	-	-	-	-

*Toplam, ** Hidroksit

Atıksu geri kazanımı için uygulanan arıtma teknolojileri ve giderdikleri kirleticiler 20 Mart 2010 tarihinde 27527 sayılı resmi gazetede yayınlanan Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği Tablo E7.10'da belirtilmiştir (Çizelge 2.8.).

Çizelge 2.8. Tablo E7.10: Atıksu geri kazanımı için uygulanan teknolojileri ve giderilen kirleticiler (Anonim 2010a)

	AKM	**Kolloidal Madde**	**Partiküler Organik Madde**	**Çözünmüş Organik Madde**	**Azot**	**Fospor**	**Eser Madde**	**Toplam Çözünmüş Madde**	**Bakteri**	**Protozoa**	**Virüs**
İkincil Arıtma	x										
Nütrient Giderimi				x	x	x					
Yüzey Filtrasyon	x								x	x	
Mikrofiltrasyon	x		x						x	x	
Ultrafiltrasyon	x	x	x						x	x	
Flotasyon	x	x	x							x	x
Nanofiltrasyon			x	x				x	x	x	x
Ters Osmoz				x	x	x	x	x	x	x	x
Elektrodiyaliz		x						x			
Karbon Adsorpsiyonu				x			x				
İyon Değiştirme					x		x	x			
İleri Oksidasyon			x	x			x		x	x	x
Dezenfeksiyon				x					x	x	x

2.3.Membran Sistemleri

Arıtılmış atıksuların alıcı ortama deşarjı söz konusu olduğunda bazı özel durumlar dışında konvansiyonel arıtım yöntemleri deşarj yönetmeliklerini sağlamada yeterli olmaktadır. Sulama da dahil olmak üzere tekrar kullanımın söz konusu olduğun durumlarda atıksuyun daha ileri arıtımı gerekmektedir. Uygulamalarda kullanılan ileri arıtma sistemlerinin başında membran sistemleri gelmektedir (Anonim 2004b). Diğer ayırma proseslerinin arasında membran prosesleri, gerek kullanım kolaylığı ve gerekse ortaya koydukları arıtma performansı nedeniyle oldukça önemli bir yere sahiptir (Bağ ve ark. 2004).

Membranları içine alan teknolojiler sanayide oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Genel olarak saflaştırma, derişiklendirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amaca yönelik kullanımlar söz konusudur (Cardew ve Le 1998; El-Halwagi 1997; Dinçer ve Salt 2006). Çizelge 2.9' da membran proseslerinin farklı sektörlerde farklı kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.9. Membran prosesleri ve farklı kullanım alanları (Dinçer ve Salt 2006)

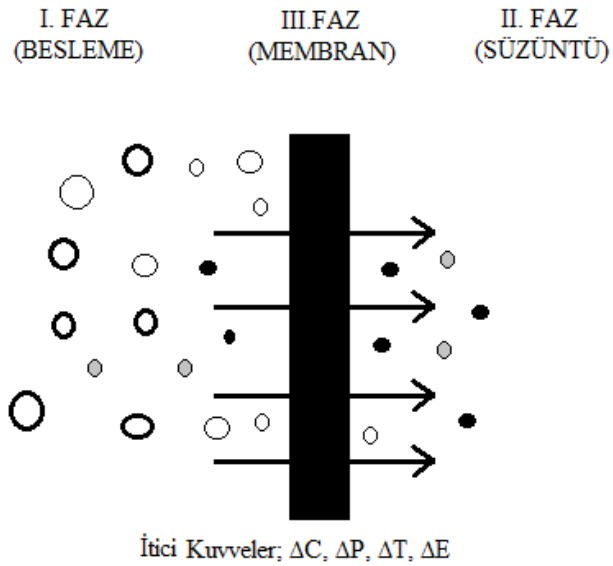
Membran Prosesi	**Kullanım Alanı**
Ters Osmoz	- Meyve suyunun berraklaştırılması ve derişiklendirilmesi, deniz suyundan içme suyu eldesi, endüstriyel atıksuların arıtılması
Elektrodiyaliz	-Acı su tuz giderme
Ultrafiltrasyon	-Protein çözeltilerinin derişiklendirilmesi, su ve atıksu işlemleri
Mikrofiltrasyon	-Su ve atık su işlemleri, protein üretiminde fermentasyon besiyerleri ve steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımı, substrattan bakteri ayırma, meyva suyu, bira, şarap berraklaştırma
Nanofiltrasyon	-Fermantasyon besiyerlerinin derişiklendirilmesi, deniz suyu ön muamelesi, yer altı suyu işleme
Pervaporasyon/ Buhar Permeasyonu	Organik çözücülerin dehidrasyonu, organik çözücülerin ayrılması

Çizelge 2.9. Membran prosesleri ve farklı kullanım alanları (Dinçer ve Salt 2006) (devam)

Membran Prosesi	**Kullanım Alanı**
Pervaporasyon,	Azeotropik karışımların ayrılması, alkollü içki dealkolizasyonu
Membran Biyoreaktör	Denge limitli reaksiyonlarda dönüşümü arttırma, reaksiyon karışımından bir bileşeni kontrollü uzaklaştırma
Membran Destilasyonu	Asit, tuz ve meyva suyu çözeltilerinin derişiklendirilmesi, sulu çözeltilerden alkol ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması
Yakıt Hücresi	Yakıt hücresi uygulamaları
Gaz Ayırma	Havadan oksijen ve azotun ayrılması ile havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması
Diyaliz	Kandan atık metabolitlerin uzaklaştırılması
Donnan Diyalizi	Sulu çözeltilerden iyonik yapıdaki değerli metallerin geri kazanımı ya da derişiklendirilmesi

2.3.1. Membran teorisi, çeşitleri ve membran prosesleri

Bir membran prosesinde iki fazı fiziksel olarak ayıran üçüncü bir faz olan membrana ihtiyaç vardır. Membran iki faz arasında bir ara fazdır. Bir membran prosesinde iki faz arasına yerleştirilen membran fazı, bu iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Bir membran ayırma prosesindeki fazlar karışımlardır. Bu sebeple ayırma prosesinde karışımdaki bileşenlerden birisinin diğerlerine tercihen değişimine izin verilir. Dolayısıyla membran diğer bileşenlere karşı seçici davranır. Bu yüzden bir faz bileşenlerden birisi bakımından zenginleşirken diğer fazda ise hızla azalır (Kitiş 2011). Membran sistemlerinin şematik gösterimi Şekil 2.2' de verilmiştir.



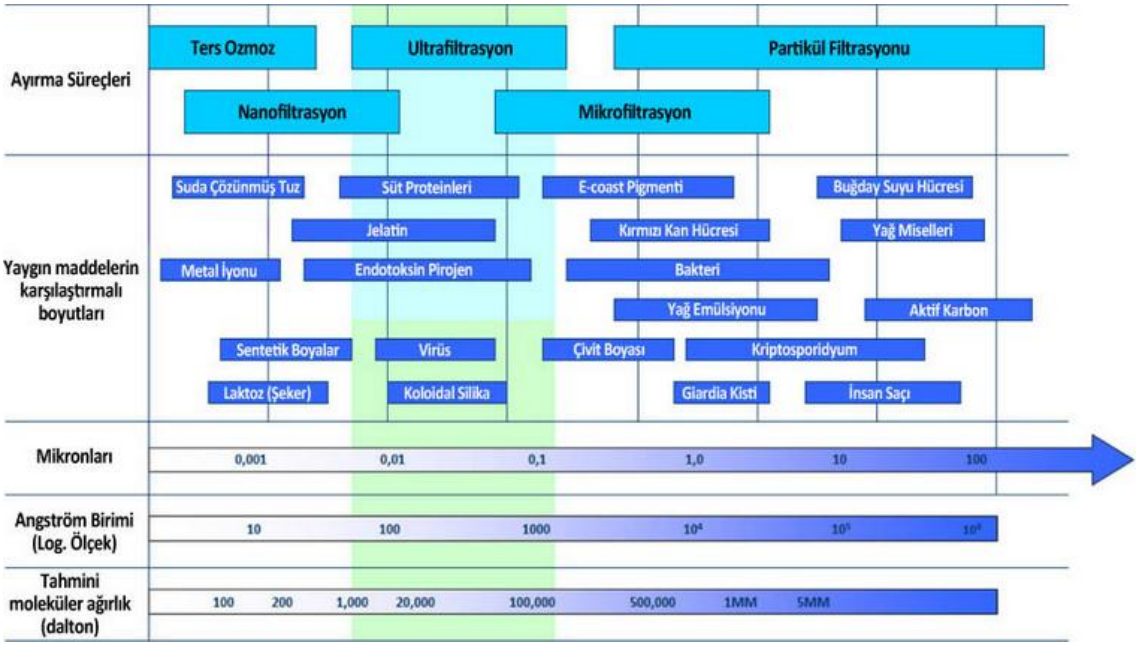
Şekil 2.2. Membran sistemlerinin şematik gösterimi (Merbel ve ark. 1993)

Tüm membranla ayırma teknolojilerinde; 2 temel prensip etki etmektedir. Bunlardan birincisi; basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonuyla oluşan itici kuvvetler, ikincisi ise bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörüdür.

Membranların performansı; akı, alıkoyma ve seçicilik olarak adlandırılan terimler ile ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alandan geçen akım miktarıdır. Alıkoyma, membran tarafından alıkoyulan (geçemeyen) kısmın ölçüsüdür. Seçicilik ise, membrandan geçenlerin ölçüsüdür (Koyuncu 1997).

Membran çeşitleri

Yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi vardır. Şekil 2.3' de gözenek çapı, membran ayırma işlemi ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.3. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki (http://waterlive.com.tr/Urunlerimiz/25Ultrafiltrasyon_Sistemleri.html, 2014c)

Membran çeşitleri; mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetrik olmak üzere dört gruba ayrılırlar.

Mikrogözenekli membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzerler. 0.01-10 μm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar (Cardew ve ark. 1998; Baker, 2004). Elde ediliş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur (sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranları) (Pinto ve ark. 1999).

Homojen membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır (Pinto ve ark. 1999). Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve TO membranı yoğun membrandır (Cardew ve Le 1998; Fried 2003).

İyon değiştirici membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar (Cardew ve Le, 1998; Runge ve ark. 2005). Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $–SO_3^-$, $–COO^-$, $–PO_3^{2-}$, $–PO_3H^-$,$–C_6H_4O^-$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $–NH_3^+$, $–NRH_2^+$, $–NR_3^+$, $–PR_3^+$, $–SR_2^+$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir (Xu 2005). Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. (Cardew ve Le 1998; Baker 2004; Pinto ve ark. 1999).

Asimetrik membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir (Pinto ve ark, 1999).

Seramik, metal ve sıvı membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında görülmektedir. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Cardew ve ark. 1998; Baker 2004; Fried 2003).

Nanoteknoloji ile üretilmiş membranlar

Nanoteknolojiyle, biyolojik molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılabilecek filtreler geliştirilmiştir. Bu tip filtreler 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membrandan oluşturulmuştur (Stroeve 2002).

Membran prosesleri

Her membran prosesi kendine has özelliklere sahip olup, kullanıldıkları membranların özelliklerine ve kullandıkları sürücü kuvvetlerin türüne göre sınıflandırılabilir. Bu sürücü kuvvetler, iki faz arasındaki basınç (ΔP), sıcaklık (ΔT), konsantrasyon (ΔC) ve elektriksel potansiyel (ΔE) farklarıdır (Kitiş ve ark. 2011). Çizelge 2.10 da farklı membran ayırma prosesleri ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.10. Membran Ayırma Prosesleri ve Özellikleri (Beerlage 1994, Dinçer ve Salt 2006; Cheremisinoff 2002)

Membran Prosesi	İtici Güç	Retentant	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon (MF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut
Nanofiltrasyon (NF)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut/Afinite
Ters Osmoz (TO)	ΔP	Sıvı	Sıvı	Boyut/ Afinite
Gaz Ayırma (GS)	ΔP	Gaz	Gaz	Afinite/Boyut
Pervaporasyon (PV)	ΔP	Sıvı	Buhar	Afinite
Sıvı Membran (SM)	ΔC	Sıvı	Sıvı	Kimyasal Özellik
Diyaliz (D)	ΔC	Sıvı	Sıvı	Boyut
Elektrodiyaliz (ED)	ΔE	Sıvı	Sıvı	Yük
Membran Destilasyonu (MD)	ΔT, ΔP	Sıvı	Sıvı	Buhar Basıncı

Bu tez çalışmasında itici gücün basınç olduğu membran proseslerinden biri olan Ters Osmoz sistemi ve Nanofiltrasyon sistemi ve itici gücün elektriksel farkın olduğu membran proseslerinden biri olan Elektrodiyaliz Bipolar Membran Prosesleri (EDBM) üstünde çalışılmıştır. Aşağıda itici gücün farklılığına göre membran prosesleri teknik özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili özet bir bilgi verilmiştir.

Mikrofiltrasyon (MF): Uzaklaştırılan partikül aralığı 0.1-1 mikrondur. Çalışma basıncı 0.7 bardır (10 psi) dır. Askıda katı maddeler ve büyük kolloidler atılırken makro moleküller ve çözünmüş maddeler membrandan geçer.

Ultrafiltrasyon (UF): Uzaklaştırılan partikül aralığı 0,001-1 mikrondur. Çalışma basıncı 1-7 bardır (15-100 psi). Bütün çözünmüş tuzlar ve küçük moleküller membrandan geçer (kolloidler, proteinler, mikrobiyolojik kontaminantlar ve büyük organik moleküller..).

Nanofiltrasyon (NF): Uzaklaştırılan partikül aralığı 0,0001 mikron mertebelerindedir. Çalışma basıncı 3,5-16 (50-225 psi) bar aralığındadır (Kitiş ve ark. 2009). Molekül ağırlığı 200-400'den büyük organik moleküller ve çözünmüş tuzların % 20-98' i uzaklaştırılır. Tek değerlikli anyonları olan (monovalent) tuzlar (NaCl, $CaCl_2$) % 20-80 oranında uzaklaştırılırken çift değerlikli anyonları olan (divalent) tuzla ($MgSO_4$ gibi) % 90-98 oranında uzaklaştırır (Singh 1998; Cheremisinoff 2002). İtici gücün basınç farkının olduğu proseslerdir.

Ters Osmoz (TO): Uzaklaştırılan partikül aralığı <0.001 μm'dir (Singh 1998; Cheremisinoff 2002). Çalışma basıncı 14-69 bar'dır (200-1000 psi). Tüm çözünmüş tuzları ve anorganik molekülleri ve molekül ağırlığı 100'den büyük olan organik moleküllere bir engel-bariyer görevi yapar. Çözünmüş tuzların arıtımı % 95-99 arasındadır.

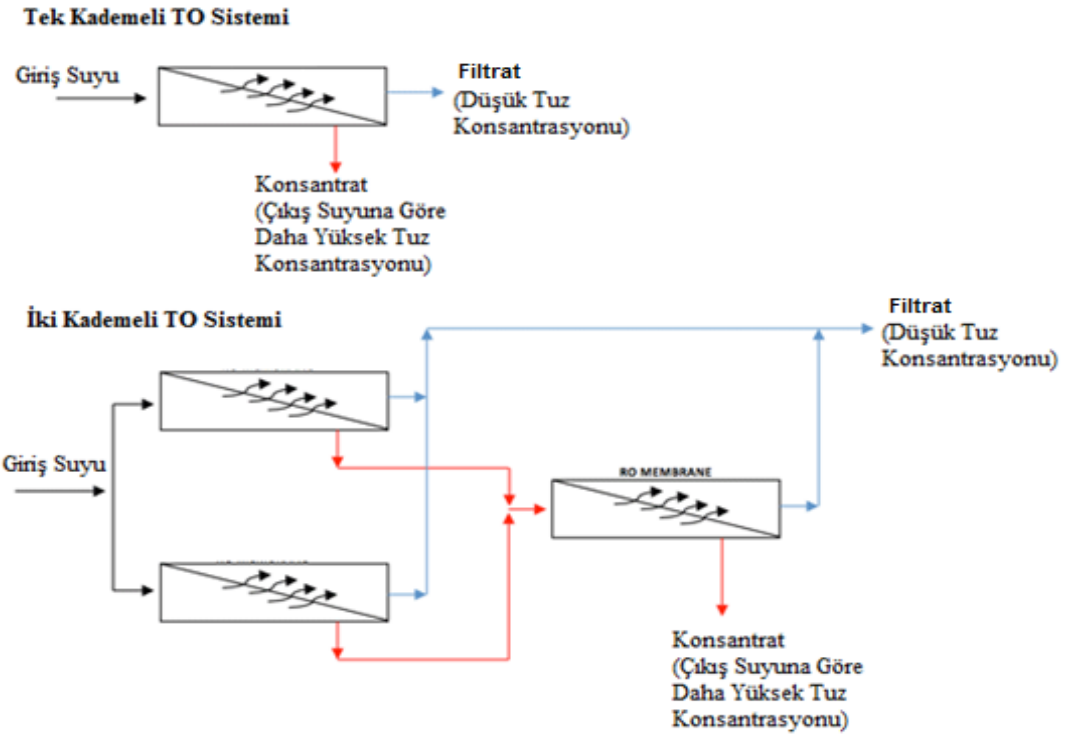
Elektrodiyaliz (ED): Elektrik potansiyelinin etkisiyle sudan inorganik iyonları gideren prosestir. Elektrodiyaliz prosesinde iyonları seçici olarak geçiren bir seri membran kullanılmaktadır.

İçersinden elektrik akımının geçtiği birbiri ardına sıralanan membranlarla paralel bölmeler oluşturularak elektrodiyaliz hücreleri oluşturulur. Katyonlar katyon seçici membrandan geçerek kotoda yönelirken anyon seçici membranlar katyonların geçişini engeller. Karşıt etki anyonlar içinde gözlenir. İyonlar bir hücrede giderine giderilirken diğer hücrede konsantre olurlar (Dinçer ve Salt 2006).

Uygulama alanları; tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyva sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Baker 2004; Paul 2008).

2.3.2. Membran sistemlerinde akım türleri

Bir membran ayırma sistemine giren giriş akımı; filtrat (permeat) ve konsantrat (retentat) olarak adlandırılan (Şekil 2.4.) iki akıma ayırır. Filtrat yarı geçirgen membrandan geçen akışkan kısımdır. Konsantrat akımı ise membrandan geçemeyen kısmı oluşturur (Cardew ve Le 1998; El-Halwagi 1997; Dinçer ve Salt 2006).

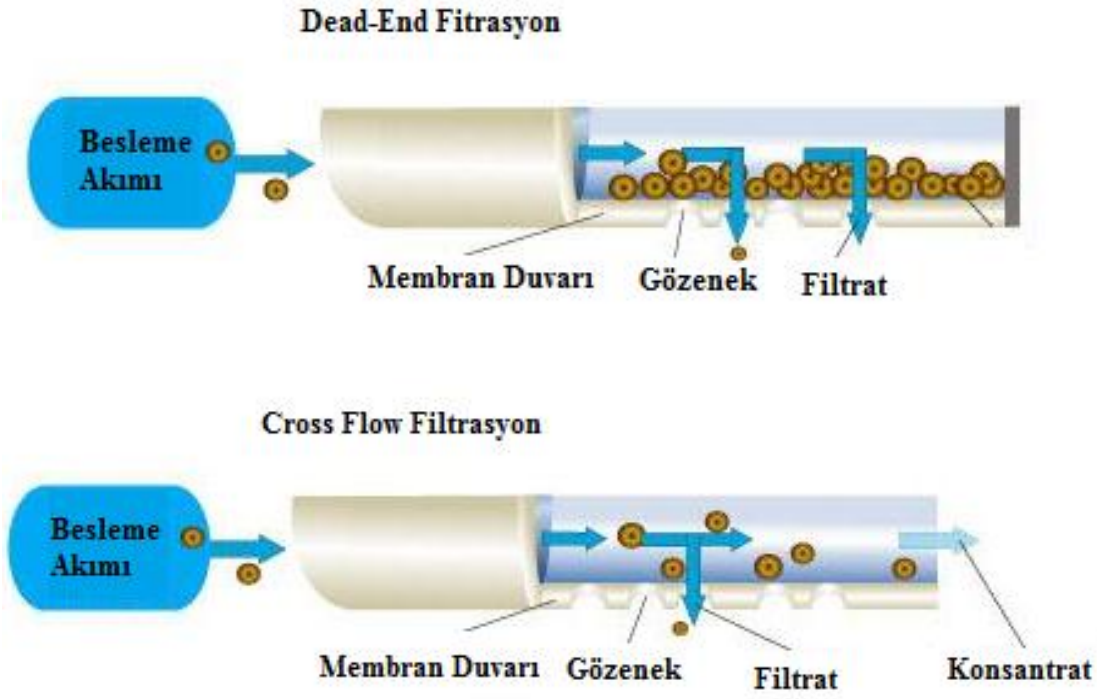


Şekil 2.4. Tek ve Çift Kademeli TO sistemi filtrat ve konsantrat akımları (http://puretecwater.com/what-is-reverse-osmosis.html, 2014b)

Mevcut çeşitli filtrasyon teknolojileri besi çözeltisinden uzaklaştırılan partiküllerin büyüklüğü baz alınarak akım türüne göre iki kategoride sınıflandırılabilir.

Dead-End Membran Sistemleri: Dik yönde akışın olduğu membran sistemleridir. Giriş çözeltinin filtre medyası üzerinden dik yönde geçer. Bütün çözelti medyadan geçer ve sadece bir çıkış akısı oluşturur. Bu tür süzme elemanlarına örnek olarak kartuş filtre, torba filtreler, kum filtreleri ve multimedya filtrelerini verebiliriz. Filtrasyon 1 mikrondan büyük partiküllerle sınırlıdır (Kitiş ve ark. 2011).

Crossflow Membran Sistemleri: Küçük partiküller ve çözünmüş tuzların uzaklaştırılmasında kullanılan "teğet akış" olarak Türkçeye çevirebileceğimiz "crossflow" süzmedir. Bu metotta membran yüzeyine paralel olarak akan basınçlı bir giriş çözeltisi vardır. Giriş çözeltisinin bir kısmı membrandan süzülürken süzülmeden akan kısım (konsantrat) arkadan gelen giriş çözeltisi tarafından uzaklaştırılır. Membran yüzeyi üzerinden sürekli bir akış olduğu için atılan partiküller birikmez. Her iki akım türü de Şekil 2.5' de verilmiştir (Kitiş ve ark. 2011).



Şekil 2.5. Membran akım türleri şematik gösterimi (http://www.membrane.co.uk/page3.php, 2014d).

3. TERS OSMOZ SİSTEMLERİNDEN KAYNAKLANAN KONSANTRATIN BERTARAF YÖNTEMLERİ

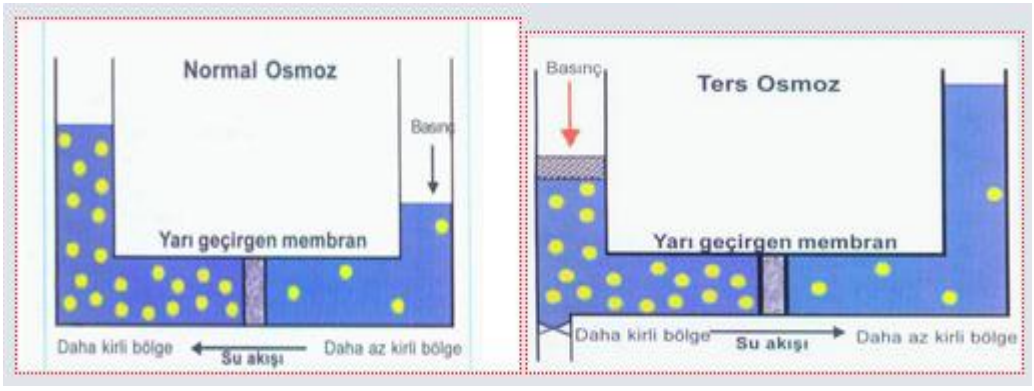
Dünya çapında TO sistemleri ile tuzsuzlaştırma tesisleri gün geçtikçe artmaktadır. 2005 yılında itibaren 15.000 den fazla tuzsuzlaştırma tesisi 120 den fazla ülkede kurulmuştur (Badruzzaman ve ark 2009). 2006 yılının sonuna gelindiğinde dünyada toplam 44.1 milyon m^3/gün kapasiteli TO sistemlerine sahip tuzsuzlaştırma tesisinin olduğu belirlenmiştir (Lattemann ve ark 2010; R. Ibáñez ve ark. 2012).

Günümüzde TO sistemleri; çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek, endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak, sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek, buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek, sulardaki sertliği gidermek, konsantre meyve suyu ve salça elde etmek, toksik maddeleri ve mikroorganizmaları bertaraf etmek, kimyasal işletmelerde daha kaliteli su kullanmak, içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş maddeleri ve sertliği gidermek, metal sanayinde bazı metallerin geri kazanılmasında (Bağ ve ark. 2004) ve atıksudan inorganik tuzları ayırmada ve atıksudaki belli organik çözücülerin gideriminde kullanılmaktadır (Singh 1998; Cheremisinoff 2002).

Ülkemizin gelecek 20 yılda iklim değişikliği sonucunda su stresi çeken ülkeler içinde olacağı düşünüldüğünde atıksuların geri kazanımı ve yeni bir su kaynağı olarak değerlendirilmesinin kaçınılmaz olduğu bilinmektedir. Bu noktada atıksu geri kazanımında ileri arıtma yöntemlerinden biri olan TO sistemleri öne çıkmaktadır. TO sistemlerinin kullanım alanlarının gelecekte artacağı göz önüne alındığında hem sistemin çalışma prensibinin hem de uygulamada en büyük kısıtlamaya neden olan konsantrat akımının bertaraf yöntemlerinin net bir şeklide ortaya konması gerekmektedir.

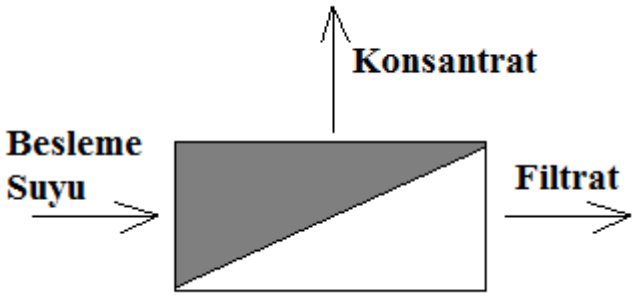
3.1. Ters Osmoz Sistemlerinin Çalışma Prensibi

Osmoz olayı; suda farklı miktarda çözünmüş maddeler içeren iki farklı konsantrasyondaki çözeltinin yarı geçirgen bir membranla ayrılması şeklinde gerçekleşir. Ters osmoz işleminde ise konsantre bölgeye basınç uygulanarak osmoz işlemi tersine çevrilir. Yeterli basınç altında su konsantre bölgeden seyreltik bölgeye yarı geçirgen membran arasından geçer (Öztürk 2007). Suda çözünmüş halde bulunan maddelerin osmotik basıncı, seyreltik bölgeden konsantre bölgeye suyu geçirerek suyun seyrelmesine neden olur (Şekil 3.1). Membranın iki tarafında çözeltilerin konsantrasyonu eşit olunca geçiş durur (Öztürk 2007).



Şekil 3.1. Osmoz ve Ters Osmoz prensiplerinin şematik gösterimi ((http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0650F71462C1ACF13, 2014f)

TO membranın gözenek çapı <0,001 μm'dir. TO prosesi su içinde mevcut çözünmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir (Singh 1998; Cheremisinoff 2002). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. En küçük gözenek boyutuna sahiptir ve bu yüzden çok yüksek basınca ihtiyaç duyar (Anonim 2004b). TO sistemlerinde pompalama kapasitesi ve işletme basınçları için gerekli enerji 2,4 ila 4,5 kWh/m^3 ve besleme suyu akış hızı 1,2-76,2 cm/sn arasında değişir. Plate ve frame sistemler yüksek, hollow fine fiber modeller düşük hızlarda çalışırlar. Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonunu minimize etmek için türbülans akım gereklidir (Öztürk 2007). Şekil 3.2' de örnek bir TO sistemi akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.2. Örnek bir TO Sistemi Akım Şeması

Bir TO sisteminde; ham su, besleme pompasıyla basınçlandırılır. Basınçlandırılmış su membran yüzeyinden işletme düzeni uyarınca çapraz akış ile geçer. Basınçlandırılmış giriş akımının bir kısmı membrandan geçer ve süzüntü (proses suyu) olarak ortaya çıkar. Kalan kısım ise konsantre hale geçer ve sistemden atılır (Şekil 3.2) (Kitiş ve ark. 2009) Çizelge 3.1. de bir ham suyun ve TO sistemlerinden geçirildikten sonra elde edilen proses suyunun karakteristiği verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ham su ve üretilen su kalitesi (Öztürk 2007)

Kirleticiler	**Ham Madde**	**Sertlik Giderme**	**T O***
Kalsiyum (ppm$CaCO_3$)	70	<0.5	<0.01
Magnezyum (ppm $CaCO_3$)	24	<0.5	<0.01
Sodyum (ppm Na)	2	62	<0.01
Karbonat (ppm $CaCO_3$)	22	22	0,22
Klorür (ppm Cl)	25	25	0,25
Sülfat (ppm SO_4)	36	36	0,36
Silika (ppm Si)	4	4	0,06

*Besleme suyunun sertliği önceden giderilmiş

TO sistemlerinde sistemin performansı; basınç, sıcaklık, geri kazanım oranı ve besleme suyunda çözünmüş mineral konsantrasyonuna göre farklılık göstermektedir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. TO Performansını Etkileyen Faktörler (http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0650F71462C1ACF13, 2014f)

Faktörler	**Üretim Akışı**	**Tuz Geçirgenliği**
Etkili Basınç	↑	↓
Sıcaklık	↑	↑
Geri Kazanım	↓	↑
Besleme Suyunda Çözünmüş Mineral Konsantrasyonu	↓	↑

TO sisteminde membranların korunması ve sistemin istenilen performansta çalıştırılabilmesi için aşağıda belirtilen hususlar tasarım ve işletme aşamasında göz önünde bulundurulmalıdır.

-TO üzerinde çökelme oluşumunu minimize etmek için Antiscalent kullanılmalıdır. Antiscalentler, başlıca karbonat ve sülfat esaslı pullanma oluşumunu minimize etmek için TO besleme suyuna ilave edilir (Öztürk 2007).

-Bulanıklık verici AKM membranlara ulaşmadan önce besleme suyundan giderilmelidir. Besleme suyunda bulanıklık sürekli kontrol edilmelidir. Bulanıklık seviyesi limitleri aşarsa sistemin çalışması durdurulmalıdır (Öztürk 2007).

-Silt ve kil gibi AKM ler membranlarda tutulduğu zaman membranların gözeneklerinin tıkanır ve kanallaşmalar oluşur. Silt Density İndex (SDI) besleme suyu kalitesinin belirlenmesinde anahtar indikatörüdür. SDI arterken kirlenme potansiyeli de artar. Proseste kullanılacak membranlar suyun SDI değerine göre seçilmelidir (Öztürk 2007).

Bir TO sisteminin istenilen performansta çalıştırılabilimesi için özetle Çizelge 3.3' de belirtilen özelliklere sahip besleme suyuna sahip olunması gerekmektedir.

Çizelge 3.3. Uygun işletme şartlarında istenilen giriş suyu değerleri (Öztürk 2007)

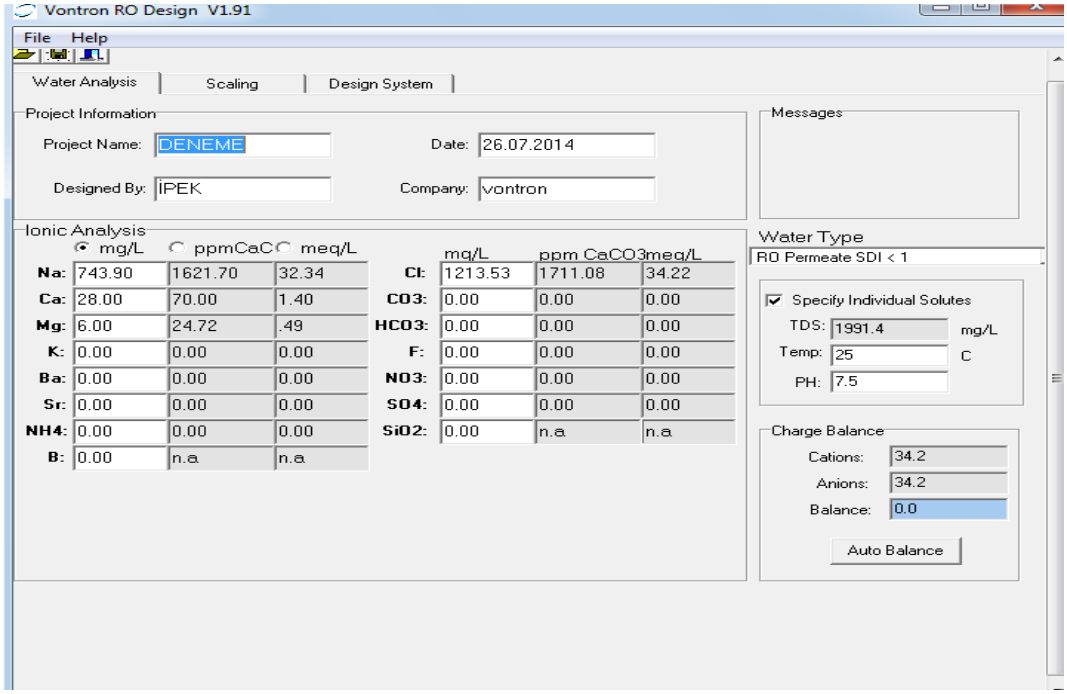
Parametreler	**Değerler**
SDI_{15}	<5 (bazı üreticiler <4 olmasını ister)
Bulanıklık	< 1*
Demir**	< 0.05 mg/l
Mangan	<0.5 mg/l
Hidrojen Sülfit	<0.1 mg/l
Organikler	<10 mg TOC/l

* Bazı membran üreticileri bulanıkların 0.2 NTU dan küçük olmasını ister.

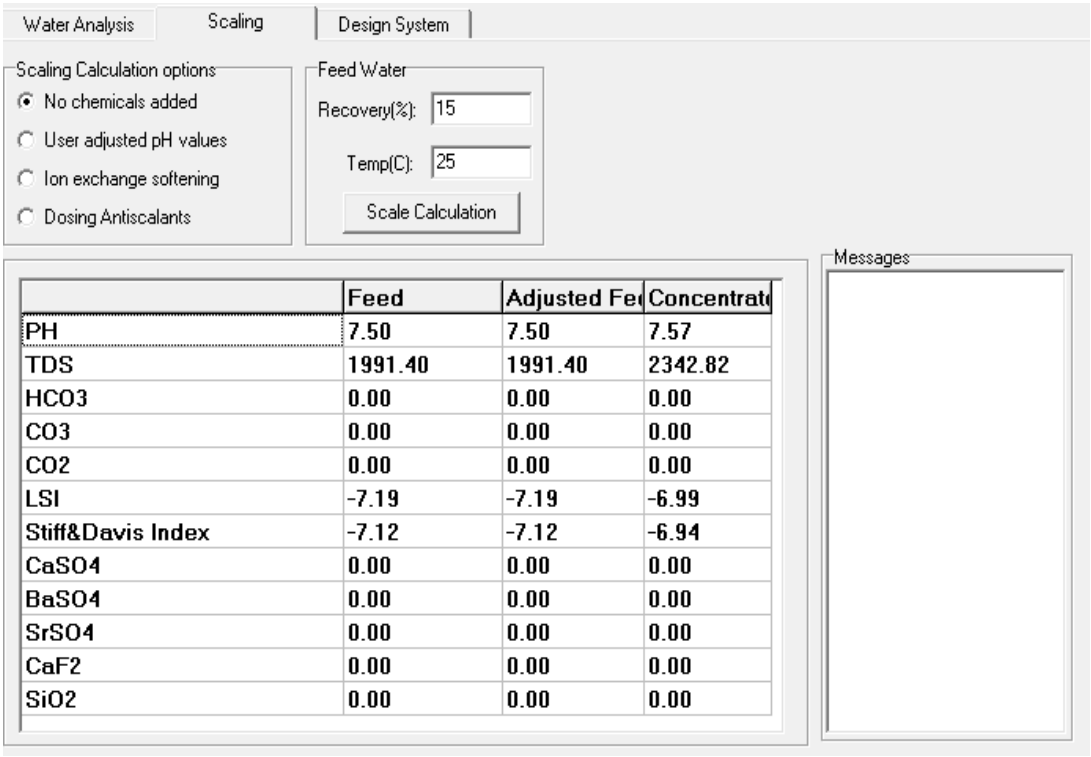
**pH >7.0 ve 5-10 mg/l çözünmüş oksijen de, düşük pH ve daha düşük oksijen seviyesinde daha yüksek demir seviyeleri tolere edilebilir

Birçok membran üretici firmanın TO sistemlerinin tasarlanması için geliştirdikleri farklı membran tasarım programları bulunmaktadır. Bu programlar ile kısa sürede, istenilen verimde, basınçta ve membran adedine göre tasarımlar yapılabilmektedir.

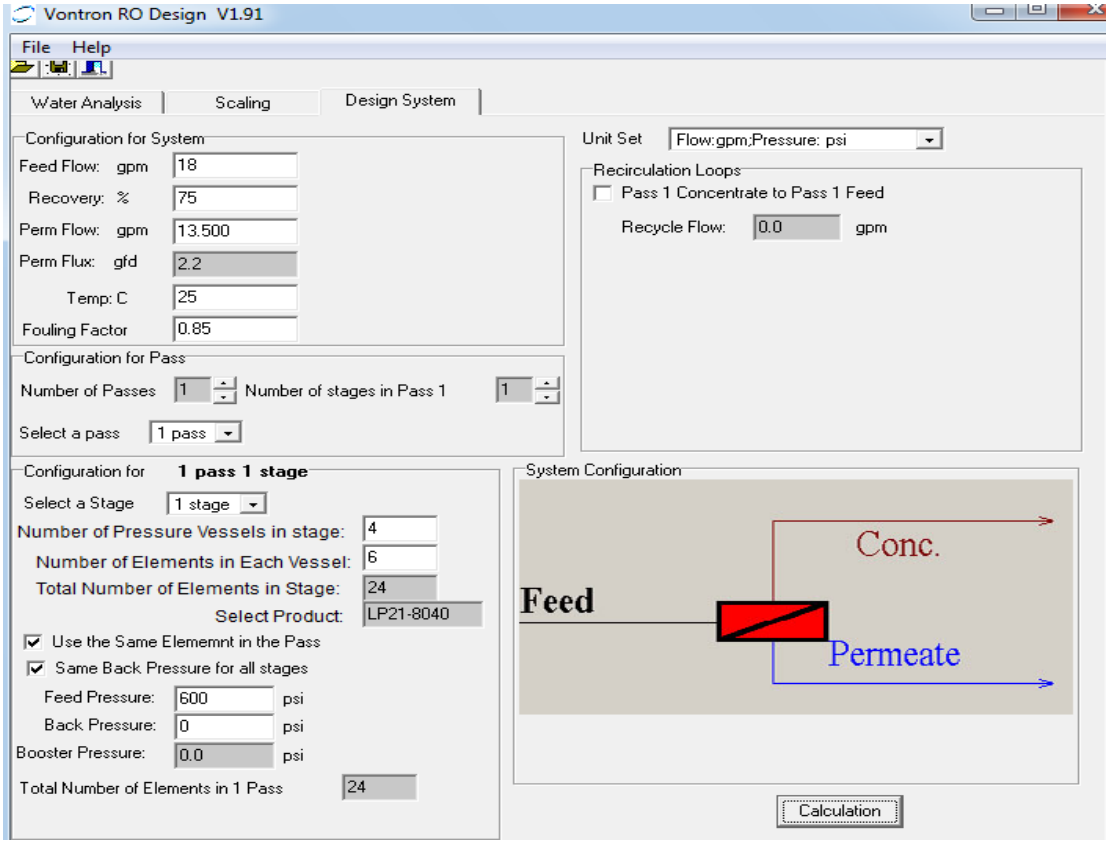
Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5' de örnek bir giriş suyu ile VONTRON TO sistemi tasarım projeksiyonu uygulaması verilmiştir.



Şekil 3.3. Giriş suyu analiz verileri giriş ekranı



Şekil 3.4. Scaling (çökelme) değerlendirme ekranı



Şekil 3.5. Sistem tasarım ekranı

3.2. TO Sisteminden Geçemeyen Kirleticiler

Atıksuların arıtımında kullanılan membranlar için "membranın seçici özelliği" membrandan çıkan akımın giriş akımına göre çok düşük konsantrasyonlarda kirletici bulundurması olarak tanımlanabilir. Membran proseslerinin seçiciliği sayesinde, kirleticilerin sudan ayrılması çok kolay kontrol altına alınabilir. TO sistemleri ile su içersinde düşük moleküllü halde bulunan, MF ve UF ile giderilemeyen, anyon ve katyon gibi iyonları gidermek mümkündür. Bir TO sisteminden tuzlar, şekerler, düşük moleküllü bileşikler, yağlar ve proteinler geçemez (Kitiş ve ark. 2009).

TO sistemlerinde membrandan geçemeyen kirleticiler reddetme oranı ile ifade edilir. Reddetme oranı; besleme suyunda bulunan çözünmüş maddelerin ürün suyundaki çözünmüş maddelerin konsantrasyonuna oranıdır. Proses suyunun kalitesi giriş suyunda bulunan kirleticilerin reddedilme oranı (alıkonma oranı) ile belirlenmekte ve reddedilme yüzdesi;

$$R = \frac{(Giriş\ Suyu\ Kirletici\ Konsantrasyonu - Proses\ Suyu\ Kirletici\ Konsantrasyonu)}{Proses\ Suyu\ Konsantrasyonu}\ x\ 100 \quad (3.1)$$

denklemi ile ifade edilmektedir.

Bir TO sisteminde reddedilen maddelerin konsantrasyonu; sistemde kullanılan membranların tipine, giriş suyu konsantrasyonuna, geri kazanma oranına, işletme şartlarına ve çözünmüş maddelerin içindeki kimyasalların değerliklerine bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 3.4' de TO sistemleri ile giderilen anyon, katyon ve bazı organik bileşikleri, partikülleri ve pestisitlerin reddedilme oranları verilmiştir.

Ticari kullanımlarda membran üreticileri tarafından belirli koşullar altında TO membranları için NaCl ve NF membranları için NaCl ile $MgSO_4$ giderim oranları belirtilmektedir. Bazı membran türleri organik ve bazıları da inorganik çözünmüş maddeleri gidermede daha etkilidir. Örneğin TO membranları ile tek değerlikli iyonları giderilebilirken, NF membranı ile kısmi olarak tek değerli iyon giderimi ile çoğunlukla iki ve daha yüksek değerlikli iyonların giderimi sağlanmaktadır. (Randtke ve Horsley 2012). Bu tez çalışmasında da Randtke ve Horsley (2012)' in çalışmasındaki bilgilerden yola çıkılarak EDBM sisteminden önce çok değerlikli iyonların sudan alıkonması için NF sistemi sisteme entegre edilmiştir.

Çizelge 3.4. Ters Osmozla Reddedilen İyonlar, Metaller, Organik Maddeler ve Pestisitler (Öztürk 2007)

Giderilen Madde	Giderme Oranı (%)	Giderilen Madde	Giderme Oranı (%)
Alüminyum	97-98	Nikel	97-99
Amonyum	85-95	Nitrat	93-96
Arsenik	94-96	Fosfat	99+
Bakteriler	99+	Polifosfatlar	98-99
Bikarbonat	95-96	Potasyum	92
Bromür	93-96	Pirojen	99+
Kadmiyum	96-98	Radyoaktivite	95-98
Kalsiyum	96-98	Radyum	97
Klorür	94-95	Selenyum	97
Kromat	90-98	Silika	85-90
Krom	96-98	Silikat	95-97
Bakır	97-99	Gümüş	95-97
Siyanür	90-95	Sodyum	92-98
Demir 2 siyanür	98-99	Sülfat	99+
Florür	94-96	Sülfit	96-98
Demir	98-99	Çinko	98-99
Kurşun	96-98	* Virus	99+
Magnezyum	96-98	* Insecticides	97
Mangan	96-98	* Deterjanlar	97
Cıva	96-98	* Herbicides	97
% TÇM	95-99	Bor	50-70
Tiyosülfat	96-98	Borat	30-50
Selenyum	90-95		

* bunlar tahminidir.

3.3.TO Kaynaklı Konsantratın Özellikleri ve Çevreye Zararı

TO sistemlerinde yüksek basınçta giriş akımından yaklaşık % 75-95 mertebelerinde iyi kalitede su olarak değerlendirilen filtrat ve % 5-25 mertebelerinde ise konsantrat oluşmaktadır. (Badruzzman ve ark. 2009). TO sistemlerinde konsantrat akımı düşük debiye sahipken aynı zamanda sistemden geçmeyen maddelerin oluşturduğu yüksek kirlilik yüküne de sahiptir. Konsantrattaki yüksek kirlilik; inorganik (denizsuyu, sızıntı suyu, tuzsuzlaştırma tesisleri) ve/veya organik (atıksu geri kazanım, yüzey suyu arıtma) bileşenlerden oluşmaktadır (Ng, H.Y 2008; Dialynas, E., 2008; Zhang Y 2012).

Konsantratın karakterizasyonu TO sistemine beslenen suyun özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 3.5' de farklı besleme suları sonucu oluşan konsantratların karakteristiği verilmiştir.

Çizelge 3.5. Farklı konsantrat kaynakları ve konsantrat karakteristiği

Konsantrat Kaynağı	**pH**	**İletkenlik**	**Ca^{+2}**	**Mg^{+2}**	**SO^{-}_{4}**
		µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L
Evsel Atıksu Kaynaklı TO Konsantratı (Zhang ve ark. 2012)	7.5	5000	400	35	-
MBR+İki Kademeli TO Konsantratı (Badruzzman ve ark. 2009)	-	3600	96	9,7	468
Endüstriyel Atıksu Kaynaklı TO Konsantratı (Tekstil Sanayi) (Praneeth K. ve ark. 2013)	8.8	62000	1195	1650	2750
Denizsuyu TO Konsantratı (Yanga ve ark. 2014)	-	-	830	2640	-

TO sistemleri geniş çapta kullanım alanına sahip olan bir tuzsuzlaştırma teknolojisidir. Bu prosesin ana dezavantajı farklı konsantrasyonlarda ve debilerde "konsantrat" akımının oluşmasıdır. Konsantrat akımı yüksek inorganik ve organik yapısından dolayı deşarj edildiği alıcı ortama zarar vermektedir. Çizlege 3.5' de görüldüğü gibi özellikle endüstriyel kaynaklı konsantratın tuzluluk değeri oldukça yüksektir ve alıcı ortama verildiğinde çevreye yarattığı tahribat büyüktür.

Konsantratın bertarafı problemi bu tesislerin kurulumunu ve işletilmesini zorlaştırmaktadır. Özellikle günümüzde toplamda 44.1 milyon m^3/gün kapasiteli TO sistemlerini içinde bulunduran farklı kapasitelerde bir çok tuzsulaştırma tesisinin (Lattemann ve ark 2010; R. Ibáñez ve ark. 2012) olduğu düşünüldüğünde, bu tesislerin oluşturduğu konsantratın alıcı ortama vereceği zarar ve bertaraf problemi daha da önem kazanmaktadır.

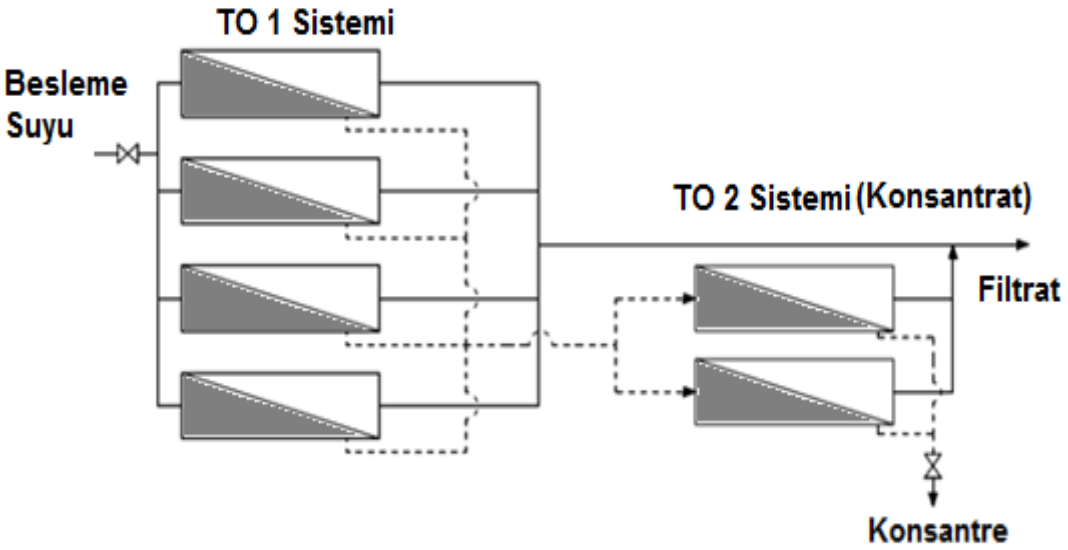
3.4. TO Konsantratının Bertaraf Yöntemleri ve Yasal Yükümlülükler

TO sistemlerinden kaynaklanan konsantratın teknik yönden uygulanabilir, ekonomik yönden de sürdürülebilir bir sistemle bertaraf edilmesi gerekmektedir. TO sistemlerinden kaynaklanan konsantratın bertarafı gerek ülkemiz gerekse diğer ülkelerde önemli bir konu olarak halen araştırmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar konsantratın hacminin azaltılması veya konsantratın içindeki kritik kirlilik parametrelerinin giderilmesi üstünedir.

Konsantrat bertarafı yönteminin seçiminde; konsantrat konsantrasyonu, debisi ve tesisin bulunduğu nokta önemli bir yere sahiptir. Yüksek tuzluluğa sahip TO kaynaklı konsantratın yüzeysel su kaynaklarına deşarjı çevreci bir yaklaşım değildir. Günümüzde küçük kapasiteli tesisler, bünyelerinde oluşturdukları konsantratı diğer atıksular ile birleştirerek konsantrasyonunun düşürmekte ve çevreye daha az zararlı hale getirmeye çalışmaktadır. Fakat bu yöntem büyük kapasiteli tesisler için uygulanabilir gözükmemektedir (Medcallf&Eddy 2003).

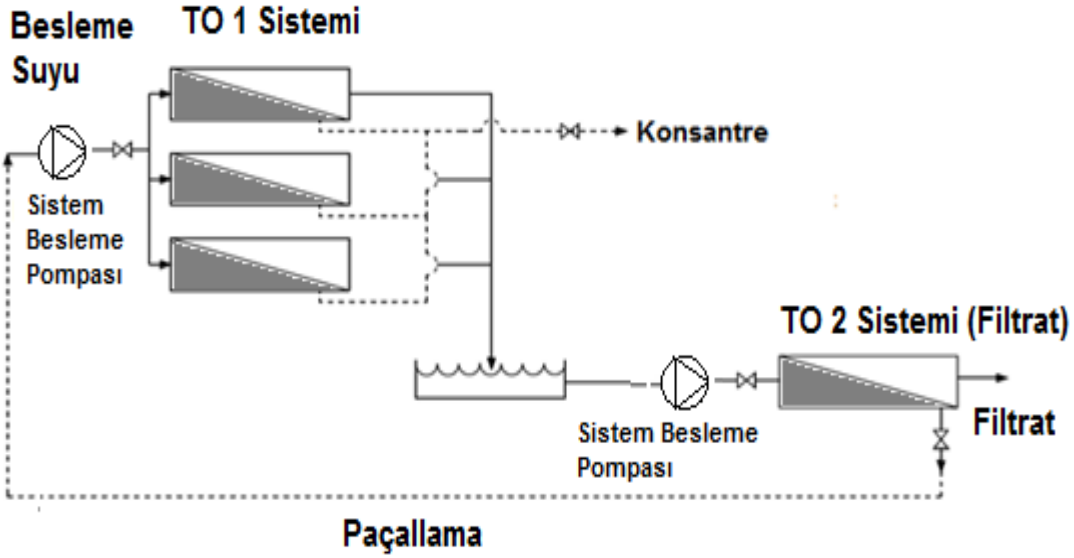
Konsantrat hacminin azatlımı yöntemleri arasında; birden fazla kademeli TO veya iki geçişli NF sistemlerinin kullanımı, membran distilasyonu, ileri osmoz teknolojilerinin kullanımı sayılabilir. Mevcut konsantrat bertaraf yöntemleri ise alıcı ortama (deniz, iç sular vs.) deşarj, kanalizasyona deşarj, derin kuyu enjeksiyonu, buharlaştırma havuzları (bölgesel olarak kullanılabilir), arazi uygulamaları ve sıfır deşarj veya ona yakın deşarj (kristalizasyon, buharlaştırma) olarak sıralanabilir (Anonim 2013e).

Şekil 3.6’ da oluşan konsantratın hacminin azaltılması için iki kademeli membran sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde hem temiz su miktarı artırılabilmekte, hem de konsantrat hacmi minimize edilebilmektedir (Randtke ve ark. 2012).



Şekil 3.6. İki kademeli membranla konsantre hacim azatlımı (Randtke ve ark. 2012)

Şekil 3.7' de iki kademeli TO sistemi kullanılmış çıkış suyu kalitesi daha iyi olurken oluşan filtrat paçallanmış ve gerekli membran kapasitesi azaltılmıştır. Membran kapasitesinin azaltılması ile konsantrat miktarı da azalmıştır (Randtke ve ark. 2012).



Şekil 3.7. İki kademeli membranla süzüntü kalitesinin artırılması (Randtke ve ark. 2012)

Dünyanın bazı bölgelerinde ve özellikle Amerika'da yüksek kapasiteli TO sistemlerini içeren tesislerin konsantrat bertarafının okyanuslara veya denizlere yapılabilmesi için deniz ve okyanus kıyılarına kurulması tercih edilmektedir. Kıta içinde bulunan tesislerin bazıları ise santrallerin soğutma kulelerinin suları ile birleştirilerek konsantrasyon azatlımı sağlandıktan sonra boru hatları, tankerler veya mevcut ise tren hatları ile sahil bölgelerine transferleri sağlanmakta ve derin deniz deşarjı yapılmaktadır. Bu yöntemlerin hem maliyetli olmaları hem de iş gücü gerektirdiğinden uygulamada güçlük çekilmektedir. Konsantrasyonu yüksek olmayan (TDS değeri 20 mg/L nin altında olan) konsantratlar yerel yönetimlerin izni doğrultusunda atıksu kanallarına da deşarj edilebilmektedir.

Buharlaştırma havuzlarında geniş araziye ihtiyaç olunması (Medcalf&Eddy 2003), termal buharlaştırmada yüksek enerji kullanımından dolayı maliyetlerin yüksek olması (Voutchkov ve ark., 2011) bu bertaraf yöntemlerinin uygulanamamasına neden olmaktadır.

Tesislerin kurulum noktalarının denizlere uzak olması, yüksek enerji ve işletme maliyetleri TO konsantratının bertarafında farklı yaklaşımların geliştirilmesi gereğini doğurmuştur. Bu noktada bertarafın amaçı; çözeltiden kimyasalların üretimi, suyun iyileştirilmesi veya arıtma sistemine geri çevrimi olmalıdır (Zhanga ve ark. 2011).

TO sistemlerini içeren arıtma tesisleri Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğünün 04.03.2014 tarihli ve 2746 sayılı Atıksu Arıtma/Derin Deniz Deşarj Tesisleri Proje Onay (2014/7) Genelgesinde belirtilen Ek-1(17- Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Endüstriyel Soğutma Suları, Konsantre Tuzlu Sular ve Benzeri) kapsamında değerlendirilmektedir.

Ülkemizde konsantratın her hangi bir sebep ile DSİ sulama kanalına direk deşarjı söz konusu değildir. TO sistemlerinden kaynaklanan konsantrat, deşarj kriteri olarak Çizelge 3.6' da detayları verilmiş olan 25687 RG sayılı ve 31.12.2004 tarihli Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği Tablo 20.7 sınır değerlerine tabi olmaktadır.

Çizelge 3.6. SKKY Tablo 20.7 sektör: su yumuşatma, demineralizasyon ve rejenerasyon, aktif karbon yıkama ve rejenerasyon tesisleri (Anonim 2004 c)

Parametre	Birim	2 Saatlik Kompozit Numune	24 Saatlik Kompozit Numune
Klorür (Cl^-)	mg/L	2000	1500
Sülfat (SO_4^{-2})	mg/L	3000	2500
Demir (Fe)	mg/L	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	10	-
pH	-	6-9	6-9

27527 sayılı ve 20/03/2010 tarihli Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanan Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliğinde Madde 16: Derin Deniz Deşarjı ile Denize Boşaltma Kriterlerinin 3. bendinde; "Deniz suyunun Ters Osmoz ile arıtılması sonucunda arta kalan konsantre kısmının, alıcı ortamda yeterli seyrelme kapasitesinin bulunduğunun ayrıntılı mühendislik çalışmaları sonucunda ispatlanması halinde ve alıcı ortamın taşıma kapasitesi ile alıcı ortam kullanım planları da göz önüne alınarak ayrıntılı bilimsel çalışmalar yapılması şartı ile derin deniz deşarjı ile bertarafına izin verilebilir" denilerek bu çalışmaları tamamlayan ve yalnızca deniz suyunu arıtan tesislerin konsantrat deşarjı için bir alternatif belirlenmiştir.

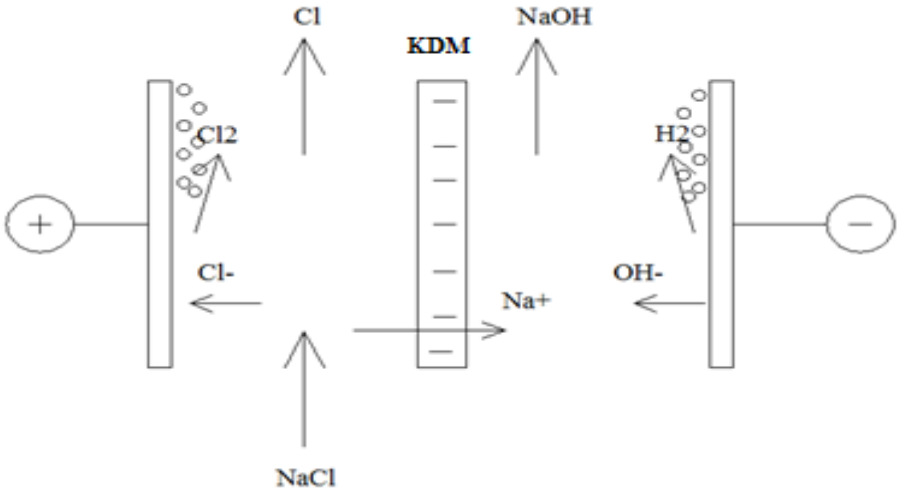
Ülkemizde TO sistemlerinden kaynaklanan konsantratın deşarjı/bertarafı konularında yasal sınırların belirlenmesi amacıyla; membran prosesleri kullanarak içme ve kullanma suyu temini, endüstriyel su geri kazanımı ve kimyasal yıkama işlemleri yapılması neticesinde meydana gelen konsantre akımların yönetimine yönelik (akımların analizini, hacminin azaltılmasını, bertaraf yöntemlerini ve alıcı ortam kriterlerini belirlemeyi kapsayan) bir tebliğin yayınlanması için çalışmalara başlanmıştır. Çalışmalar kapsamında Orman ve Su Bakanlığı tarafından "Alıcı Ortam Kalitesi Açısından Membran Konsantre Akımlarının Yönetimi Tebliği Taslağı 07/01/2013 tarihinde yayınlanmış ve halen çalışmalara devam etmektedir.

4. ELEKTRO MEMBRAN PROSESLERİ VE ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRANLAR (EDBM)

İyon seçici membranların ve sürücü kuvvet olarak elektriksel potansiyel farkın kullanıldığı sistemlere elektromembran proses denilmektedir. Elektromembran prosesin temel prensibi iyon seçici membranların seçiciliği üzerinedir. Polimer matriksler ile sabitlenmiş elektriksel yüklü grupları içeren bu membranlar elektriksel alan etkisi altında zıt yüklü iyonların geçişine izin vermektedir. Bu sistemlerde geçiş iyonlarına bağlı olarak katyon ve anyon seçici membranlar bulunmaktadır (Yazıcı 2012). Elektro membran prosesleri; atık gazlardan ve atıklardan zararlı kimyasalların gideriminde, değerli bileşenlerin atıklardan geri kazanımında ve daha düşük enerji gereksinimi ile çevre kirliliğini azaltan yeni üretim teknolojilerinin geliştirilmesinde kullanılır. Elektromembran proseslerini elektrodiyaliz, membran elektrolizi ve elektro-elektrodiyaliz olmak üzere 3' e ayrılır (Koter ve ark. 2000).

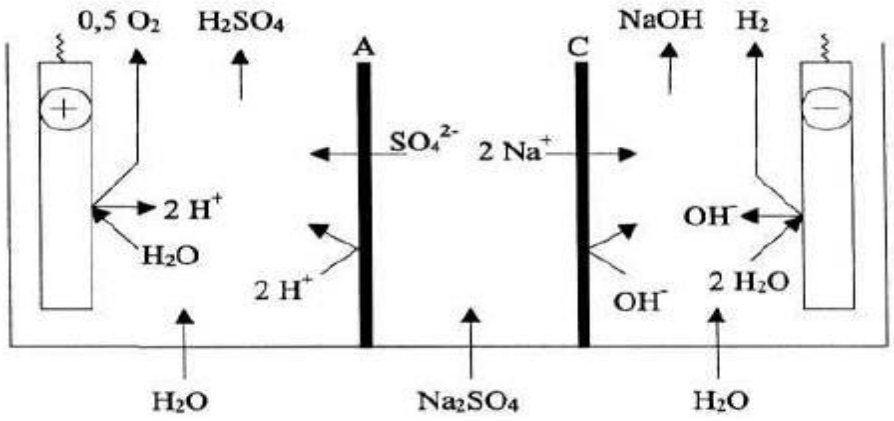
Elekrodiyaliz (ED) prosesleri; itici gücün elektriksel alan olduğu membran proseslerinden biridir. ED, özellikle bipolar membranlarla veya iyon değişim reçineleriyle birlikte kullanıldığında, yüksek kaliteli endüstriyel proses suyu üretimi veya endüstriyel atıksuların arıtılması gibi uygulamalar için geçerli bir yöntemdir (Strathmann 2010). Bu tez çalışmasında TO kaynaklı konsantrattan asit ve baz üretimi için ED proseslerinin bir türü olan Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) prosesleri kullanılmıştır. EDBM sisteminin özellikleri ve çalışma prensibi bölüm 4.2' de detaylı bir şeklide anlatılmıştır.

Membran Elektrolizi (ME) ise klor ve kostik soda üretimi sağlayan önemli bir prosestir. Membran elektrolizi alkali üretim endüstrisinde 1970' lerin ortalarında civa-katot ve diyafram yöntemlerine alternatif olarak uygulama alanı bulmaya başlamıştır. 1990' da tuzlu sudan yaklaşık olarak % 20 NaOH ve Cl_2 üretimi sağlanmıştır (Koter ve ark. 2000). Şekil 4.1' de Katyonik değişim membranı (KDM) kullanılan bir NaOH ve Cl^- üretim prosesi verilmiştir.



Şekil 4.1. Membran elektrolizi ile klor üretim şeması

Elektro-Elektrodiyaliz (EED) prosesleri ise; elektroliz ve ED sistemlerinin özelliklerinin kombine edildiği bir prosestir. EED ürünleri, iyon seçici membranların seçici geçirgenliği ve elektrot reaksiyonlarının bir sonucu olarak anot ve katot bölümlerinde oluşur (Koter ve ark. 2000). Örnek bir EED prosesi akım şeması Şekil 4.2' de verilmiştir.

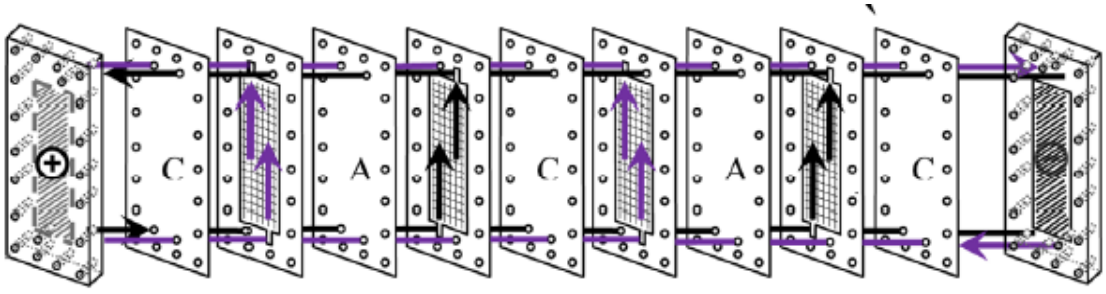


Şekil 4.2. Na_2SO_4'ten H_2SO_4 ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi (Koter ve ark. 2000)

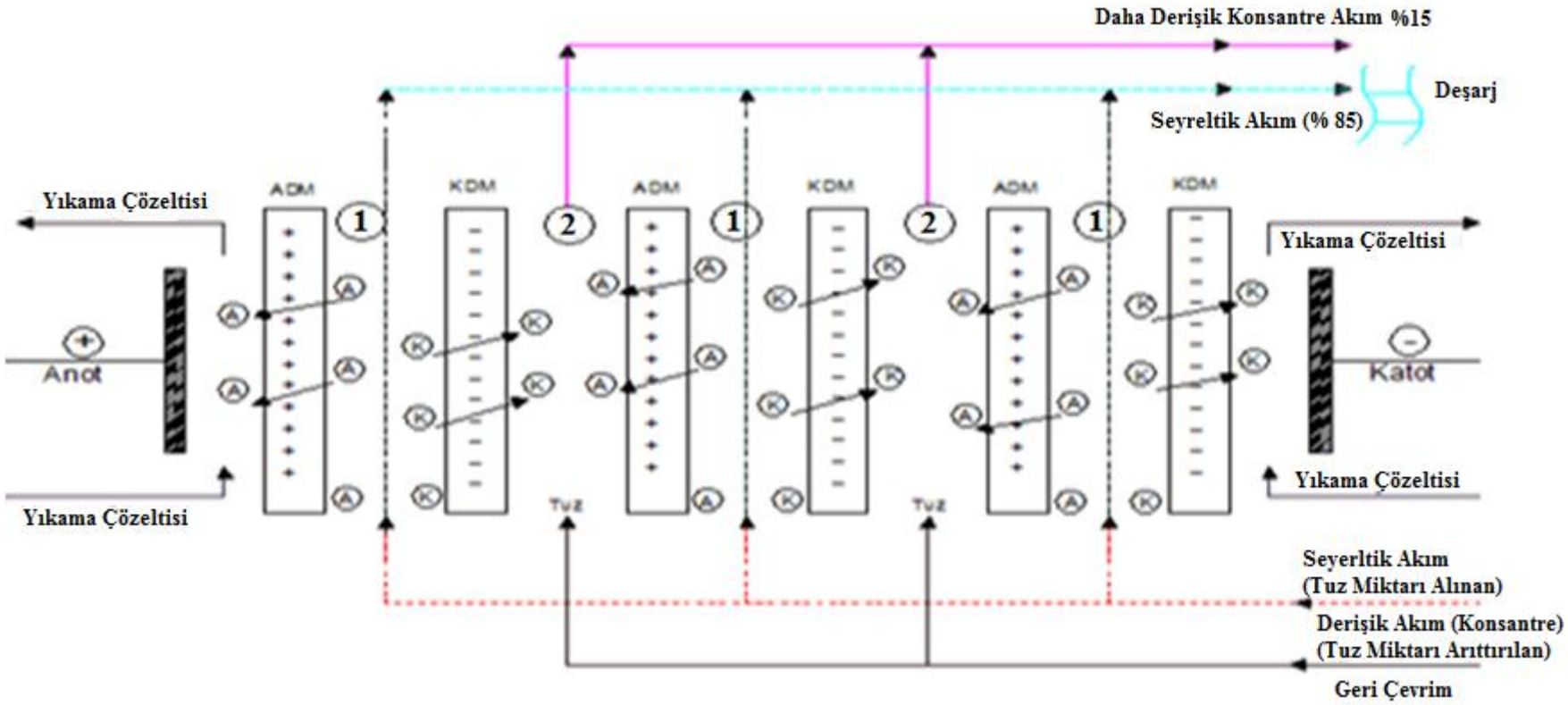
4.1.Elektrodiyaliz (ED)

ED sistemini 1903 yılında Morse ve Pierce ilk olarak geliştirmiştir (Anonimk 2004 a). ED prosesi, elektroliz proseslerinde kullanılan anot-katot, Anyon Değiştirici Membranlar (ADM) ve Katyon Değiştirici Membranlar (KDM) yardımıyla suda bulunan inorganik iyonların sudan uzaklaştırılması prensibine göre çalışmaktadır. ED ünitesinde gerçekte iki akım oluşmaktadır. Birinci akım, giren suyun derişiminden daha derişik konsantre akımın üretilmesi, ikinci akım ise inorganik iyonların uzaklaştırıldığı ve deşarj edilebilir seviyelere indirildiği seyreltik akımın oluşturulmasıdır. Şekil 4.3' de görüldüğü gibi ED sistemi anot ve katodu bulunan ve içinde belirli bir düzene göre ADM ve KDM' lerin yerleştirildiği bir düzenektir. Tuz içeriği yüksek olan akım, diğer bir ifadeyle konsantrat akımı (çözeltide bulunan iyonların zamanla azaldığı için seyreltik olarak gösterilen akım) ADM ve KDM' larının arasına verilmektedir. ADM' ları pozitif (+) yüklü olduğu için (+) iyonları itmekte ve negatif (-) iyonların geçişine izin vermektedir. Anotun etkisiyle de bu geçişler hız kazanmaktadır. Aynı ilkeyle KDM' ları da kendileri (-) yüklü olup, anyonları itmekte ve katodun etkisiyle katyonların geçişine ivme katmaktadır (Kestioğlu ve ark. 2014).

ED yöntemiyle anyon ve katyonlar (2) bölgesi olarak tanımlanan bölgelerde daha derişik konsantre akım (ürünler) haline gelirken, (1) bölgesi olarak tanımlanan alanlarda ise daha seyreltik akımlar oluşmaktadır (Kestioğlu ve ark. 2014). Elde edilen seyreltik akım ve ürünlerin konsantrasyonlarını; besleme çözeltisinin içinde bulunan iyonların iyonik mobiliteleri ve sistemin akımı etkilemektedir. Klasik bir ED prosesinin ayırma prensibi Şekil 4.4. de detaylı bir şekilde verilmiştir.



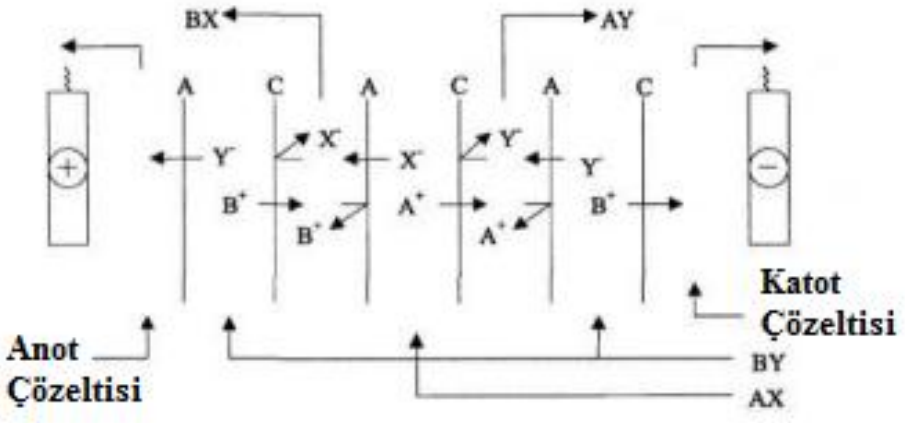
Şekil 4.3. Elektrodiyaliz prosesinin ayırma prensibi (Jiang ve ark. 2013)



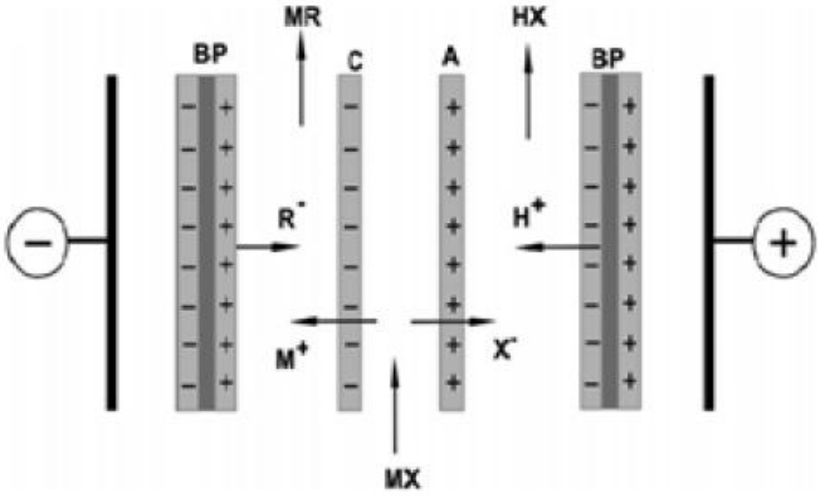
Şekil 4.4. Klasik ED sistemi akım şeması (Kestioğlu ve ark. 2014)

Elektrodiyaliz (ED) yöntemi, deniz suyundan tuz elde edilmesi, atık sulardan metal iyonlarının ayrılması, bazı organik bileşiklerin ayrılma ve saflaştırılması, uzay araçlarında kullanım suyu üretimi, bazı bitki kültürü yetiştirme ortamlarındaki sulardan tuz giderimi, vb. alanlarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Kahveci 2006).

Günümüzde Klasik Elektrodiyaliz (Şekil 4.4), Çift Kompozisyonlu Elektrodiyaliz (Şekil 4.5) ve Elektrodiyaliz Bipolar Membran (Şekil 4.6) olmak üzere 3 çeşit elektrodiyaliz uygulaması bulunmaktadır (Koter ve ark. 2000).



Şekil 4.5. Çift kompozisyonlu ED sistemleri AX+BY⟶ AY+BX (Koter ve ark. 2000)

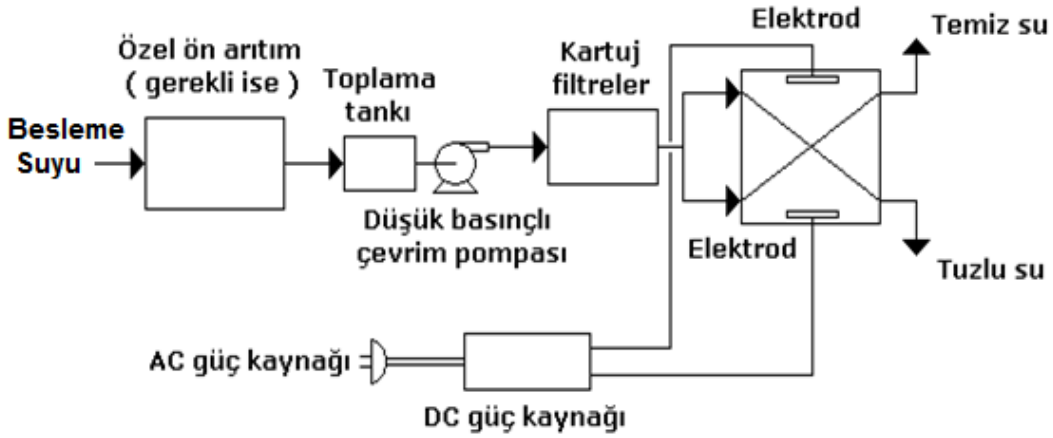


Şekil 4.6. Bipolar Membran Elektrodiyalizi (Yazıcı 2012)

4.1.1. Elektrodiyaliz (ED) sistemi ve ekipmanları

Amaca uygun olarak tasarlanan bir ED sisteminde; iyi bir ön arıtma, çevrim pompası, doğru akım (DC) kaynağı, membran kümeleri, ED hücresi, elektrotlar, elektrolitler ve iyon değişim membranlarının olması gerekmektedir.

ED sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem türü vardır. Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda ED sistemlerinde iyon değişim membranlarının kirlenmesi veya tıkanması gibi sorunlar oluşabilmektedir. Laboratuar uygulamalarında kesikli sistemlerin uygulanması tercih edilirken, endüstriyel uygulamalarda kesikli geri döngülü veya sürekli sistemler uygulanmaktadır (Karabacakoğlu, 2001). Şekil 4.7' de örnek bir ED uygulaması ve gerekli ekipmanları verilmiştir.



Şekil 4.7. Bir ED sistemi için gerekli ekipmanlar (http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana 58 /terti2.html, 2004 a)

Ön arıtma; tüm membran proseslerini içeren sistemlerde membran sistemine girişte membran ömrünü uzatmak ve sistemin verimini sağlamak amacıyla besleme suyunun çeşitli ön arıtma prosesleri ile iyileştirilmesi gerekmektedir.

Ön arıtma arıtılacak suyun özelliğine bağlı olarak değişir. Besleme suyu içindeki AKM' lerin veya çözünmüş katı maddelerin membran yüzeylerine ters etki yaptığı bilinmektedir. Bir alternatif olarak ters elektrodiyaliz işlemleri ile standart ön arıtma gereksinimi büyük ölçüde azaltılabilmektedir (Anonim 2004 a).

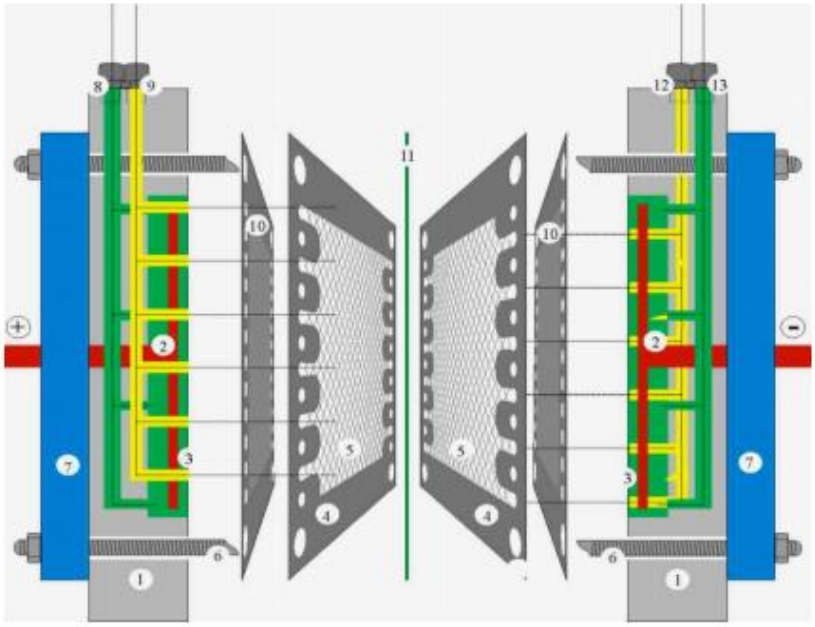
Çevrim pompası; tüm ED sisteminde besleme suyunun sisteme girişi düşük basınca sahip bir çevrim pompası vasıtası ile gerçekleştirilmektedir (3,5-5 atm)

DC güç kaynağı; sisteme verilen ana güç kaynağıdır. Alternatif akımı doğru akıma dönüştürür. İyonik besleme çözeltisi (örnegin NaCl), hücre çiftlerine pompalandığında, hiçbir değişim olmayacaktır. Oysa, doğru akım uygulanmasıyla pozitif yüklü sodyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise anoda doğru göç ederler (Hacıoğlu 2006). Doğru akım ana akımdan iyonları gidermek için membran kümeleri üstündeki elektrodlara uygulanır.

Membran kümeleri; elektrodları, anyonik-katyonik (ve bipolar) değişim membranlarını, boşlukları, suyu bir kümeden diğerine taşımak için gerekli ekipmanı ve diğer gerekli mekanik aksamı içerir.

ED hücresi; genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin içersine elektrik akımının uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına iyon değişim membranları yerleştirilmiştir (Şekil 4.8). Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan ED hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir (Ögütveren ve ark. 1991).

Şekil 4.8’ de görüldüğü gibi bir ED hücresi; PP uç tabakası (1), Elektrotlar (2), Elektrot odası (3), Spacer Sızdırmazlık (4), Spacerler (5), Vidalar (6), Çelik Konstrüksiyon (7), Anot Hücre Giriş (8), Konsantre Hücre Giriş (9), KDM (10), ADM (11), Seyreltik Hücre Giriş (12) ve Katot Odası Giriş (13) inden oluşmaktadır (Erkmen 2013)



Şekil 4.8. ED hücresi (PCCELL GmbH) ve elemanları (Erkmen 2013)

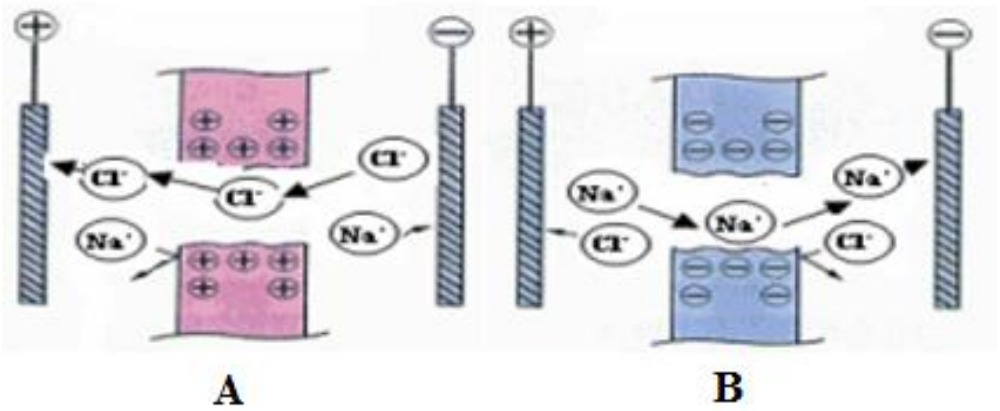
Elektrotlar; katot ve anot arasında akım taşıyıcılarıdır. Bir hücre içindeki her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, erozyona karsı dirençliliğe ve elektrolit, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel etkilere dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnert elektrotların kimyasal etkilere karsı direnci önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Bir elektrodun yüzey koşulları ve şekli, gaz veya katılar gibi ürün ayırımındaki gereksinime göre dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, elektrot maliyeti düşük olmalı ve mümkün olduğu kadar uzun süre verimli bir şekilde kullanılabilmelidir (Walsh, 1993). Piyasada bulunan ve hali hazırda kullanılan elektrot malzemeler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Piyasada bulunan anot ve katot malzemeler (Walsh, ve ark. 1993)

Katotlar	**Anotlar**
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/ Ti, Ir/ Ti, Pt-Ir/ Ti, (Pt/ Nb, Pt/ Ta)
Grafit ve çoğu zaman polimerlerle, porozite, yoğunluk, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri (işlenmiş), Asit-sülfat ortamında Pb, Ti-Nb veya C üzerinde PbO2
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz Çelikler	
Çelik üzerinde düşük H_2 aşırı gerilim materyalleri kaplaması (Ni, Ni/ Al, Ni/ Zn)	Boyutsal olarak kararlı anotlar (Ti oksit karışımı, Ti üzerinde O_2 için IrO_2)
Ni, Mo, Fe veya Ni, Mo,Cr	Fe_3O_4
TiOx	İletken seramikle Ti_4O_7

Elektrolitler; membranlar arasındaki boşluğu doldurarak iyon taşınımı için bir süreklilik sağlamaktadır. Çözücülerdeki tuzların veya elektrolitlerin çözünürlüğü elektrik direnci ve ED hücrelerinin enerji tüketimi için kritiktir. Bu durum aynı zamanda işlem kararlılığını da etkilemektedir (membran kirliliği ve boru erozyonu) (Tezakıl 2008).

İyon değişim (seçici) membranları; film biçiminde iyon değişim reçineleridir. İyon değişim membranları polimer matrisine negatif yüklü gruplar içeren KDM ve polimer matrisine pozitif yüklü gruplar içeren ADM olmak üzere iki farklı türü vardır (Strathmann, 1994). KDM ve ADM nin yapısı Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. A: Anyon değişim membran B: Katyon değişim membranı (Kahveci 2006)

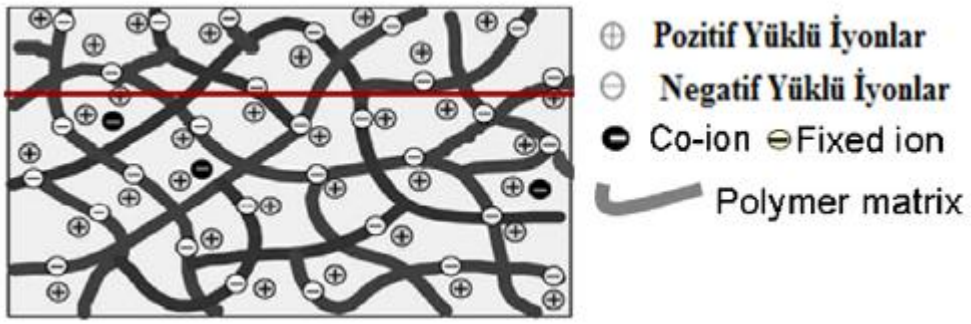
KDM' ler; SO_3^-, COO^-, PO_3^{-2}, PO_3H^-, $C_6H_4O^-$ gibi negatif yüklü sabit grupları içerirler ve katyonların geçişine izin verirken anyonları reddederler. ADM'ler ise NH_3^+, NR_3^+, NR_2H^+, NRH_2^+, PR_3^+ gibi pozitif yüklü grupları içerirler ve anyonların geçişine izin verirken katyonların geçişini engellerler (XU 2005).

Bir ED hücresinde iyon değişim membranlarının iki işlevi vardır. Birincisi, bir bölmeden diğerine geçen anyon ve katyonların, ikincisi ise, bölmelerde pH değerinin kontrol altında tutmasıdır (Scott, 1994). İyon değiştirici membranlar; yüksek elektriksel dirence, yüksek seçici geçirgenliğe, iyi mekaniksel ve şekli kararlılığına, yüksek kimyasal kararlılığa ve değişen işlem koşulları altında dayanıklılığa sahip olmaları gerekmektedir.

İyon değişim membranları kendi içinde heterojen ya da homojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen membranlar iyon değişim reçinelerinden hazırlanır ve genellikle yüksek bir elektriksel direnç gösterir ve su ile yüksek oranda şişmesinden dolayı mekaniksel dayanıklılığı nispeten zayıftır. Homojen membranlar ise polistiren, politetrafloroetilen veya poliflorür vinil eter ile divinil benzeni esas alan çapraz bağlı kopolimer filmine iyonik grupların bağlanması ile yapılır (Scoot, 1996a). KDM için iyon seçici gruplar sülfonik asit veya karboksilik asit grupları kullanılır.

Şekil 4.10' da bir KDM nin yapısı görülmektedir. Membran sabit negatif yüklü karboksilik asit gruplarından oluşmaktadır. Bu yüklü gruplar sabit pozitif yüklü iyonlar ile denge halinde bulunarak elektro-nötralliği sağlarlar.

Hareketli anyonlar ise sabit negatif yüklü gruplar ile elektrostatik kuvvetlerin etkisi sonucu birbirlerini az veya çok itmektedirler. Bu süreç donan etkisi olarak ifade edilmektedir. Sabit negatif yüklü gruplar taşıyan katyon seçici membranlarda eş yüklü iyonların itilmesi nedeniyle yalnızca katyon geçişine izin verilir. Anyon seçici membranlar ise tam aksi çalışarak katyonlar itilir ve yalnızca anyonların geçişine izin verilir (Scott 1996 b).



Şekil 4.10. Katyon değişim (seçici) membranın yapısı (Strathman 2010)

İyon değişim membranlarının seçiciciliği ve elektriksel özellikleri esas olarak polimer matrisinde sabit iyonik yüklerin türü ve derişimi belirlenir.

4.1.2. ED Sisteminin performansını etkileyen parametreler

İyon değiştirici yarı-seçici membranların temel teorisi, membranların kolaylıkla yayılan iyonlar içerdiğini, zıt yüklü sabit gruplarınca serbestçe sınırlandığını ortaya koymuştur. Bir elektrik akımının geçişi, membranların bir tarafı üzerinde konsantre olmuş bir tabakanın oluşumuna, diğer tarafta ise seyrelmiş bir tabakanın oluşmasına neden olur. Eğer sabit gruplar anyonik ise ve hareketli iyonlar veya ters yüklü iyonlar katyonikse katyonlar, elektriksel bir alan oluştuğunda tercihli olarak membrandan geçerler. Bu hareketler ile katyonik gruplar ve hareketli anyonlar membrana anyonik permeabilite verirler. Bu yüzden sisteme verilmesi gereken enerji miktarı çok önemlidir (Spiegler 1971). Bir ED sistemine verilen besleme suyunda iyon konsantrasyonu arttıkça sisteme verilmesi gereken enerji miktarı da artmaktadır.

Enerji Tüketimi:

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh/kg)} = \frac{E.i.At}{\Delta\eta\ V\ Me} \qquad (4.1)$$

E= Gerilim (V)

V= İşlem gören çözelti hacmi (L)

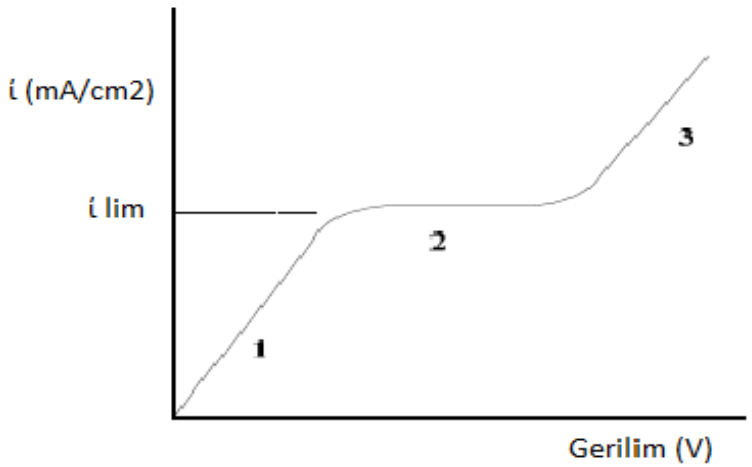
Me= Eşdeğer ağırlık

A= Elektrot yüzey alanı (cm^2)

T= Zaman (s)

denklemi ile ifade edilmektedir (Weber 1972; Hacıoğlu 2006).

Akım yoğunluğu birim membran aktif alanı başına uygulanan amper ile ifade edilir. (mA/m^2). Akım yoğunluğu (i), membran yığının toplam direnci (*R*) ve uygulanan gerilim (*V*) ile tanımlanır. Akım yoğunluğunun artması taşınan iyon sayısının arttığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Şekil 4.11' de akım – gerilim karakteristiği görülmektedir.



Şekil 4.11. İyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği (Hacıoğlu, 2006)

Akım verimi;

$$\text{Akım verimi } (\boldsymbol{\eta}) = \frac{V.\Delta n\ F}{ni\ At} \qquad (4.2)$$

V= İşlem gören çözelti hacmi (L)

Δn= Molar akı (mol/L)

F= Faraday sabiti (96500 As/eşg)

n_i= Elektrodiyaliz hücresindeki membran çifti sayısı

i= Akım yoğunluğu (A/cm^2)

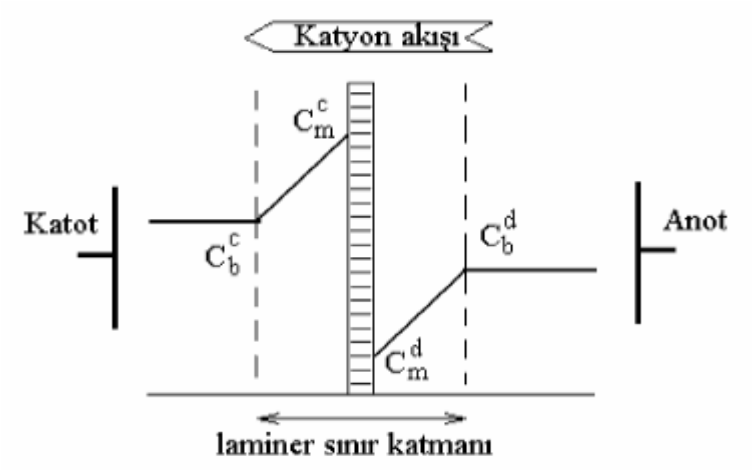
A= Membran alanı (cm^2)

denklemi ile ifade edilmektedir (Weber, 1972; Hacıoğlu 2006).

Tüm bunların yanında kullanılan tuz konsantrasyonu, sıcaklık, pH, iyonik kuvvet gibi parametreler elektromembran sistemlerinin performansını etkilemektedir (Bribiesca, 2006).

4.1.3. Sınır akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu

Sınır akım yoğunluğu; daha yüksek elektriksel direnç, daha düşük akım kullanımı ya da membranın kirlenmesi gibi işlemsel sorunların sonucunda ortaya çıkan, etkiler olmaksızın verilen bir membran alanından geçebilen en yüksek akımdır (Şekil 4.11). Sınır akım yoğunluğu, bir ED sürecinde KDM' nın her iki yüzeyindeki sınır katmanında katyonların derişim profili Şekil 4.12'de verilmiştir (Erkmen 2013).



Şekil 4.12. KDM' nında katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C, iyon derişimi, b ve m alt indisleri yığın çözeltiyi, c ve d üst indisleri ise derişik ve seyreltik akımı ifade eder (Scott 1994)

Bir elektrodiyaliz işlemi sırasında membranın seçici geçirgenliği nedeniyle membran yüzeyinde çözünenlerin birikimi ya da tükenmesi gerçekleşebilir. Böylece membran yakını ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu olay **polarizasyon** olarak bilinir. Polarizasyondaki artış genellikle membrandan daha kolay geçebilen bileşenin akısını azalttığından sürecin ayırma verimini azaltır (Scott 1994).

Bir iyon değişim membran serisi boyunca katot ve anoda iyonların taşınımı, seyreltik hücre tarafına bakan membran yüzeyindeki laminer sınır katmanında karşı iyonların derişiminin azalmasına ve derişik taraftaki membran yüzeyinde ise karşı iyon derişiminin azalmasına yol açar. Derişik bölmedeki derişimin artmasının neden olduğu derişim polarizasyonunun etkisi çok önemli değildir. Karşı iyonların derişiminin azalması doğrudan sınır akım yoğunluğunu etkiler ve sınır katmanındaki çözeltinin elektriksel direncini artırır (Strathmann 1994).

Polarizasyonun etkileri hücre gerilimi ve diğer türlerin taşınımının artırmasıdır. Örneğin metal katyon derişimi sıfıra yaklaştığı zaman H^+ iyonları yüksek hareketliliği nedeniyle membranda kolayca taşınır. H^+ iyonlarının kaynağı su ayrışması olayı ile desteklenebilir. Benzer etki anyon değişim membranlarında OH^- iyonlarının hareketliliği nedeniyle yaşanır. Bu olaylar elektrolit çözeltilerinde anyon ve katyonların hareketliliklerindeki farklılıklar nedeniyle pH'de değişikliklere yol açar (Scott 1994).

Ticari ED sistemlerinde, derişim polarizasyonu çözeltinin yüksek hızda sistemden geçirilmesi ile kontrol altında tutulmaktadır. ED sistemlerindeki çoğu olumsuzluklar derişim polarizasyonunun kontrol edilmesindeki zorlukla ilgilidir.
Akım (I) kullanımındaki kayıplar aşağıda belirtilen faktörlerden kaynaklanmaktadır.

-İyon değiştirici membranlar tam anlamıyla yarı geçirgen değildir, bu durumda membranla aynı yüklü eş iyonlar bazı sızıntılar gerçekleştirebilir. Düşük derişimdeki besleme çözeltilerinde bu olay ihmal edilebilir, fakat Japonya'daki deniz suyu uygulamalarında olduğu gibi bu duruma özellikle derişik çözeltilerde daha dikkat edilmelidir.

-Membrana sızan iyonlar çözünen su moleküllerini hidrat yapısında taşırlar. Bu olay seyreltik bölmeden derişik bölmeye doğru bir osmotik su taşınımını gerçekleştirebilir.

-Elektrik akımının bir kısmı yığındaki başka parçalar tarafından membran hücresinden geçmeden taşınmaktadır. Modern elektrodiyaliz hücreleri genel olarak bu kayıpların etkisini ihmal edecek şekilde tasarlanmaktadır.

4.1.4. ED proseslerinin avantajları ve dezavantajları

ED prosesleri başta TO teknolojisi olmak üzere, iyon değiştirme ve diyaliz proseslerini ile karşılaştırılmakta ve aynı uygulama alanlarında alternatif proses olabilmesi için denenmektedir. Bu çalışmada ise, ED proseslerinde Bipolar Membranlar (BPM) kullanılarak TO sisteminden kaynaklanan konsantrattan asit ve baz üretimi çalışmaları yapılmıştır. Kısaca ED sisteminin avantajları;

- Proses öncesinde küçük ve basit bir ön arıtım yeterli,
- Düşük işletme basıncı,
- Basit işletme kolaylığı ve sesiz çalışma,
- Antiscalant (membran koruyucuya) gerek duyulmaması,
- Membran ömrü uzun,
- İşletme ve bakım maliyeti düşük,
- Birçok iyon formu üzerinde etkili,
- İyon içeriği yüksek sularda etkili (10000 mg/L TDS),
- Giriş ürünsuyunun %90 mertebelerinde çıkış ürün eldesi,
- % 10 konsantret oluşumu (TO a göre avantaj),
- Ters osmoza oranla yaklaşık 5 kat daha fazla uzun ömürlüdür (Ters Osmoz 1-2 yıl, ED ise 8-10 yıl),
- Konsantre ürünlerin 2 ayrı şekilde toplanması ve geri kazanım kolaylığı,
- Yüklü bileşikler için yüksek seçicilik oranı,

olarak sıralanabilirken dezavantajları olarak; elektrik tüketimi, konunun uzmanlık gerektirmesi ve yetişmiş eleman azlığı, mikroorganizmalar ve çoğu antropojenik organik kirleticiler üzerinde çok etkin olmayışı sayılabilir (Hayes 2004; Yazıcı 2012).

4.2. Bipolar Membran Elektrodiyalizi (EDBM) ve Bipolar Membranlar

Son zamanlarda iyon değişimi membranlarının özel bir türü olan bipolar membranlar, suyu (H^+ ve OH^-) iyonlarına ayrıştırırken çözelti içindeki tuzlardan asit ve baz üretmek için bir alternatif metot olarak dikkat çekmektedir (Scott 1996b). ED sistemlerine bipolar membranlar ilave edildiğinde sistem Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) olarak adlandırılmaktadır.

EDBM sistemleri son 20 yılda uygulama alanı bulmaya başlamıştır. 1986'dan 2004'e kadar bipolar membran dünya çapında toplam 3010 m^2 alanda kurulmuştur. Bunun 1660 m^2'si Amerika'da, 650 m^2'si Asya'da ve 700 m^2'si ise Avrupa' da bulunmaktadır (Huang ve ark. 2006; Erkmen 2013). Dünyada EDBM sistemleri kimya endüstrisinde, gıda endüstrisinde, biyokimya endüstrisinde ve çevre koruma teknolojilerinde kullanılmaktadır. Elektrodiyaliz proseslerinde iyon değişim membranları ile birlikte bipolar membranlar kullanıldığında, yüksek kalitede proses suyu üretimi veya endüstriyel atıksuların arıtılması gibi uygulamalar için daha geçerli bir yöntem haline gelmektedir (Strathman 2010).

EDBM prosesinde suyun ayrıştırılması için doğru akım (DC) elektrotlara verilir. Burada oluşan elektriksel potansiyel artışı elektronların hareket etmesi için "sürücü" görevi görür (Wilhelm 2001). Elektriksel alan etkisiyle yeterli elektrolit çözeltisi sayesinde membran suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayırabilir (Amokrane ve ark. 1997). EDBM sisteminde su molekülleri ve fonksiyonel kimyasal gruplar arasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

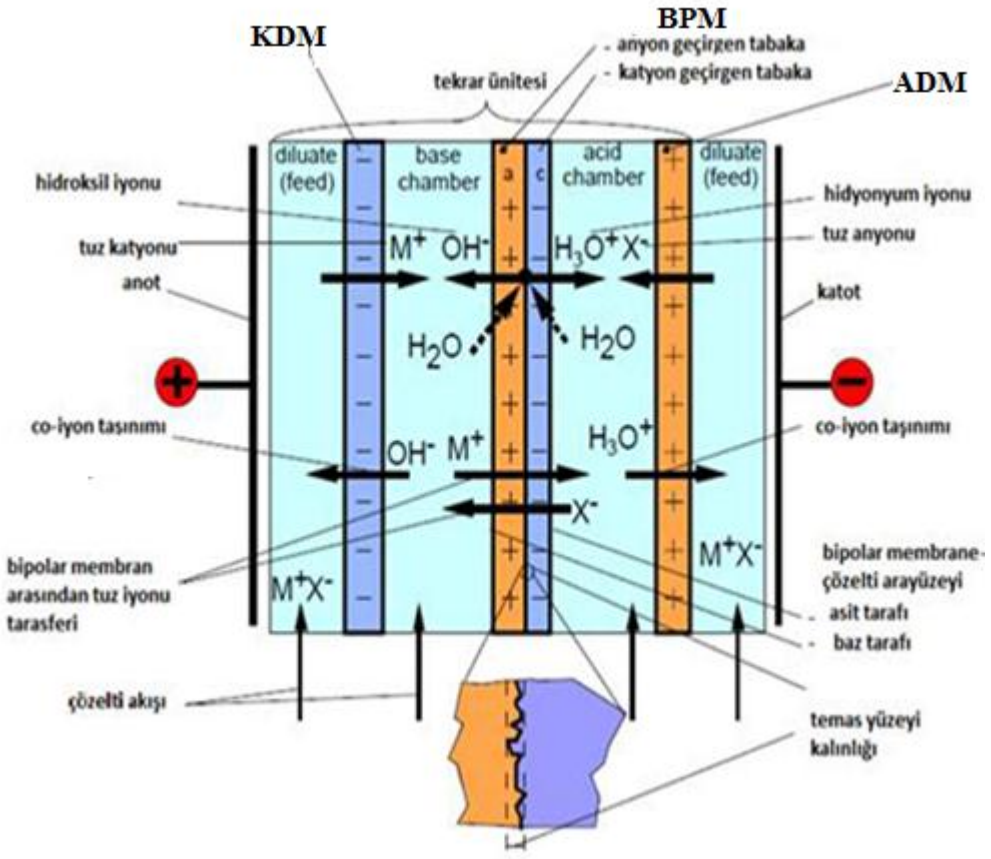
$$B + H_2O \longleftrightarrow BH^+ + OH^- \quad (4.3)$$

$$BH + H_2O \longleftrightarrow B + H_3O^+ \quad (4.4)$$

$$A^- + H_2O \longleftrightarrow AH + OH- \quad (4.5)$$

$$AH + H_2O \longleftrightarrow A^- + H_3O \quad (4.6)$$

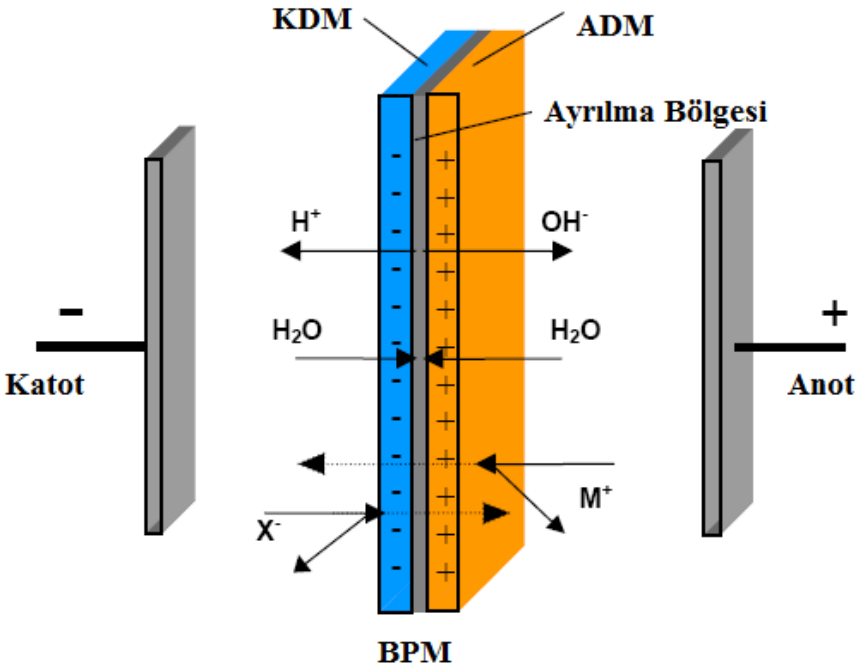
Özellikle ED proseslerinde kullanılan BPM' ler, konsantre tuz çözeltisinden asit ve baz üretimini gerçekleştirmektedir (Şekil 4.13). EDBM sistemlerinde konvansiyonel ED prosesleri gibi iki elektrot arasına yüzlerce hücre biriminin yığılması nedeniyle az enerji ile çok verimli bir şekilde ilgili tuz konsantrasyonundan asit – baz oluşturulabilir (Xu 2005). EDBM sistemleri kullanılarak laktik asit, askorbik asit, salisilik asit, aminoasit gibi organik asitler ve hidroflorik (HF) asit, sülfirik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) gibi inorganik asitler üretilmektedir. Aynı zamanda sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), Sodyum Metoksit (CH_3NaO) gibi bazlarında üretimi de söz konusudur (Wilhlem ve ark. 2002).



Şekil 4.13. Asit baz ayrımı için düzenlenmiş üç bölmeli EDBM sisteminin tekrar ünitesinin ayrıntılı gösterimi (Wilhelm ve ark. 2001; Erkmen 2013)

4.2.1. Bipolar membranların karakteristiği

Bipolar membranlar (BPM) ilk olarak 1950' li yıllarda ortaya konulmuş, iyon seçici membranların bir çeşididir (Koter ve ark. 2000). BPM' ler bir KDM ve bir ADM' nından meydana gelen bir kompozit membrandır (XU 2008). İyon değişim membranlarından KDM ve ADM' ler heterojen yapıda olurken BPM' lar homojen yapıdadırlar. Farklı birçok malzemeden homojen BPM' lar hazırlanabilmektedir. Şekil 4.14' de BPM' lar ve Çizelge 4.2' de BPM' ların farklı malzemeler ile oluşturulmuş yapıları bulunmaktadır.



Şekil 4.14. Bipolar Membranlar ve suyun ayrılması (Balster 2006)

Çizelge 4.2. Farklı bipolar membranların özellikleri (Wilhlem 2001)

Polimerler	**Değişken Gruplar**
Anyon Değişim Katmanı	
-Poly-styrene-co-divinylbenzene	-Tertiary ve quaternary amines
-Poly-Sulfone	-Di-amines
-Poly-Sulfone	-Quaternary amines
-Poly-vinylidene fluoride blend with poly-vinyl benzyl chloride	-Farklı Diamines
-Anyon değişim reçine	
-Poly-ether sulfone	-Quaternary amines
-Poly-divinylbenzene-co-dimethylamino propyl methacrylamide	
-Poly-methyl methacylate-co-glycidyl methacrylate	-Quaternary Amines
Katonik Değişim Katmanı	
-Poly-styrene-co-divinylbenzene	-Sulfonic acid
-Poly-styrene-co-divinylbenzene	-Phosphoric acid
-Nafion	-Sulfonic acid
-Grafted Perfluorinated polymer membranes	-Sulfonic acid
-Poly-butadiene-co-styrene	
-Poly-phenylene oxide or poly styrene	-Sulfonic acid
-Poly-ether sulfone	-Sulfonic acid
-Poly- Sulfone	-Sulfonic acid
-Poly-ether ether ketone	-Sulfonic acid
	-Sulfonic acid
Ayırma ve Birleştirme Katmanı	
-Poly-vinyl amine	-Sulfonic acid
-Poly-viylbenzylchrloride-co divinylbenzene resin	
- Poly-Sulfone	-Aminated

4.2.2. Bipolar membranlarda suyun ayrışma mekanizması

BPM' nın temel çalışma prensibi hidrofilik su moleküllerinin elektriksel alan altında ayrıştırılmasıdır (Shee ve ark. 2007). Elektrodiyaliz hücresi içinde zıt yüklü iki elektrot arasında solvent olarak kullanılan su (H_2O) veya metanol (CH_3OH) sırasıyla H^+ ve OH^- veya H^+ ve CH_3O^- gibi anyon ve katyonlarına ayrılmaktadır. İki membran arasında suyun ayrışması ile oluşan hidronyum ve hidroksil iyonları uygulanan elektrik alanına zıt yönde hareket ederler. Böylece su, gaz oluşturmaksızın (H^+ ve OH^-) iyonlarına ayrışır (Krol 1997).

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^- \rightleftharpoons A^- + H^+ + OH^- \quad (4.7)$$

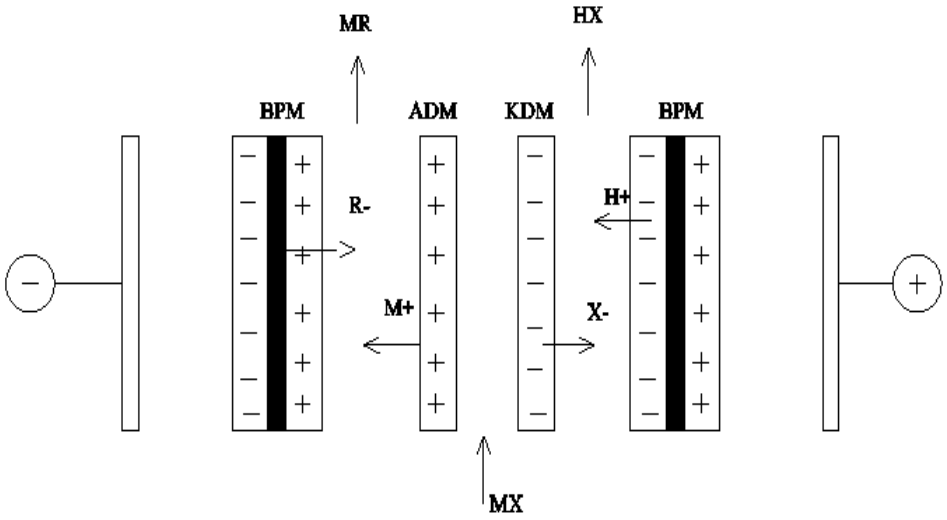
$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H^+ + OH^- \quad (4.8)$$

Deiyonize suyun elektriksel iletkenliğinin çok düşük olmasından dolayı ve iki iyon değişim membran arasındaki elektriksel direnci düşürmek için bu membranlar çok yakın yerleştirilirler (Erkem 2013). Suyun H^+ ve OH^- iyonlarına ayrılması yaklaşık 10 nm genişliğindeki transfer bölgesinde gerçekleşmektedir. Bipolar membranlarla suyun ayrışması serbest suya göre daha hızlıdır. Bu ayrışmanın daha hızlı olması farklı mekanizmalarla açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mekanizmalardan bir tanesi, bipolar membranın ara yüzeyinde elektrik taşıyıcı yüklerin azlığından dolayı nisbeten yüksek bir direnç vardır ve uygulanan elektrik, bir elektrik alanı oluşturur ve suyun ayrışması bu elektrik alanının etkisi altında iyileştirilmiş bir şekilde meydana gelir (Simons ve ark. 1978; Simons ve ark. 1984, Simons ve ark. 1985; Ramirez ve ark. 1992; Strathmann ve ark. 1993). Diğer ayrışma mekanizması ise proton transfer reaksiyonlarıdır. Proton transfer reaksiyonu; yüksek elektrik alan gerilimlerinde elektrolit çözeltilerinin iletkenliği artar (kuvvetli elektrolitlerde elektrik alan geriliminin iyon üzerine etkisi o kadar büyüktür ki,

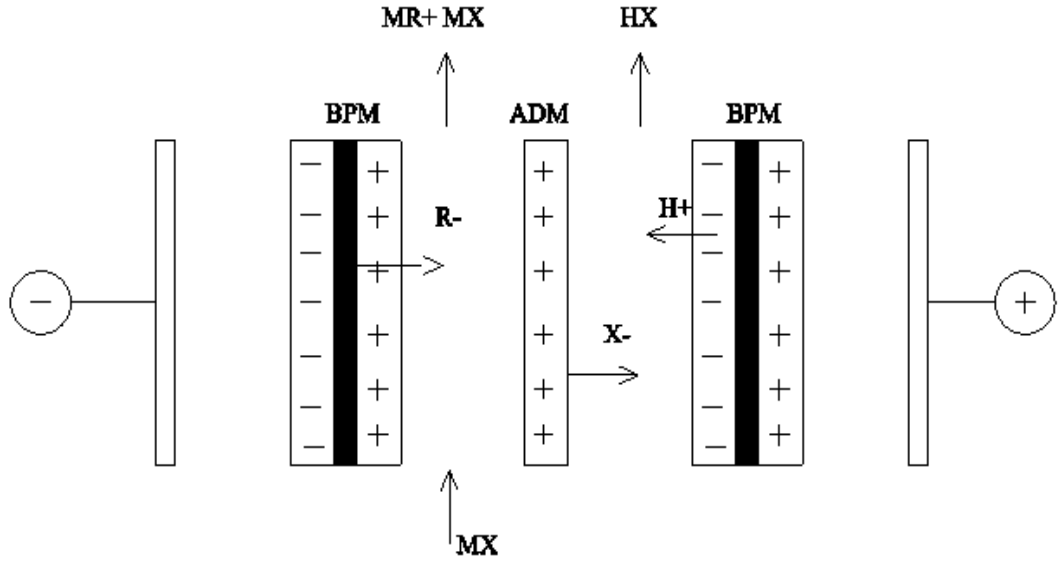
iyonik atmosferin bozulmasıyla iletkenlik artar). Kuvvetli elektrolitlerde iletkenlik üzerine elektrik alan geriliminin etkisi Wien etkisi olarak bilinir. Yeteri kadar yüksek elektrik gerilimlerinde zayıf elektrolitlerinde iletkenlikleri artar, bunun sebebi ayrışmamış moleküllerle yüksek hıza ulaşmış iyonların çarpışmasıdır. Zayıf elektrolitlerde ayrışma üzerine elektrik alanının ikinci Wien etkisi olarak bilinir. Su zayıf bir elektrolit olduğu için, bipolar membranlarla suyun ayrışması ikinci Wien etkisi ile açıklanabilir (Krol 1997).

4.3. EDBM Sistemleri Konfigürasyonları

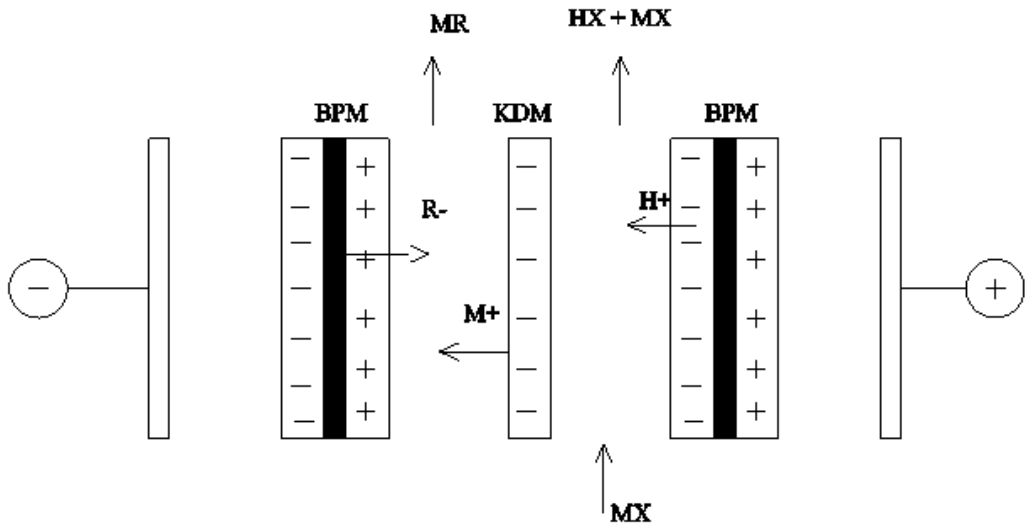
EDBM sistemleri iyon seyreltme bölümü (tuz) ve iyon konsantre bölümü (asit ve baz) olmak üzere 2 ana bölümden oluşmaktadır. H^+ ve anyonların kombinasyonunun olduğu konsantre bölümünde asit üretimi, OH^- iyonlarının ve katyonların kombinasyonunun olduğu konsantre bölmesinde ise baz üretimi gerçekleşmektedir. EDBM sistemlerinde BPM, KDM ve ADM' ları farklı konfigurasyonlar kullanılarak; yalnızca asit üretimi, yanlızca baz üretimi ve asit ve bazın bir arada üretimini gerçekleştiği proseslere dönüştürülebilirler. Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17' de elektriksel akım etkisiyle meydana gelen farklı EDBM sistemleri verilmiştir.



Şekil 4.15. Asit ve baz üretimi (Yazıcı 2012; Huang ve ark. 2006)



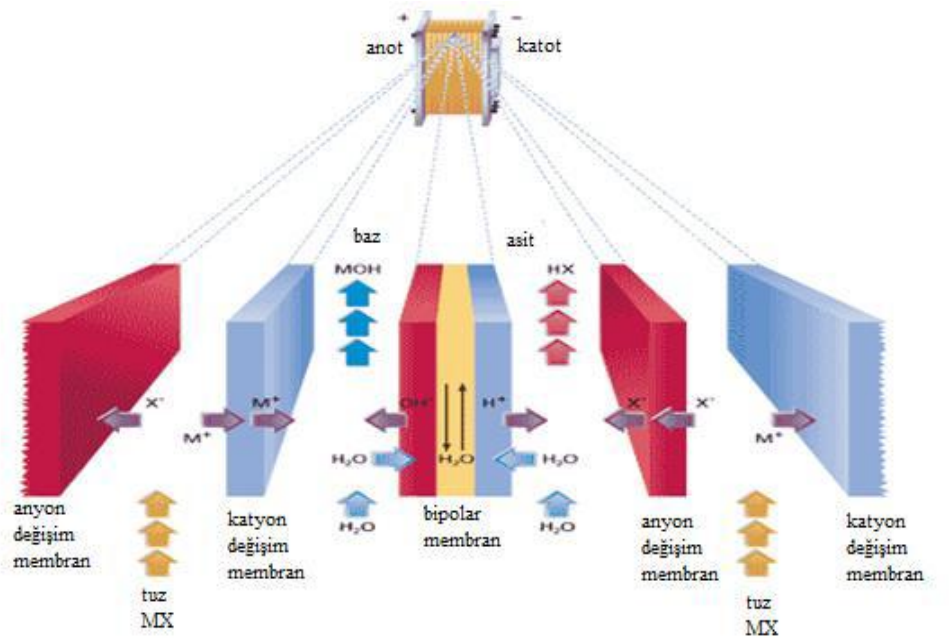
Şekil 4.16. Yalnız asit üretimi (Yazıcı 2012; Huang ve ark. 2006)



Şekil 4.17. Yalnızca baz üretim şemaları R: Su (H_2O) veya Metanol (CH_3OH)
(Yazıcı 2012; Huang ve ark. 2006)

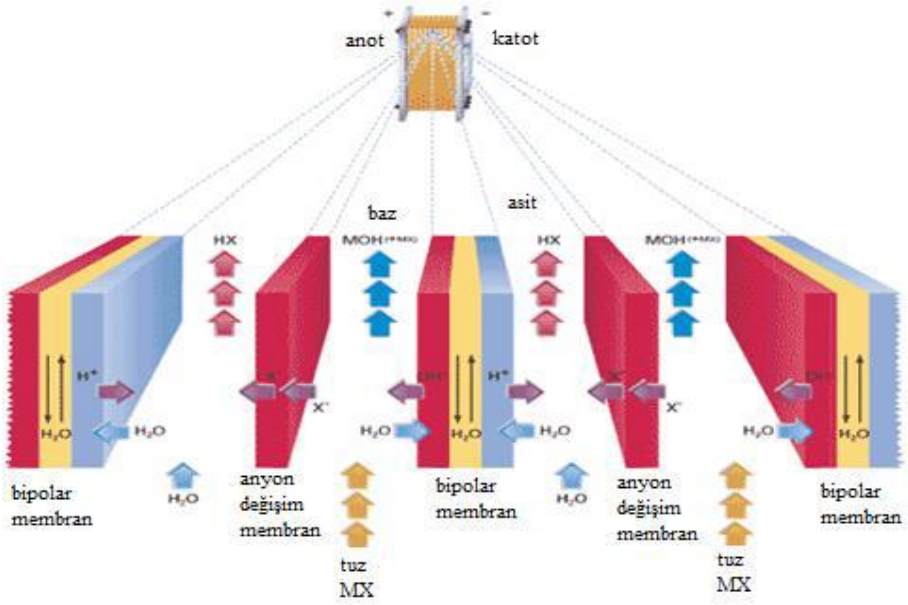
EDBM sistemlerinin ticari uygulamalarında iki bölmeli ve üç bölmeli EDBM hücreleri olmak üzere 2 farklı konfigürasyonu bulunmaktadır.

Üç bölmeli bir EDBM hücresinde BPM' lar üçlü bölmeleri oluşturmak üzere Şekil 4.18' de görüldüğü gibi her iki taftanda ADM ve KDM' ları ile çevrilidir (Wilhelm ve ark. 2001). Asit, bipolar ile anyon değişim membran arasından; baz, bipolar ile katyon değişim membran arasından ve tuz, katyon ile anyon değişim membran arasından geçer ve üç farklı bölme bu şekilde görev yapar.

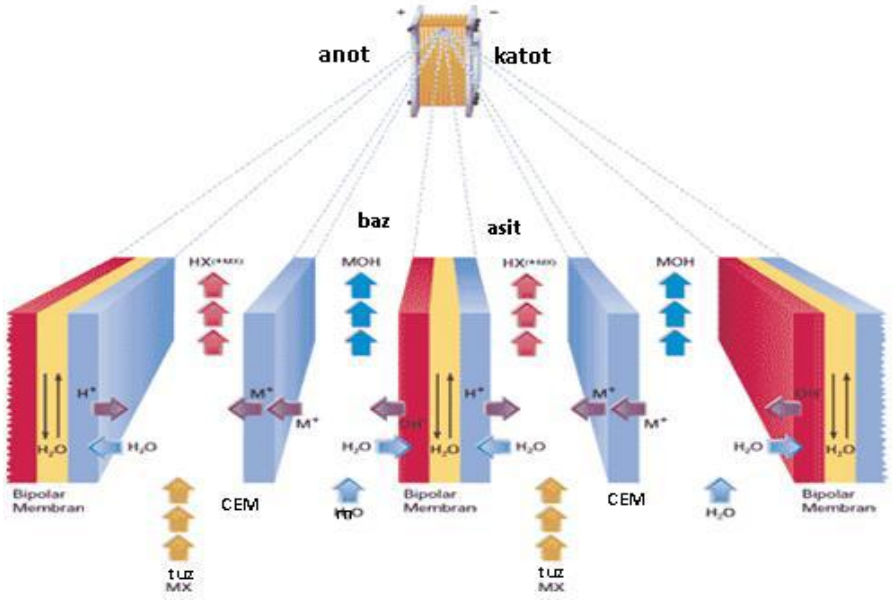


Şekil 4.18. BPM, KDM ve ADM larından oluşan üç bölmeli EDBM sistemi (Gillery ve ark. 2002)

İki Bölmeli EDBM ünitesinde ise; yaygın olarak BPM ve KDM'lı (Şekil 4.19) veya BPM ve ADM'lı iki bölmeli hücreler oluşmaktadır (Şekil 4.20). Her iki konfigürasyonun kullanımda daha az membran kullanımı ve enerji gereksiniminden dolayı daha düşük yatırım ve işletme maliyeti oluşmaktadır.



Şekil 4.19. BPM ve ADM' nından oluşan iki bölmeli EDBM sistemi (Gillery ve ark. 2002)



Şekil 4.20. BPM ve KDM' nından oluşan iki bölmeli EDBM (Gillery ve ark. 2002)

4.4.EDBM Sisteminin Avantajları

Ekonomik ve Çevreci: Bipolar membranlar ile ikincil bir tuz kirliliği olmaksızın tuzdan asit ve baz üretimi mümkündür (Yazıcı 2012).

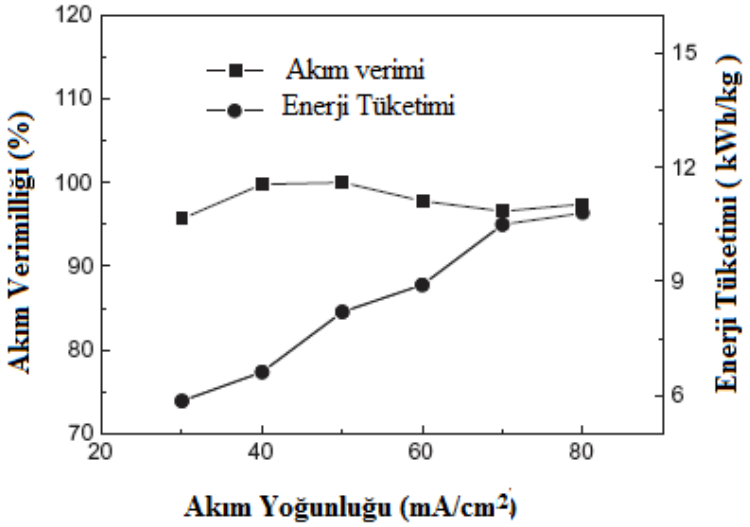
Verimlilik: EDBM proseslerinde bipolar membranların kullanımının en büyük avantajları BPM' ların suyun kendi kendine olan hidrolizine göre 50 milyon kat arttırarak iyonlaşmayı sağlamasıdır. Ayrıca EDBM sistemlerinin içinde bulunan anyonik ve katyonik membranlar sistemde oluşan OH^- ve H^+ iyonlarının anot ve katotlara ulaşmasını engeller ve BPM' ler içinde O_2 ve H_2 gazı çıkışı görülmez. (Badruzzaman 2009)

Ürünler: EDBM ile klasik ED sistemi karşılaştırıldığında klasik sistemde ortaya diluat (temiz su) ve konsantre dışında bir ürün çıkmazken, EDBM sistemlerinde asit ve baz üretimi gerçekleşmektedir (Amokrane ve ark. 1997; Yazıcı 2012).

Enerji Tüketimi: Elektroliz proseslerinde, elektrotlarda O_2 ve H_2 gazları çıktığı için daha çok enerji harcanır. Elektroliz prosesi için enerji tüketimi 198 kj/mol olurken, bipolar membranlarla suyun ayrıştırılması için sadece 79,9 kJ/mol gerekmektedir (Frilette ve ark. 1956). Bu özelliğinden dolayı asit ve baz üretiminde klasik yöntemlere göre daha yüksek enerji verimliliğine sahip olan bipolar membranlar suyun ayrıştırılması işleminde ilgi odağı olmuştur. Bir mol asit ve bir mol baz oluşumu %100 geçirgen-seçici bipolar membran için teorik potansiyel farkı 25ºC'de 0,83 V dur (Alcaraz ve ark. 2001).

Klasik elektroliz metodu ve bipolar membranlarla asit ve bazların elektrodiyalitik üretimi karşılaştırıldığında EDBM sistemleri; düşük çalışma maliyeti, elektrokimyasal bir oksidasyon ve redüksiyon meydana gelmemesinden dolayı arzu edilmeyen ürünlerin oluşmaması gibi üstünlüklere sahiptir (Simons 1993)

EDBM sistemlerinin dezavantajlı noktası ise bipolar membranların yüksek akım yoğunluklarında karasızlık göstermeleridir. Düşük akım yoğunluğunda enerji tüketim ve yüksek akım verimliliği sağlanırken (Şekil 4.21), akım yoğunluğu arttırıldıkça enerji tüketim artmakta ve akım verimli düşmektedir (Wei ve ark. 2012).



Şekil 4.21. EDBM sistemlerinde enerji tüketimi (Wei ve ark. 2012)

Ayrıca bipolar membran teknolojisinin endüstriyel ekolojiye ne gibi katkılarının olduğunun tam olarak bilinmemesi, membran maliyetlerinin yüksek olması, bu konu üzerine literatürde yeterli çalışma bulunmaması ve işletme deneyiminin az olması gelişimi kısıtlayıcı etmenlerdir (Kestioğlu ve ark 2014).

4.5.TO Sistemlerinden Kaynaklanan Konsantratın Bertarafı ve EDBM Sistemleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Ülkemizde gerek su kaynaklarının korunması, gerekse su maliyetlerinin azaltılması açısından endüstriyel atıksuların geri kazanılması önemli bir ihtiyaç olarak görülmektedir (Anonim 2013c). Bu noktada ileri arırma teknolojileri, membran sistemleri, suyun geri kazanımı, konsantrat bertarafı konularında yapılacak yeni çalışmaların ivme kazanacağı düşünülmektedir. Çalışma kapsamında TO kaynaklı konsantrat ve EDBM sistemleri için mevcut çalışmalardan bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

4.5.1. TO kaynaklı konsantratın bertafına yönelik çalışmalar

Deniz suyundan ve endüstriyel atıksuların geri kazanımı sonucu oluşan konsantratın bertarafı önümüzdeki yıllarda geliştirilmesi gereken bir konudur. Son yıllarda yapılan çalışmalar konsantratın hacminin azaltılması veya konsantratın içindeki kritik kirlilik parametrelerinin giderilmesi üstünedir (Meerganz 2005; Hajbi 2010).

Ng ve ark (2008) ve Dialynas ve ark (2008)' nın yaptığı çalışmalar TO konsantratının yüksek konsantrasyonda inorganik (denizsuyu, sızıntı suyu, tuzsuzlaştırma tesisleri) ve/veya organik (atıksu geri kazanım, yüzey suyu arıtma) bileşenlerden oluştuğunu belirlemiştir (Zhang 2012).

Dialynes ve ark. 2008; MBR+TO sistemleri sonucu oluşan konsantrattaki organik maddelerin fiziksel ve kimyasal arıtmı (Alum ve Ferric Chloride) ile % 42-52 oranında TOC (Toplam Organik Karbon) gidermişlerdir. Ayrıca sisteme eklenen GAC (Granül Aktif Karbon Filtre) ile TOC giderme oranı % 91,3' lere ulaşmıştır.

Perez ve ark. (2010)' nın yaptığı bir çalışmada ise Atıksu Arıtma Tesisi (AAT) 2. kademe arıtma çıkışından alınan numunede BOD (Boron Katkılı Elmas) elektrot elektro-oksidasyon yöntemi ile ibuprofen haricinde tüm takip edilen kirleticilerin %90-98.8 aralığında giderilebildiği belirlenmiştir. Ayrıca Van Hege ve ark. (2004) yine BOD yöntemiyle (2004) amonyum nitrat, KOİ ve renk kirliliklerinin evsel ve tekstil atıksuyu TO konsantratından giderilebilmiştir.

Lee ve ark. (2009), TO konsantratından organik bileşiklerin giderilmesi için ozonlama yöntemi ile çalışmıştır. Çalışmada AAT 2. kademe çıkışından alınan numuneye 10-20 dk aralıklarında 3-10 mg/L ozon uygulanmış ve biyobozunurluğun 1,8' den 3,5' e arttığı ve TOC gideriminin % 5,3'den % 24,5' e çıktığını belirlenmiştir.

Westerhoff ve ark. (2009), TO konsantratı bertarafı için UV/TiO_2 oksidasyonu üstünde çalışmış ve KOI' nin 40 mg/L' den 8 mg/L' ye ve ardından uygulanacak kum filtrasyonu ile de 2 mg/L' ye kadar düşürülebileceğini ortaya koymuştur.

Praneet K. (2014), tekstil atıksuyunun TO sisteminden geçirmiş ve elde edilen konsantratta ED-Evaporasyon prosesi üstünden çalışmıştır. Çalışmanın ekonomik boyutunu değerlendirmiş ve 1 m^3 tekstil atıksuyu TO konsantratının ön arıtma+ ED+ evaporasyon sisteminin işletme maliyetinin 0,55 $ olduğu ilk yatırım maliyeti 9 854,75 US $ ve sistemin kendini 110 günde amorti edebileceğini belirlemiştir.

4.5.2. EDBM sistemleri üzerine yapılmış çalışmalar

Bassigna ve ark. (1983), yaptıkları çalışmada anyonik ve katyonik değişim membranlarının arasına BPM' ın yerleştirilmesinin ardından BPM ların elektriksel direncin etkisi ile arayüzeyinde suyun H^+ ve OH^- iyonlarına ayrıldığını tespit etmiştir.

Wang ve ark. (2013)' nın yaptığı çalışmada Sangayda bulunan bir kimya fabrikasının 20,4 mS/cm iletkenliğe sahip rejenerasyon suları ile laboratuar ortamında ED+İE2+EDBM konfigürasyonu kullanılarak atıksuyun geri kazanımını araştırmıştır. Çalışmada laboratuva ölçekli üç bölmeli EDBM sistemi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda; 0,9 M asit ve baz üretilmiş, ürünlerin proses içinde bulunan İE sisteminin rejenerasyonunda kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzey sularının yüksek miktarda çok değerlikli iyonları sahip olduğu, KDM' ları için çok değerlikli iyonların sisteme verilmeden giderilmesi gerektiği ve bu iyonların ADM' larını etkilemediği ve ek proses olarak akışkan yataklı yumuşatma sisteminin uygulanabileceği belirlenmiştir.

Ibáñez ve ark. (2012)' nın yaptıkları çalışmada; Las Aguilos (İspanya) de bulunan bir deniz suyu tuzsuzlaştırma tesisinde bulunan TO sistemlerinden kaynaklanan konsantrattan asit ve baz üretimi üstünde çalışılmıştır. Konsantrat iletkenlik değeri 70 mS/cm dir. 100 cm^2 etki alanına sahip EDBM sisteminde; titanyum kaplı ruthenium okside elektrodlar, 2,2 mVol/g iyon değişim kapasitesine sahip ADM, 1,8 mVol/g iyon değişim kapasitesine sahip KDM ve 0.25 nm kalınlığa ve % 99 su ayırma verimine sahip BPM' ları kullanılmıştır. Sistemde 0-70 V (0-20A) güç kaynağı sabit akım modunda çalıştırılmıştır. 250/500/750/1000 A/m^2 akım yoğunlukları baz alınmış ve saatte bir oluşan asit ve baz konsantrasyonları asit-baz titrasyonu yapılarak belirlenmiştir. Aynı zamanda iletkenlik, pH ve sıcaklık değişimleri anlık ölçümler ile takip edilmiştir. Çalışma sonucunda; uygun çalışma koşulları sağlandığı taktirde % 60-90 akım veriminde 1 M veya daha yüksek konsantrasyona sahip asit ve bazın elde edilebildiği, protonların ve sülfatın ADM' larından geçmesinin akım verimliliğini etkilediği fakat yardımcı iyonların ve Cl^- ün çok az KDM' nından geçerek baz tankına geçtiği belirlenmiştir. Bu noktada ön arıtma yapıldıktan ve interfere eden maddelerin sudan ayrılmasının ardından EDBM sistemine geçilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Badruzzman ve ark. (2009), asit ve baz üretimi amacı ile TO konsantratına uyguladığı farklı sistemlerin maliyet açısından kıyaslamasını yapmışlardır. Laboratuvar ölçekli EDBM sistemi kullanarak yaptıkları çalışmalarda TO konsantratını RİO RANCO şehri atıksu arıtma tesisinde bulunan pilot MBR+TO sistemini çıkışından sağlanmıştır. Çalışmada Almanya PCCellGmbH firmasından temin edilen 110 mm x 110 mm, 3 bölmeli, aktif membran alanı 64 cm^2 olan KDM ve ADM membranlarına ve maksimum basınç düşüşü 0.5 bar ve maximum akım 5A olan PCCell ED 64-4 Cell EDBM sistemi kesikli çalıştırılmıştır. Membran sisteminden elde edilen konsantrat EDBM sistemine girmeden önce; hazırlanan sentetik tuz çözeltisi ile ön çalışmalar yapılarak uygun ön arıtma yöntemi ve işletme şartları belirlenmiştir. Çalışmada sistemin optimizasyonunun yapıldıktan sonra anyonik membranlarda organik ve silika birikmesinin önlenmesi için konsantrat pH 2' ye ayarlanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda; EDBM sistemleriyle konsantrat bertarafının yatırım maliyeti 0.43 $/m^3 olarak bulunmuştur. Günümüzde aynı konsantratın beratafı için tek uygulanabilir yöntem olan buharlaştırma yöntemi için; sırf buharlaştırma için 1.63$/m^3; buna ilave olarak kristalizasyon için, 0.49$/m^3, toplam bertaraf maliyeti ise 2.12 $/m^3 olarak bulunmuştur. TO konsantratının faydalı bir şekilde tekrar kullanımı için uygulanan konvansiyonel uzaklaştırma sistemleriyle, yenilikçi buluş olan EDBM sistemi kıyaslandığında, ekonomik olarak da EDBM sisteminin en iyisi olduğu ortaya konulmuştur.

Mavrov ve ark (1999), TO konsantratından EDBM sistemi ile asit ve baz üretimi çalışmaları yapmıştır. TO konsantratından çift değerlikli iyonlarının (Ca^{+2} ve Mg^{+2}) giderimi için Na-form katyon değiştirici reçine ile yumuşatma yapılmıştır. 1,5 g/L ve 0.8 g/L aralığında ve 15mA/cm^2-90 mA/cm^2 aralığında sürekli akım modunda çalışmalar yapılmış ve uygun akım yoğunluğunun 10 mA/cm^2 olduğu belirlenmiştir. 10 saatlik test sonucunda iletkenlik değeri 9µS/cm' den 2µS/cm' e inerken, 0,2 N' lik asit ve baz konsantrasyonları elde edilmiştir.

4.6. Ticari Asit ve Baz Özelliği

4.6.1. Sodyum hidroksit (NaOH)

Kuvvetli bazik bir kimyasaldır. 39.9971 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Sıvı, payet ve boncuk olmak üzere değişik normlarda piyasada bulunur. Sıvı olanı % 46 – 48, payet ve boncuk olanı % 98 – 99 konsantrasyona sahiptir. NaOH genellikle % 50 oranında sulu çözelti olarak pazarlanmakta, uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Yanıcı değildir, ancak suyla temasında ısı açığa çıkarır (Anonim 2001). Çizelge 4.3' de aynı firmaya ait 2 tip ticari NaOH' in özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Tip 1 ve Tip 2 ticari NaOH' ın teknik özellikleri (Anonim 2013 d)

Özellik	**Tip-1**	**Tip-2**	**Analiz Metodu**
Safiyet (NaOH)	min. % 30 (m/m)	min. % 45 (m/m)	Titrimetrik
Na_2CO_3 içeriği	max. % 0,6 (m/m)	max. % 0,9 (m/m)	Titrimetrik
Klorür (Cl) içeriği	max 40 ppm	max. 50 ppm	Titrimetrik
Sülfat (SO_4) içeriği	Yok	Yok	Türbidimetrik
Demir (Fe) içeriği	max. 0,5 ppm	max. 1,0 ppm	Kolorimetrik
Bakır (Cu) içeriği	max. 0,05 ppm	max 0,07 ppm	AAS
Mangan (Mn) içeriği	max. 0,05 ppm	max 0,07 ppm	AAS
Silis (SiO_2) içeriği	max. 1,5 ppm	max. 1,8 ppm	Kolorimetrik
Yoğunluk (30°C)	1,32 gr/cm^3	1,495 gr/cm^3	-
Donma noktası	2-6°C arasında	5-13°C	-

NaOH doğal olarak meydana gelmez ve üretimi çok kolaydır. NaCl' ün elektrolizi sonucu % 50 lik çözelti şeklinde elde edilir. Elektroliz esnasında Cl_2 gazı çıkar ve çözeltideki su buharlaştırıldığında katı kostik elde edilebilir. Aynı zamanda kalsiyum hidroksit ve sodyum karbonat arasındaki bir çift yer değiştirme reaksiyonu ile de elde edilebilir.

NaCl elektrolizinde;

$$2\,NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Elektrik Enerjisi}} \underbrace{2\,NaOH + H_2}_{\text{Katot}} + \underbrace{Cl_2}_{\text{Anot}} \qquad (4.9)$$

tepkimesi gerçekleşmektedir.

NaOH'ın diyafram hücreli, civalı hücreli ve membran hücreli olmak üzere 3 çeşit elektroliz ile üretim yöntemi vardır. Membran hücreli işlem, cıva ve asbest kullanılmadığı ve daha az enerji tükettiği için ekolojik açıdan, daha eski olan diğer iki işleme nazaran daha avantajlıdır (Anonim 2001).

NaOH; kağıt, yiyecek, tekstil, alüminyum, gıda, ilaç, deterjan-sabun, petrol rafinerisi, boya, tarımsal kimyasal, suni ipek endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca; iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonunda, asit nötralizasyonu ve su arıtmada yüksek miktarlarda kullanımı söz konusudur. Laboratuarlarda ise CO_2 yakalama ve inşaat laboratuarlarında organik madde tayininde kullanılmaktadır (Anonim 2013 d).

4.6.2. Hidroklorik asit (HCl)

Hidrojen klorür, güçlü bir asittir. Atom ağırlığı 36.46 g/mol dür. HCl, oda sıcaklığında 1 litre suda, yaklaşık 450 litre gibi çok yüksek oranda çözünür. Çizelge 4.4' de aynı firmaya ait ticari HCl ın özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ticari HCl' in teknik özellikleri (Anonim 2012b)

Özellikler	**Tip 1**	**Analiz Metodu**
Konsantrasyon (HCl)	min. %30 (m/m)	Titrimetrik
Kızdırma kalıntısı	max. 10 ppm	Gravimetrik
Sülfat (H_2SO_4 olarak)	max. 0,5 ppm	Türbidimetrik
S.Klor ve Brom (Cl_2 olarak)	max. 10 ppm	Titrimetrik
Sülfit (H_2SO_3 olarak)	max. 0,5 ppm	Titrimetrik
Demir (Fe) içeriği	max. 0,2 ppm	Kolorimetrik
Görünüş	Berrak	Göz ile kontrol
Renk- Renksiz	açık sarı	Göz ile kontrol
Yoğunluk (gr/cm3	(15°C) 1.152	-
Molekül ağırlığı (g/g-mol)	36.46	-

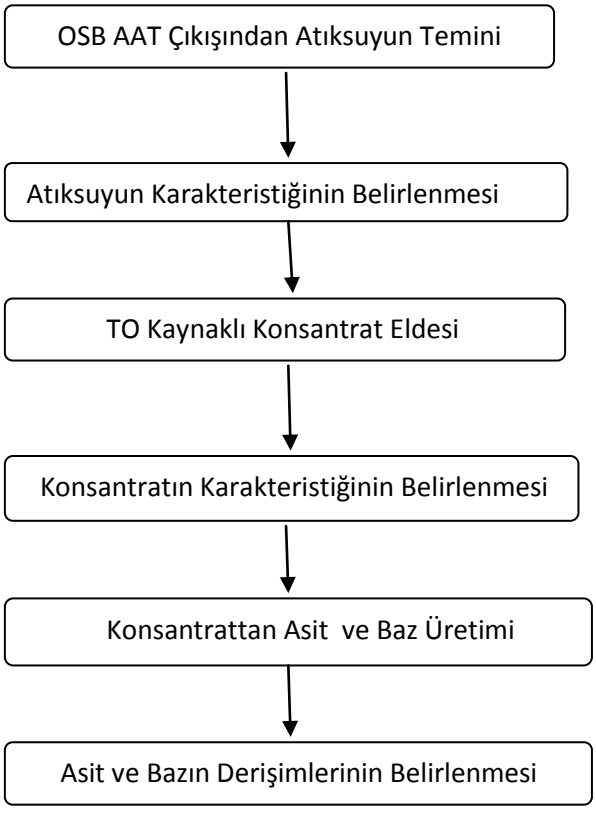
HCl, hidrojen klorür adlı maddenin, suda çözülmesiyle elde edilir. Hidrojen klorürün elde edilmesi birkaç farklı yöntemle gerçekleşebilir. Özellikle büyük ölçekli hidrojen klorür üretimlerinde, hemen hemen her zaman, madde başka maddelerle karıştırılarak elde edilir. Hidroklorik asit, kütlece % 38 oranında (kimyasal olarak % 40' a kadarlık üretim söz konusu) HCl içeren çözeltiler halinde üretilir. En uygun solüsyon derişimi % 30-34 dür.

HCl; ilaç, kimya, petrol, tekstil ve boya endüstrisinde yüksek miktarlarda kullanılmaktadır. Ayrıca su yumuşatma ve saflaştırmada ve katyonik reçinelerde rejenerasyonda da kullanılmaktadır (Anonim 2012b).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında; son yıllarda özellikle atıksuların geri kazanımı noktasında kullanımı hızla artan TO sistemlerinden kaynaklanan konsantrat akımının Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) sistemleri ile bertarafının ve optimizasyonunun (uygulanabilirliğinin, sürdürülebilirliğinin ve proses çıktısı olan asit ve bazın ekonomikliğinin) araştırılması amacıyla laboratuar ortamında ve pilot ölçekte olmak üzere bir dizi deneysel çalışma yapılmıştır.

Pilot tesis çalışmaları 2 kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda pilot tesis kullanılarak konsantrat elde edilmiş, ikinci kısımda ise elde edilen konsantrat NF + EDBM sistemlerinden geçirilerek asit ve baz'a dönüştürülmüştür. Şekil 5.1' de tez kapsamında yapılan çalışmalarda izlenen yol verilmiştir.

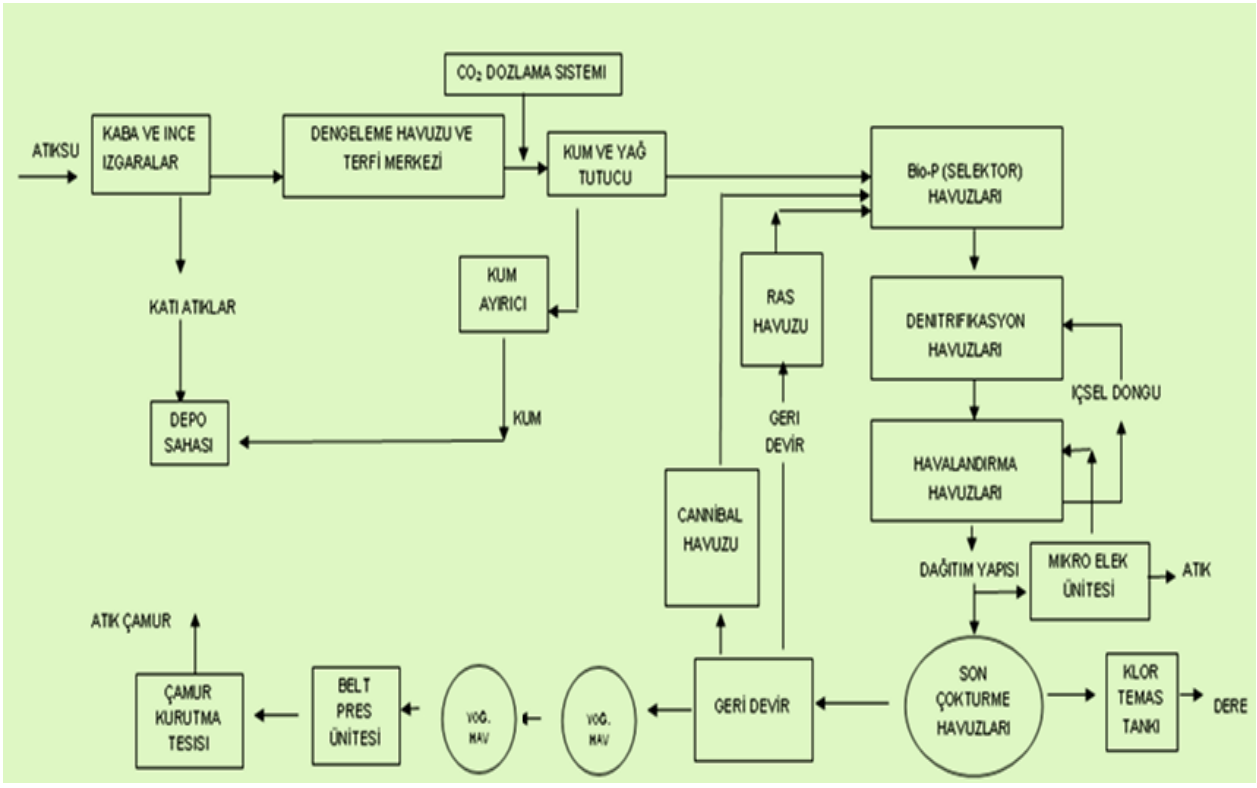


Şekil 5.1. Tez kapsamında yapılan çalışmalar

5.1 Atıksu Temini ve Karakteristiği

Çalışmalarda kullanılan atıksu bölgede bulunan bir OSB Atıksu Arıtma Tesisinden (OSB AAT) temin edilmiştir. Atıksuyun temin edildiği OSB; sanayiden kaynaklanan atıksuları kentsel atıksularla birlikte arıtmaktadır.

OSB AAT, 1997 yılında 110 bin m^2 alan üstünde 85.000 m^3/gün kapasite ile kurulmuş ve 2001 yılında faaliyete geçmiştir. Kapasite artışı ile tesis mevcut durumda 60.000m^3/gün evsel ve 40.000m^3/gün endüstriyel atıksu olmak üzere toplam 100.000 m^3/gün atıksuyu arıtabilecek kapasitededir. Endüstiryel kaynaklı atıksuların 34.000 m^3/gün debinin tekstil sanayilerinden, geriye kalan 6.000 m^3/gün debinin ise diğer sanayilerden kaynaklandığı belirlenmiştir Tesis fiziksel arıtma, biyolojik arıtma ve çamur bertaraf ünitelerinden oluşmaktadır. Tesisin akım şeması Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2. OSB AAT akım şeması

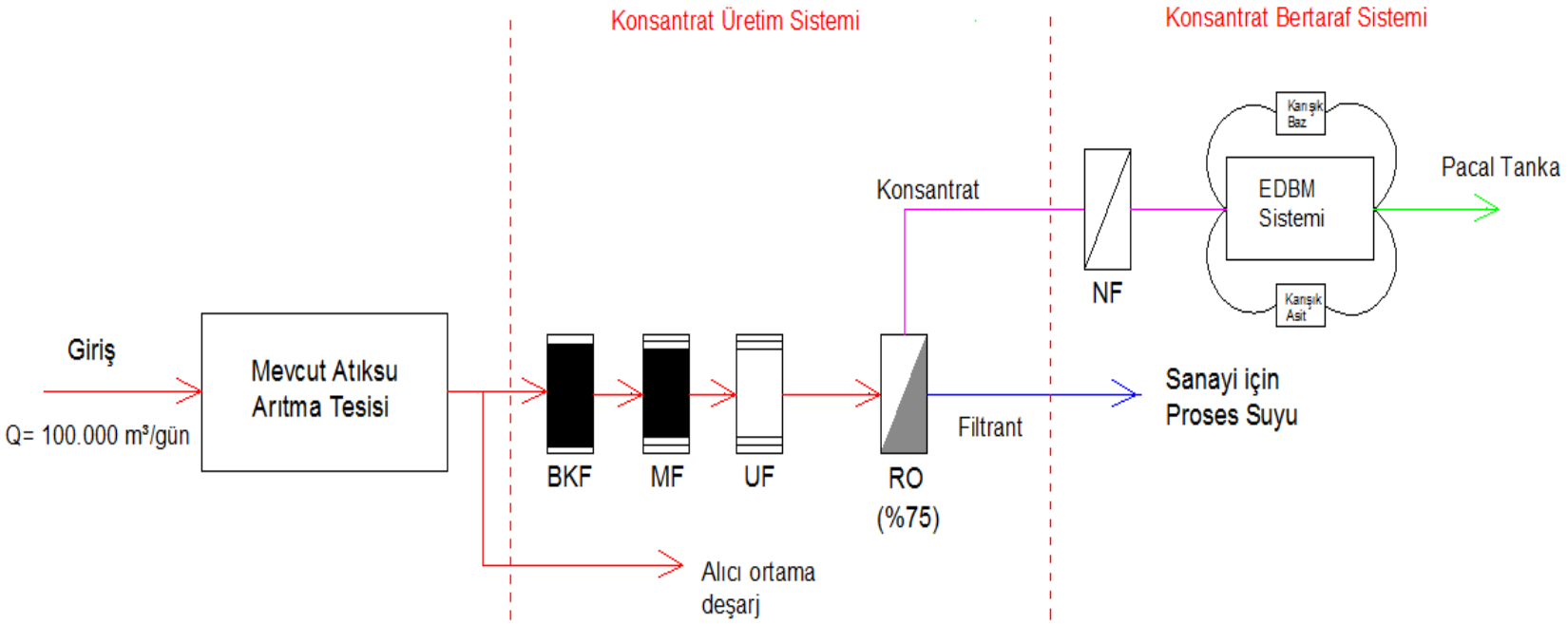
Yapılan çalışmada Pilot İleri Atıksu Arıtma Tesisine (Pilot İAAT) verilen atıksu OSB AAT'nin klor temas tankı çıkışından temin edilmiştir. Çıkış noktasından alınan atıksuların 2013-2014 yılına ait analiz sonuçları Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. OSB AAT çıkış değerleri

Parametreler	**KASIM 2013**	**ARALIK 2013**	**OCAK 2014**	**Ortalama Atıksu Karakterizasyonu**
KOI	105,7	107	102,5	105,1
pH	6,3	6,1	6,4	6,3
AKM	51,2	45,5	49,5	48,7
Yağ-Gres	6,2	6,7	6,5	6,5
T-P	0,8	0,9	1,2	1

5.2.Pilot İleri Atıksu Arıtma Tesisi ve Ekipmanları

Tez kapsamında yapılan saha çalışmalar 5 m^3/sa kapasiteli Pilot İleri Atıksu Arıtma tesisi (İAAT) ile yapılmıştır. Pilot tesis ile yapılan çalışma konsantrat üretimi ve üretilen konsantratın bertarafı (konsantrattan asit ve baz üretimi) çalışmaları olmak üzere 2 kısımdan oluşmaktadır. Basınçlı Kum Filtre (BKF), Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF) ve Ters Osmoz (TO) sistemlerini içeren pilot tesis çalıştırılmış ve konsantrat elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen konsantratın bertarafının araştırılmasına Nanofiltrasyon (NF) ve Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) sistemlerini içeren pilot tesis ile devam edilmiştir. Pilot İAAT akım şeması Şekil 5.3'de ve görseli Şekil 5.4' de verilmiştir.



Şekil 5.3. TO sistemi kaynaklı konsantratın elde edildiği ve bertaraf edildiği pilot tesis akım şeması



Şekil 5.4. Pilot İAAT (yalnız konsantrat üretim sistemi) görseli

5.2.1. Pilot İAAT konsantrat üretim sistemi ekipmanları

Basınçlı Kum Filtresi (BKF)

Yaklaşık olarak 30 – 40 mikrona kadar atıksu içindeki partiküllerin filtrasyonu sağlanmaktadır (Şekil 5.5). Akış kapasitesi 9 m^3/saat ve çalışma basıncı 4-8 bardır.



Şekil 5.5. Basınçlı Kum Filtre

Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon 0,1-10 µm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır (Şekil 5.6). TF 716 model, max. debi 25 m^3/sa tir ve 2 250 cm^2 lik yüzey alanına sahiptir.



Şekil 5.6. Mikrofiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon membranları, 0,01 mikron ve altındaki por çapı ile, kolloid maddelerin filtrasyonunda kullanılır (Şekil 5.7). Mini UF4 model, arıtma debisi 5 m^3/sa'tir. Sistemde 2 adet UF membranı bulunmakta ve membran toplan alanı 100 cm^2' dir.



Şekil 5.7. Ultrafiltrasyon

Ters Osmoz (TO)

İyon düzeyinde atıksuların arıtımını sağlar. %98-99 arasında iyon giderimi sağlamaktadır (Şekil 5.8). TFZ 29000 model ve arıtma kapasitesi 110 m^3/sa' tir. Sistem % 70 verim ile çalışmaktadır. 3 adet TO membran ve membran kılıfı bulunmaktadır.



Şekil 5.8. Ters Osmoz

5.2.2. Pilot İAAT konsantrat bertaraf sistemi ekipmanları

Nanofiltrasyon (NF)

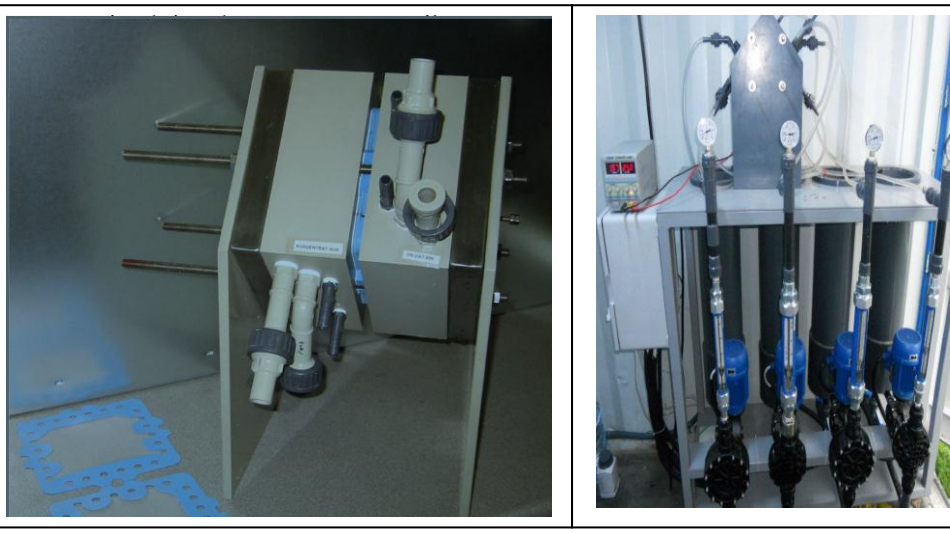
Nanofiltrasyon yaklaşık olarak 0,001 μm por çapına sahiptir. Çalışmada FILMTEC NF-2540 model NF sistemi kullanılmıştır. Sistem kapasitesi 3,5 m^3/gün tür. Sistemde % 98 $MgSO_4$ geçirgenliğine ve etkili alanı 2,6 m^2 olan membranlar bulunmaktadır. 3,6 m^3/sa lik periferik pompa ile sisteme su beslenmektedir. Sistemin çalışma basıncı 8-9 bardır (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Nanofiltrasyon Ünitesi

Elektrodiyaliz bipolar membran sistemi (EDBM)

Pilot çalışma için EDBM FT-ED 100 modülü, elektrodiyalizde kullanılan membran ve spacerlar FUMA-TECH GmbH (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Akışı ölçmek için cam, tüplü ve şamandıralı debimetreler ve akışı sağlamak için SEKO marka mekanik diyaframlı dozaj pompaları özel bir firmadan temin edilmiştir. Ayrıca Hücreye akım sağlamak için MCH 34050 model doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. EDBM sisteminin teknik özellikleri Çizelge 5.2, Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4 ’de ve şekilsel gösterimi Şekil 5.10’ da verilmiştir.



Şekil 5.10. Elektrodiyaliz bipolar membran (EDBM) sistemi

Çizelge 5.2. EDBM sisteminin teknik özellikleri

Ekipman Türü	**Birim**	**Adet**	**Özellikleri**
Sistemin Kapasitesi	L/h/hücre	10 adet	180 L / h (10 adet hücre, 18 L / h)
Sistemin Basıncı	bar	-	0,8 bar
Membranlar			
Membran Boyutu	mm	10 adet	160x160 /adet
Etkili Membran Alanı	cm^2	1 adet	100
Membran Kılıfı	-	20 adet 10 adet	PVC / PET PE / PVDF
Elektrot	-	1 adet	Anot
		1 adet	Katot

Çizelge 5.3. Katyonik, anyonik ve bipolar membranların özellikleri

Membran Tipi	**Adet**	**Kalınlık (mm)**	**Geçirgenlik**	**Elektrik Direnci (ohm.cm^2)**	**Dayanıklılık**	**İyon Değişim Kapasitesi (meq/g)**
KDM (FKB)	11	0,08-0,1	> %98	< 4	Asidik ve Bazik	0,9-1
ADM (FAB)	10	0.1-013	> %96	>1	pH= 0-13	1,3
BPM(FBM)	10	0.2-0.25	>% 98*	< 3	Max. 60℃	-

*OH^- ayrımı 0,5 M Na_2SO_4, 100 mA/cm^2

Çizelge 5.4. Modül tamamlayıcı elemanlar

Ekipman Türü	**Birim**	**Adet**	**Özellikler**
Ayarlı Regülatör	V	2	0-30 , 0-5
Sirkülasyon Pompaları	L/h-bar	1 1 2	-Mek. Diyaf. Doz. Pomp. (220L/H- 7 bar) - Mek. Diyaf. Doz. Pomp. (310L/H- 7 bar) - Mek. Diyaf. Doz. Pomp. (230L/H- 7 bar)
Debi Metre	-	4	Cam Tüp Şamandıra
DC Güç Kaynağı	-	1	0-32 olt ve 0-24 Amper

5.3. Ölçüm ve Analiz Yöntemleri

Çalışma kapsamında; giriş suyu atıksu karakteristiği belirleme, pilot tesis çalıştırılarak tesisin verimi ve NF sistemi ile M^{+2} leri giderme veriminin belirlemesi çalışmaları için analizler yapılmıştır. NF sistemi M^{+2} lerin giderme veriminin ortaya konulması için Na^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, NO^{-}_{3}, SO^{-2}_{4}, Si^{+2}, Cl^{-}, Fe^{+2} ve Ba^{+2} analizleri ilgili standartlar kapsamında akredite laboratuarlara yaptırılmıştır. Tüm çalışmalar kapsamında yapılan analizler ve ilgili standartlar Çizelge 5.5' de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Çalışma kapsamında yapılan atıksu analizleri ve ilgili standartları

Parametre	**Metod**
İletkenlik	SM 2510.B
pH	SM 4500 H+.B
Sıcaklık	SM 2550.B
KOI	SM 5220.C
AKM	SM 2540.B
Na^{+2}	*ISO 11885 ICP
Ca^{+2}	*ISO 11885 ICP
Mg^{+2}	*ISO 11885 ICP
NO^{-}_{3}	*TS 6231
SO^{-2}_{4}	*TS 5095
Si^{+2}	*S.M 4500 SiO_2.C
Cl^{-}	*S.M 4500 Cl^{-}.B
Fe^{+2}	*ISO 11885 ICP
Ba^{+2}	*ISO 11885 ICP
Renk	SM 2120C

*Akredite laboratuarlarda yaptırılan analizler

İletkenlik ve pH parametreleri sistemin performansının ortaya konulabilmesi için ana değişken parametrelerdir. Bu yüzden çalışmada, EDBM sisteminin çalıştırılmasından itibaren belli aralıklarla anlık olarak iletkenlik, pH ve basınç değişimleri ölçülmüştür. pH ve iletkenlik ölçümleri Hach HQ40D protatif pH ve İletkenlik ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın ana okuma modülünün yanında 1 adet CDC401033 kablolu iletkenlik probu ve 1 adet PHC301033 kablolu sıvı dolumlu pH probu bulunmaktadır. İlgili pH ve iletkenlik ölçüm cihazının görseli Şekil 5.11' de verilmiştir. Basınç değişimlerinin takibi ise sistemin üstünde bulunan basınç ölçerler ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.11. pH ve iletkenlik ölçüm cihazı

5.4.Pilot Tesis Çalışmasında Uygulanan Yöntemler

Pilot tesis çalışmalarında, AAT klorlama ünitesi çıkışından dalgıç pompa vasıtasıyla klasik arıtma yöntemleri ile arıtılmış yaklaşık 1 ton su alınarak pilot İAAT' ne verilmiştir. Pilot tesisin çalıştırılmasının ardından sistemdeki tüm ekipmanların verimlerinin ortaya konması amacıyla BKF, MF, UF ve TO sistemlerinin giriş ve çıkışlarından numuneler alınmış ve pH, sıcaklık, iletkenlik, AKM ve KOI analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 5.6' da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Mevcut pilot tesis ekipmanlarının verim analiz sonuçları

Parametreler	**BKF Girişi**	**BKF Çıkışı**	**MF Çıkışı**	**UF Çıkışı**	**TO Konsantratı**
pH	6,3	8,06	8,18	8,24	8,5
Sıcaklık (°C)	22,5	21,4	24,7	21,6	22,4
İletkenlik (µS/cm)	3906	2750	2760	2760	4510
AKM (mg/L)	48,7	16	6	4	4
KOİ (mg/L)	105,1	85	100*	70	106

*Ara depolarda beklemeden dolayı oluşan fark

Konsantratta bulunan bazı anyon ve katyonlar EDBM sisteminin verimli çalışmasını engellemektedir. Elde edilen konsantrat analiz sonuçları ve yapılan literatür çalışmaları sonucunda konsantratın M^{+2} değerlikli iyonlara sahip olduğu ve bu iyonların (özellikle Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2}) EDBM sisteminde basınç yükselmesine ve tıkanmalara neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yine konsantratta bulunan ve asit üretiminde etkili olan anyonların (NO^{-3}, SO^{-4} ve Cl^{-}) farklı asitlerin oluşmasına neden olduğu bilinmektedir.

Elde edilen konsantratın ihtiva ettiği M^{+2} değerlikli metallerin giderilmesi için tek değerlikli anyonları (NaCl, $CaCl_2$) % 20-80 oranında uzaklaştırılırken, çift değerlikli anyonları ($MgSO_4$ gibi) % 90-98 oranında uzaklaştıran Nanofiltrasyon (NF) sistemi (Bkz. Bölüm 4.2) pilot tesise ilave edilmiştir.

TO kaynaklı konsantratın iletkenlik değeri yaklaşık 4000 µS/cm mertebelerinde okunmuştur. Bu değer EDBM sistemine giriş için yeterli bir değer değildir. TO konsantratına sentetik NaCl ilave edilerek iletkenlik değeri 4000 µS/cm den 8000 µS/cm e çıkarılmış ve NF sisteminden geçirilip 200 L NF filtratı elde edilmiştir.

İki farklı zamanda alınan TO' dan kaynaklanan konsantrat, NaCl ilave edilmiş konsantrat (NF sistemine verilen), NF sisteminden kaynaklanan NF çıkış konsantratı ve NF çıkış filtratına ait numunelerin akredite laboratuarlarda analizleri yaptırılmış ve analiz sonuçları Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8' de verilmiştir.

Çizelge 5.7. NF Sisteminden Geçirilen Konsantratın Anyon-Katyon Değerleri (1.Numune)

Parametre	**Birim**	**TO Çıkış (Konsantrat)**	**NaCl ile takviye edilmiş (8000 µS/cm)**	**NF Sistemi Çıkış (Filtrat)**	**NF Sistemi Çıkış (Konsantrat)**
pH		8,85	-	8,22	8,34
İletkenlik	µS/cm	4100	8000	7300	20940
Na^{+2}	mg/L	686	1481	1152	2863
Ca^{+2}	mg/L	60	55,4	22	231
Mg^{+2}	mg/L	38,7	52,8	20,4	223
NO^{-}_{3}	mg/L	38,5	44,6	44	48
SO^{-2}_{4}	mg/L	593	572,5	34	3400
Si^{+2}	mg/L	22,7	25,04	16	72,5
Cl^{-}	mg/L	689	3765,8	3751	3844
Renk	Pt-Co	-	-	16,9	-

Çizelge 5.8. NF Sisteminden Geçirilen Konsantratın Anyon-Katyon Değerleri (2.Numune)

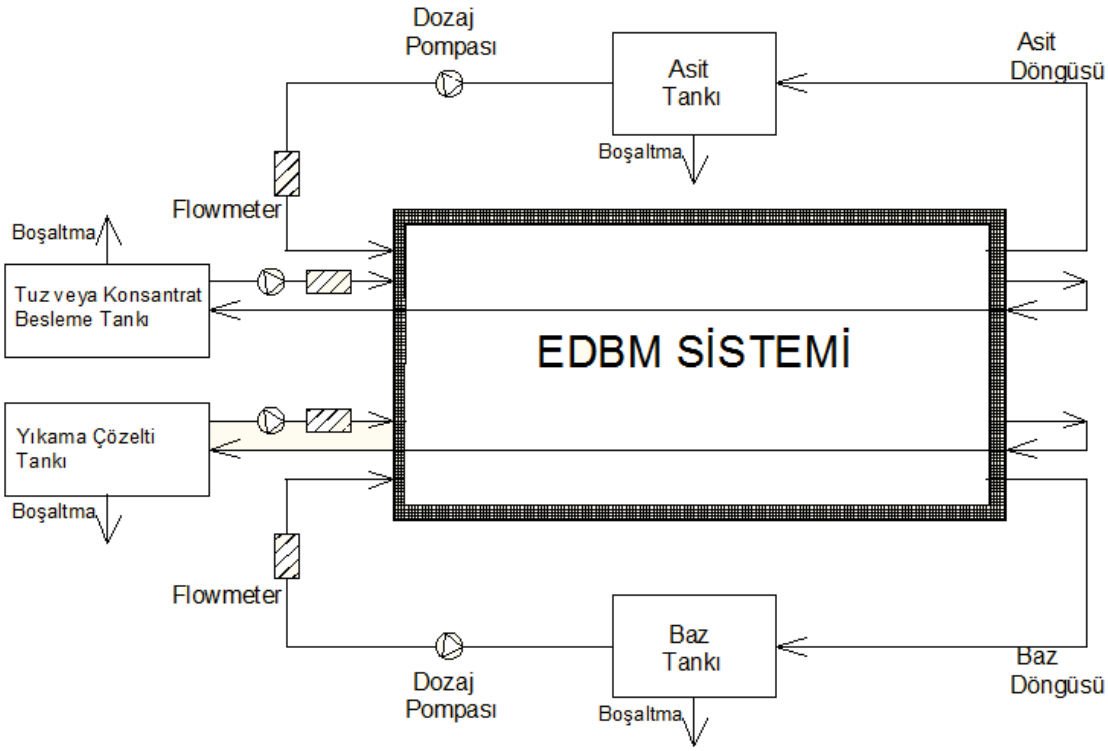
Parametre	**TO Çıkış Konsantrat**	**NF Çıkış Filtrat**	**NF Çıkış Konsantrat**
Na^{+2}	1445	1270	3680
Ca^{+2}	44,5	18,8	147
Mg^{+2}	36,8	20,8	201
NO^{-}_{3}	28,4	30,8	39,4
SO^{-2}_{4}	834	29,4	3998
Si^{+2}	7,21	8,0	23,6
Cl^{-}	2179	2104	2619
Fe^{+2}	0,84	0,04	4,5
Ba^{+2}	<0,1	<0,1	<0,1

Pilot tesis ile konsantrat üretiminin ve sistem veriminin ortaya konulmasının ardından konsantrattan NF ve EDBM sistemi ile asit ve baz üretimine geçilmiştir.

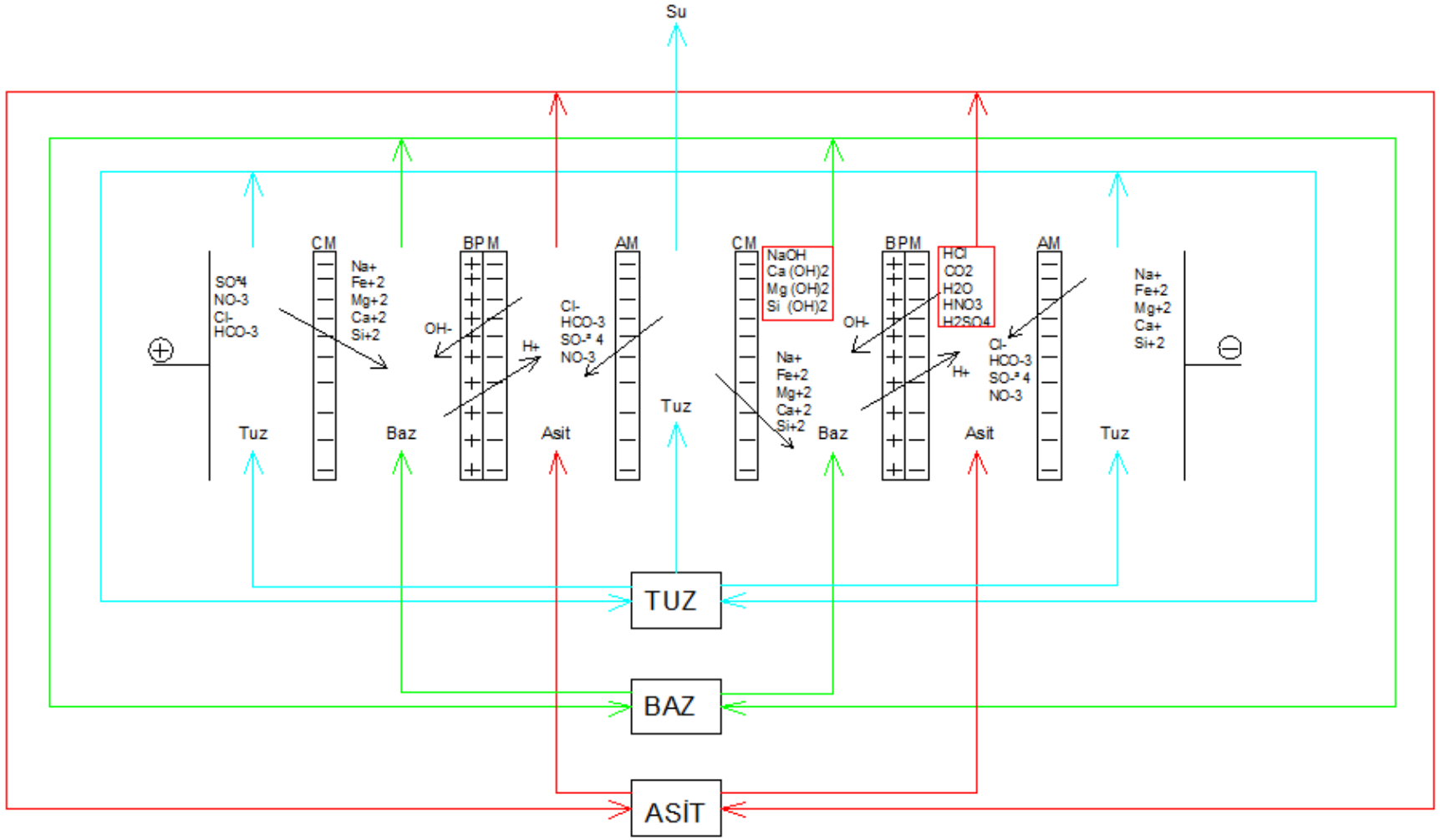
EDBM sistemi; ADM, KDM ve BPM'lardan oluşmaktadır. ADM' ları yüksek tuzluluğa sahip (>7000 µS/cm) konsantrat çözeltisi içindeki X^- (SO_4^{-2}, NO^-_3, Cl^-, HCO_3^-, OH^-...) iyonlarını artı yüklü elektrotların çekim gücü etkisi ile tuzun olduğu bölgeden asidin oluştuğu bölgeye geçirmektedir. KDM' ları ise yine yüksek tuzluluğa sahip çözelti içindeki M^+ (Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2}, $Si^{+2,}$ H^+....) iyonlarını eksi yüklü elektrotların çekim gücü etkisi ile tuzun olduğu bölgeden bazın oluştuğu bölgeye geçirmektedir. Polimerik matriks malzeme yapısına sahip, anyonik ve katyonik iki iyon değiştirici membranın bir arada olduğu bipolar membranlarda ise sudaki OH^- ve H^+ iyonlarını ayırarak asit bölgesine H^+ iyonlarını, baz bölgesine ise OH^- iyonlarını göndererek her iki bölgede de asit - baz oluşumu gerçekleşmektedir.

Çalışmada her biri 100 cm^2 yüzey alana sahip 10 adet anyon değişim, 11 adet katyon değişim ve 10 adet bipolar olmak üzere toplam 31 adet membran kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan EDBM sistemi içine membranlar sırasıyla KDM+BPM+ADM olacak şeklide dizilmiştir. Şekil 5.13 de çalışmada kullanılan membran dizilimi ve EDBM sistemi asit baz giriş çıkış akımları gösterilmiştir.

Sistemde asit, baz, tuz ve elektrot solüsyon tankı olmak üzere dört adet çözelti tankı ve bunların her birini hücreye beslemek için dörder adet pompa ve dörder adet debimetre kullanılmıştır. Sisteme gerekli enerjiyi sağlayabilmek için DC güç kaynağı kullanılmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. EDBM sisteminin çalışma döngüsü



Şekil 5.13. Çalışmada kullanılan membran dizilimi ve EDBM sistemi asit baz giriş çıkış akımları

5.5.EDBM Sistemi İşletme Şartlarının Belirlenmesi

EDBM sistemi ile konsantratın bertarafı ve asit ve baz üretimi çalışmalarında EDBM sistemi kesikli döngülü şekilde çalıştırılmıştır. EDBM sisteminde döngü debisi olarak 180 L/saat, sisteme verilecek enerji 25 V ve çalışma basıncı ise 0,8-2,5 bar aralığında olacak şekilde bir çalışma yöntemi belirlenmiştir. Ayrıca EDBM sistemi ile yapılan çalışmalarda döngülerin başında, besleme suyunun ortalama iletkenliği 6000-7400 µS/cm aralığında tutulmaya çalışılmıştır. Deneyler ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, bipolar membranlı üç bölmeli elektrodiyaliz hücresinde sürekli akış modunda 6 döngü yapılmıştır (Şekil 5.12). Her bir döngü için EDBM sistemi sırasıyla 66 dk, 48 dk, 66 dk, 80 dk. 70 dk. ve 90 dk çalıştırılmıştır.

Deneylerde değişken olarak iletkenlik, pH, basınç ve akım değerleri göz önüne alınmıştır. Tüm EDBM sistemi ile yapılan pilot tesis çalışmalarında oluşan asit, baz, tuz ve Na_2SO_4' ın belirli zaman aralıklarında (5 ila 10 dk arasında) anlık olarak iletkenlik ve pH değerleri ölçülmüştür. Basınç değişimleri ise sistem üstünde bulunan basınç ölçer ile anlık ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ayrıca aynı zaman dilimlerinde doğru akım kaynağının üstünden akım değişimleri de okunup kaydedilmiştir.

5.6.Asit ve Baz Derişim Hesabı Yöntemi

EDBM sisteminin çalıştırılması ve TO kaynaklı konsantrattan asit ve bazın elde edilmesinin ardından elde edilen asit ve bazın yüzde derişim değerleri aşağıdaki yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

Asit % Derişiminin Belirlenmesi

EDBM sisteminin çalıştırılmış ve 6 adet döngünün ardından elde edilen ürünlerinden biri olan asit (HCl) in yüzde derişiminin belirlenmesi için aşağıdaki prosedür izlenmiştir.

Ürün asit (HCl)’ den 10 ml alındı ve 20 ml’ lik bir erlenmayerin içine konuldu. Erlenmayerin içine % 1’ lik fenolftalein (pH< 8, renksiz ve pH>10 ise renkli) çözeltisinden 3 damla ilave edildi. Daha sonra titrasyon işlemine başlandı. 0,1 N NaOH çözeltisinden damla damla eklenerek erlenmayerin içindeki çözeltinin renginin pembe oluncaya kadar titrasyona devam edildi. Sarf edilen NaOH miktarı kaydedildi.

Elde edilen sarfiyat miktarı ile normalite hesabı (5.1) denkleminde yerine konarak EDBM asidinin Normalitesi (N) ve elde edilen N değeri ile yüzde derişim formülü (5.2) kullanılarak 1 L ürün çözeltinin içinde bulunan asit miktarı mg cinsinden bulundu ve daha sonra % hesabı yapıldı (Anonim 2012 c).

$$N_1 \,.\, V_1 = N_2 \,.\, V_2 \qquad (5.1)$$

$$\frac{N1.V1.50000}{V2} \qquad (5.2)$$

N_1: EDBM ürün asit Normalitesi (N)

N_2: NaOH Normalitesi (N)

V_1: EDBM ürün asit miktarı (mL)

V_2: NaOH miktarı (mL)

Baz % Derişiminin Belirlenmesi

EDBM sisteminin çalıştırılmış ve 6 adet döngünün ardından elde edilen ürünlerinden biri olan baz (NaOH)’ ın yüzde derişiminin belirlenmesi için aşağıdaki prosedür izlenmiştir.

Ürün baz (NaOH)’ dan 10 ml alındı ve 20 ml lik bir erlenmayerin içine konuldu. Erlenmayerin içine % 0,05' lik Metil Oranj Çözeltisinden (pH < 3,1 kırmızı ve pH> 4,3 sarı) 3 damla ilave edildi. Daha sonra titrasyon işlemine başlandı. 0,1 N HCl çözeltisinden damla damla eklenerek erlenmayerin içindeki çözeltinin renginin berrak oluncaya kadar titrasyona devam edildi. Sarf edilen HCl miktarı kaydedildi.

Elde edilen sarfiyat miktarı ile normalite hesabı (5.3) denkleminde yerine konarak EDBM bazının Normalitesi (N) ve elde edilen N değeri ile yüzde derişim formülü (5.4) kullanılarak 1 L ürün çözeltinin içinde bulunan asit miktarı mg cinsinden bulundu ve daha sonra % hesabı yapıldı (Anonim 2012d).

$$N_1 * V_1 = N_2 * V_2 \qquad (5.3)$$

$$\frac{N_1 * V_1 * 50000}{V2} \qquad (5.4)$$

N_1: EDBM ürün bazın Normalitesi (N)

N_2: HCl Normalitesi (N)

V_1: EDBM ürün bazın miktarı (mL)

V_2: HCl miktarı (mL)

6. BULGULAR

6.1.EDBM Sistemi ile Konsantrat Bertarafı Çalışmaları ve Analiz Sonuçları

TO kaynaklı konsantrattan EDBM sistemi ile asit ve baz üretim çalışması kapsamında 6 döngüyü temsil eden 6 deneme çalışması yapılmıştır. İlk denemeden sonraki tüm çalışmalarda asit ve baz tanklarında bir önceki çalışmada elde edilen asit ve bazın üstünden döngülere devam edilmiştir. Asit ve baz tankları hiçbir zaman boşaltılmamıştır. Analiz sonuçlarında konsantrat olarak belirtilen değerler NF sistemi filtrat çıkış değerleridir. Farklı günlerde yapılan saha çalışmalarının ardından her çalışmanın sonunda konsantratın, asidin ve bazın; zaman- pH değişimi, zaman-iletkenlik değişimi, zaman-basınç değişimi, zaman-iletkenlik-amper değişimi grafikleri elde edilmiştir. Çalışma sonuçları aşağıda çizelgeler ve grafikler halinde verilmiştir.

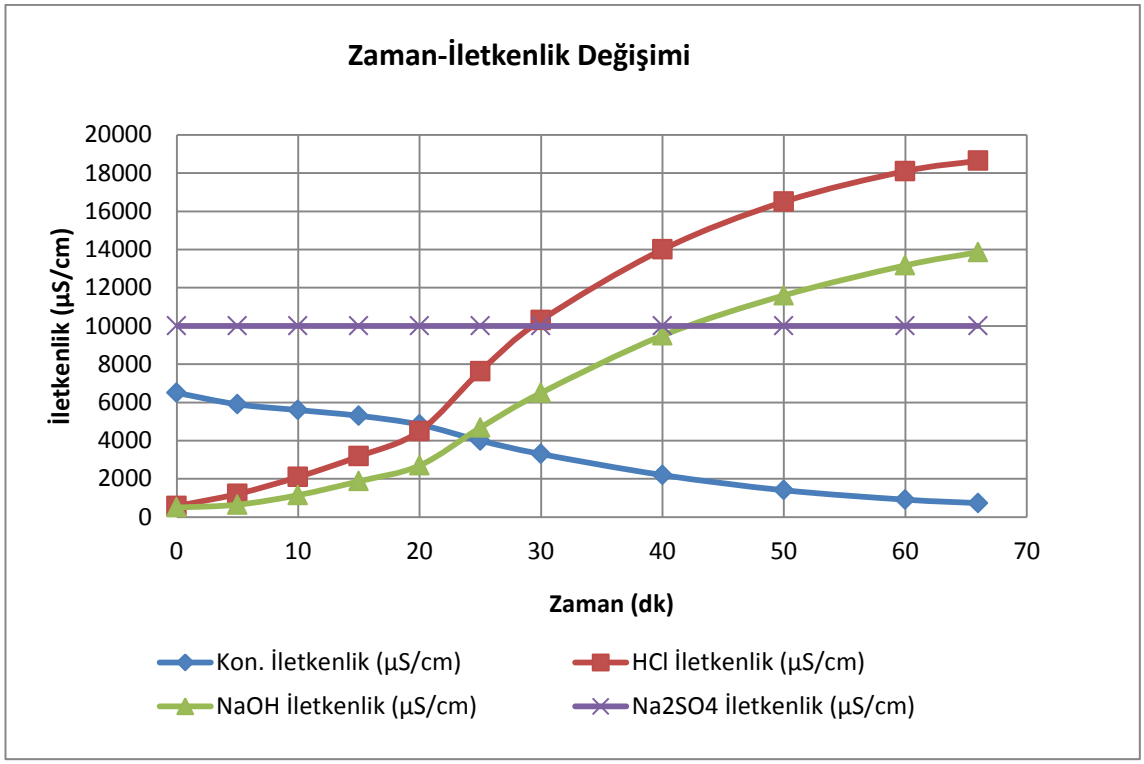
6.1.1. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 1 analiz sonuçları

1. denemede NF sisteminden geçirilen konsantrattan EDBM sistemiyle 66 dk boyunca asit-baz üretimi yapılmış ve konsantratın, asidin ve bazın; iletkenlik, pH ve basınç artış değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. 1. denemede bulunan sonuçlar Çizelge 6.1' de ve bu sonuçlara bağlı çizilen grafikler sırasıyla Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de verilmiştir

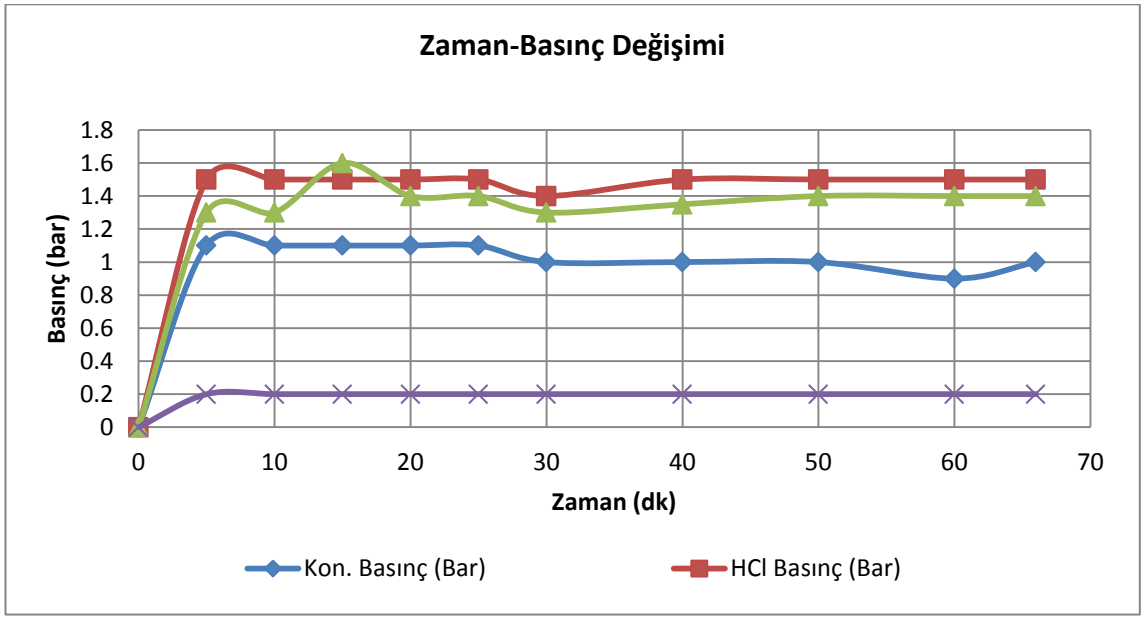
Çizelge 6.1. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (1. deneme)

Zaman	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper**
(dk)	EC (µS/cm)	pH	Basınç (Bar)	EC (µS/cm)	pH	Basınç (Bar)	EC (µS/cm)	pH	Basınç (Bar)	EC (µS/cm)	pH	Basınç (Bar)	**(A)**
0	6500	8,3	0	577	3,1	0	500	10	0	10000	7,7	0	0
5	5900	7,9	1,1	1212	2,8	1,5	650	10,3	1,3	10000	7,7	0,2	0,24
10	5600	7,7	1,1	2100	2,5	1,5	1150	11,5	1,3	10000	7,7	0,2	0,28
15	5300	7,4	1,1	3180	2,4	1,5	1874	11,9	1,6	10000	7,7	0,2	0,35
20	4840	7,6	1,1	4500	2,2	1,5	2700	11,9	1,4	10000	7,7	0,2	0,75
25	4000	7,6	1,1	7630	2	1,5	4680	12,2	1,4	10000	7,7	0,2	0,84
30	3300	7,6	1	10300	<2	1,4	6500	12,3	1,3	10000	7,7	0,2	0,87
40	2200	7,7	1	14000	<2	1,5	9500	12,3	1,35	10000	7,7	0,2	0,77
50	1405	7,6	1	16500	<2	1,5	11600	12,4	1,4	10000	7,7	0,2	0,51
60	913	7,6	0,9	18100	<2	1,5	13170	12,4	1,4	10000	7,7	0,2	0,34
66	732	7,3	1	18640	<2	1,5	13860	12,5	1,4	10000	7,7	0,2	0,3

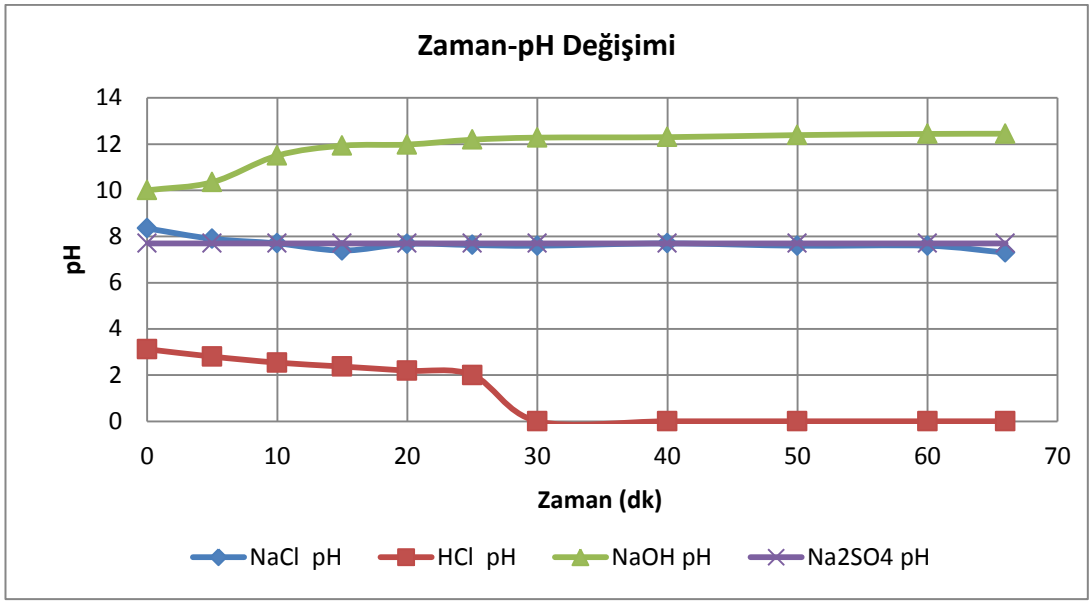
*Sisteme verilen enerji 25 V, döngü debisi 180L/sa



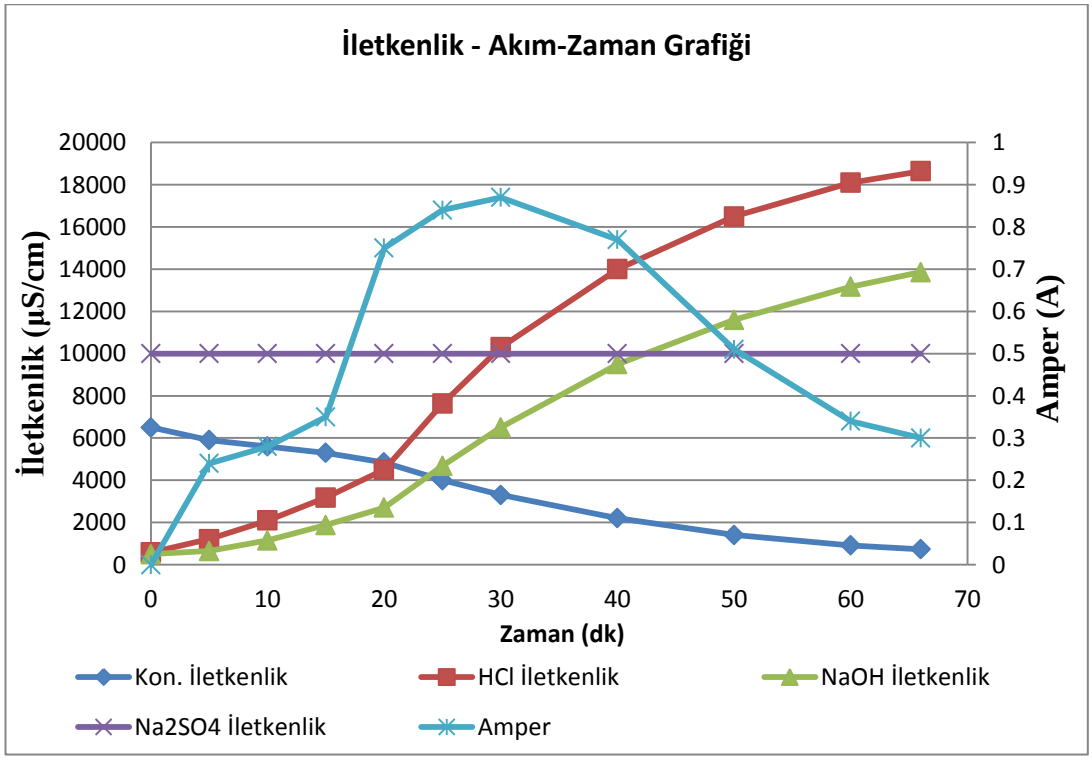
Şekil 6.1. 0-66 dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 iletkenlik değişimi



Şekil 6.2. 0-66 dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 basınç değişimi



Şekil 6.3. 0-66 dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 pH değişimi



Şekil 6.4. 0-66 dakikaları arasında iletkenlik ve amper değişimi

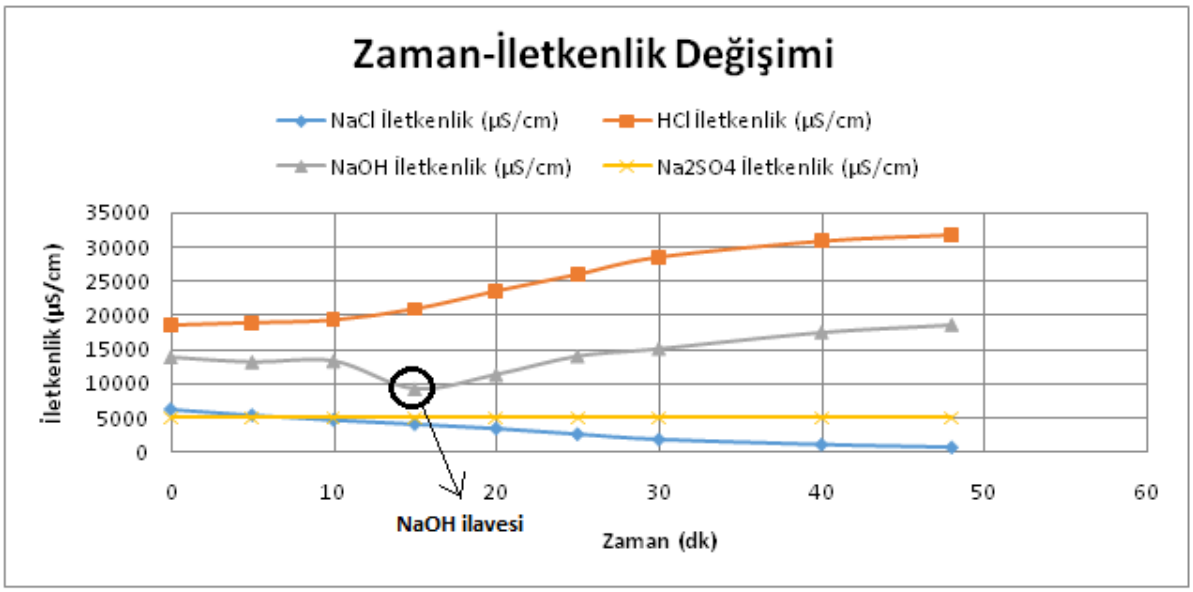
6.1.2. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 2 analiz sonuçları

2.denemede NF sisteminden geçirilen konsantrattan EDBM sistemiyle 48 dk boyunca asit-baz üretimi yapılmış ve konsantratın, asidin ve bazın; iletkenlik, pH ve basınç artış değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. 2. denemede bulunan sonuçlar Çizelge 6.2' de ve bu sonuçlara bağlı çizilen grafikler sırasıyla Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmiştir.

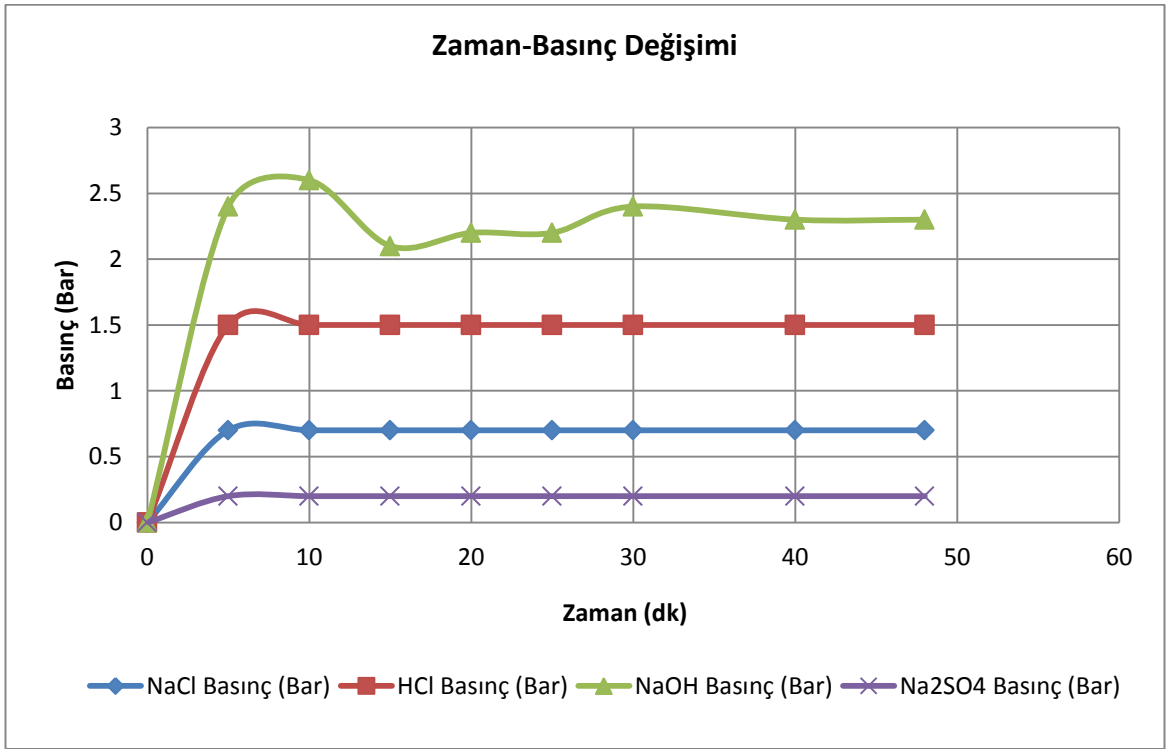
Çizelge 6.2. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (2. deneme)

Zaman dk	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper** A
	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	
0	6300	8,6	0,7	18640	2	0	13860	12,4	0	5000	7,7	0	0
5	5450	8,6	0,7	19000	2	1,5	13150	12,2	2,4	5000	7,7	0,2	0,8
10	4750	8,3	0,7	19400	2	1,5	13300	12,3	**>2,5**	5000	7,7	0,2	0,9
15	4140	8,3	0,7	21000	2	1,5	**9200****	12,1	2,1	5000	7,7	0,2	1,1
20	3500	8,3	0,7	23600	2	1,5	11300	12,1	2,2	5000	7,7	0,2	1,07
25	2680	8,4	0,7	26000	2	1,5	14000	12,2	2,2	5000	7,7	0,2	1
30	1900	7,4	0,7	28500	2	1,5	15100	12,2	2,4	5000	7,7	0,2	0,85
40	1140	7,3	0,7	30800	2	1,5	17500	12,2	2,3	5000	7,7	0,2	0,77
48	740	7,1	0,7	31700	2	1,5	18600	12,3	2,3	5000	7,7	0,2	0,45

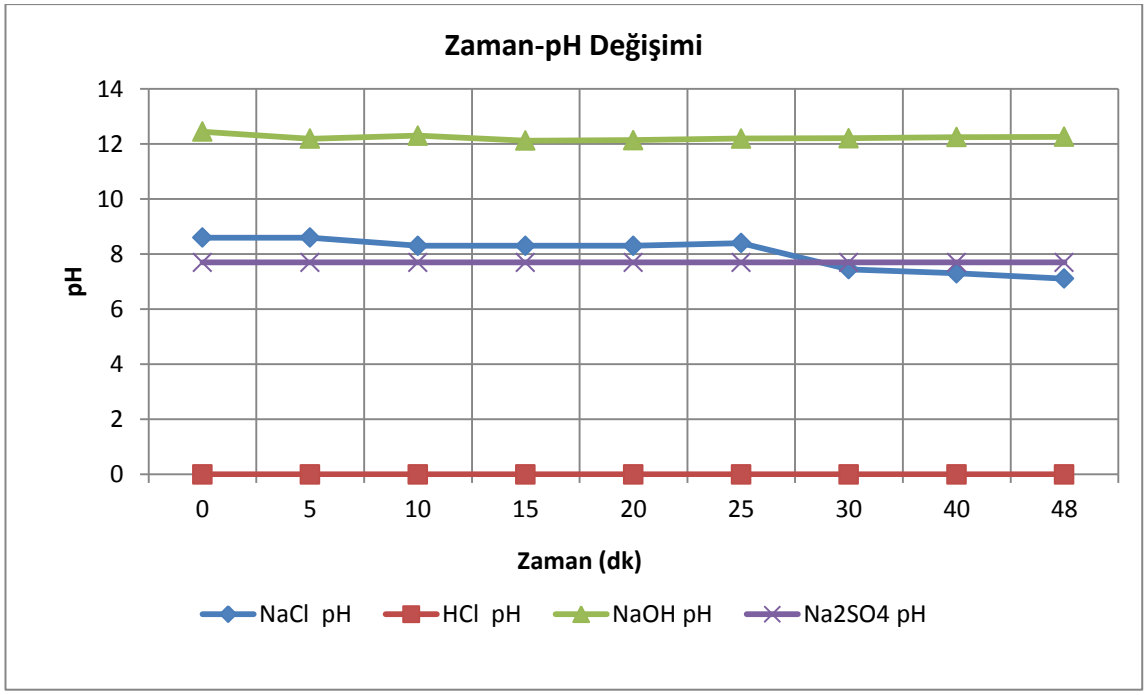
*Sisteme verilen enerji 25 V, döngü debisi 180L/h, ** NaOH ilavesi yapılmıştır.



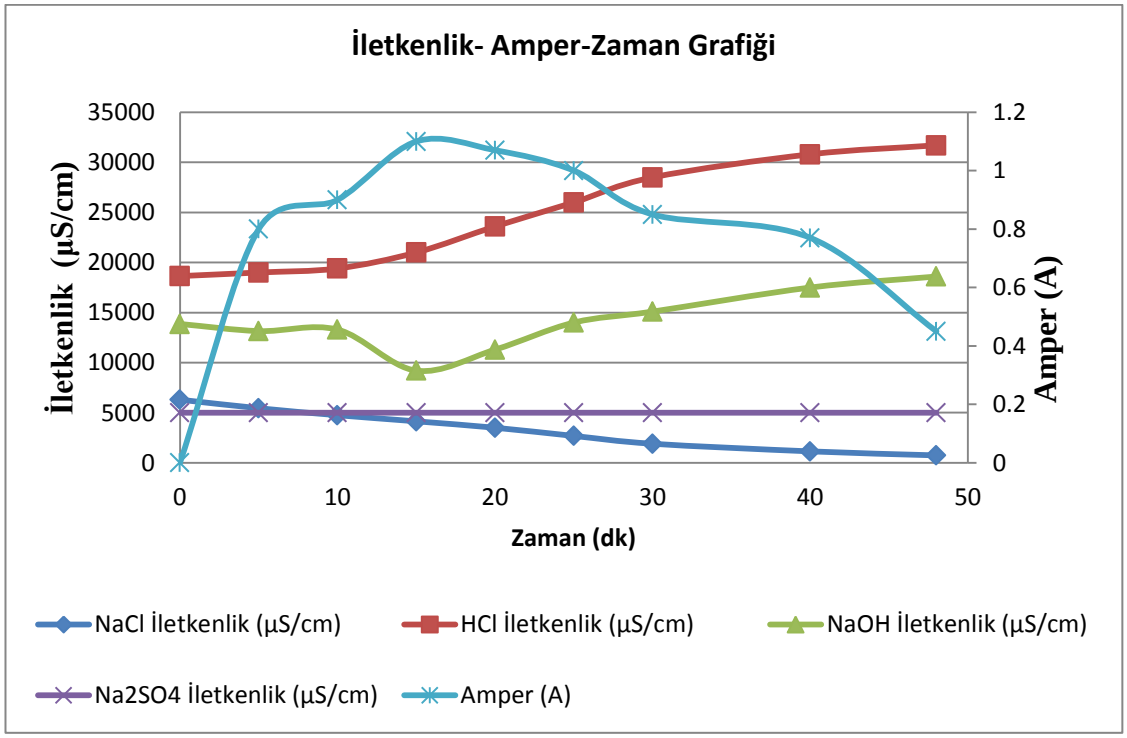
Şekil 6.5. 0-48 dakikaları arasında iletkenlik değişimi



Şekil 6.6. 0-48 dakikaları arasında basınç değişimi



Şekil 6.7. 0-48 dakikaları arasında pH değişimi



Şekil 6.8. 0-48 dakikaları arasında iletkenlik amper değişimi

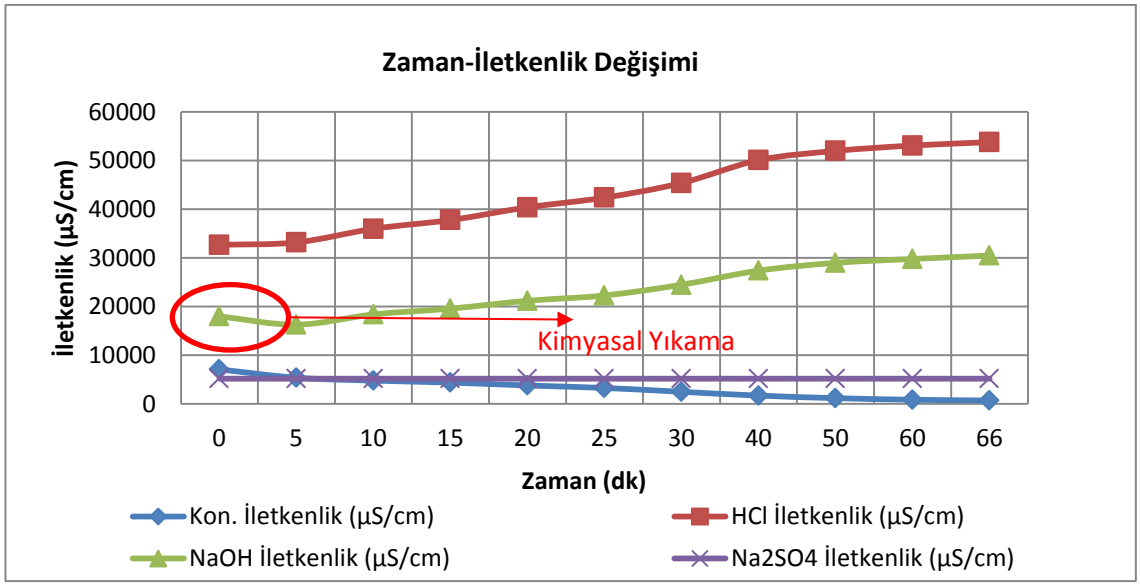
6.1.3. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 3 analiz sonuçları

3.denemede NF sisteminden geçirilen konsantrattan EDBM sistemiyle 66 dk boyunca asit-baz üretimi yapılmış ve konsantratın, asidin ve bazın; iletkenlik, pH ve basınç artış değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. 3. denemede bulunan sonuçlar Çizelge 6.3' da ve bu sonuçlara bağlı çizilen grafikler sırasıyla Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verilmiştir.

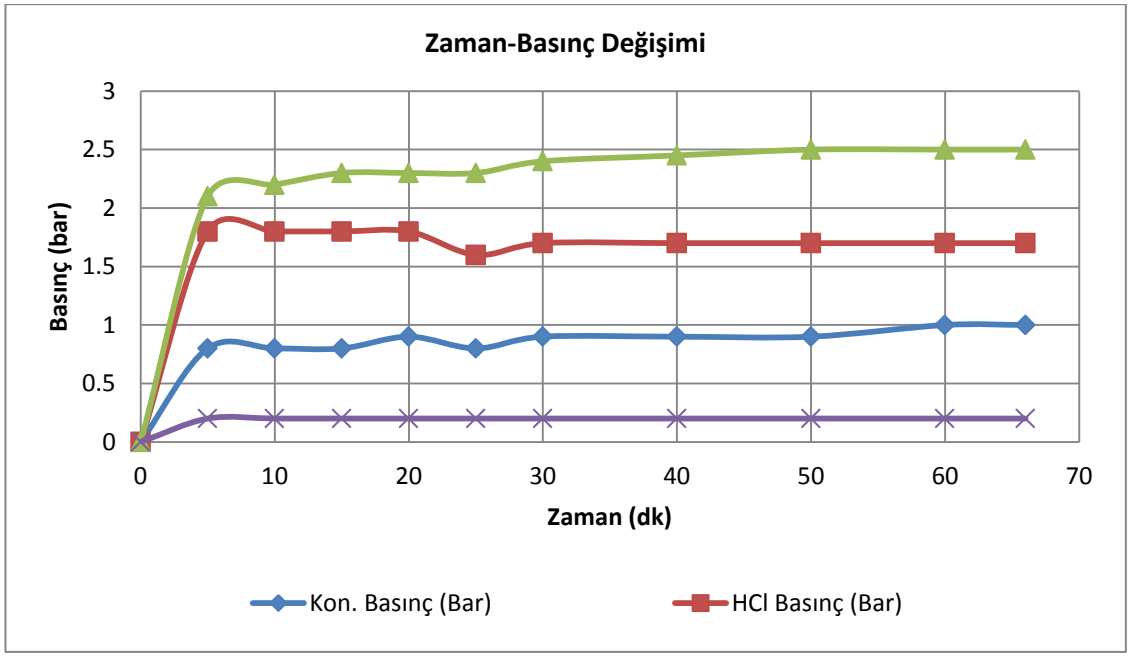
Çizelge 6.3. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (3. deneme)

Zaman dk	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper (A)**
	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	
0	7100	8,5	0	32700	2	0	**18000***	12,5	0	5200	8,7	0	0
5	5400	7,4	0,8	33200	2	1,8	**16300***	12,4	2,1	5200	8,7	0,2	1,2
10	4800	7,1	0,8	36000	2	1,8	18400	12,4	2,2	5200	8,7	0,2	1,27
15	4400	7,1	0,8	37800	2	1,8	19600	12,5	2,3	5200	8,7	0,2	1,24
20	3800	7,2	0,9	40400	2	1,8	21200	12,	2,3	5200	8,7	0,2	1,20
25	3300	7,2	0,8	42400	2	1,6	22300	12,5	2,3	5200	8,7	0,2	1,09
30	2500	7,2	0,9	45400	2	1,7	24500	12,5	2,4	5200	8,7	0,2	0,94
40	1723	7,1	0,9	50100	2	1,7	27400	12,5	2,45	5200	8,7	0,2	0,69
50	1200	7,1	0,9	52000	2	1,7	29000	12,5	2,5	5200	8,7	0,2	0,54
60	870	7,1	1	53100	2	1,7	29800	12,6	2,5	5200	8,7	0,2	0,43
66	720	7,1	1	53800	2	1,7	30500	12,6	2,5	5200	8,7	0,2	0,37

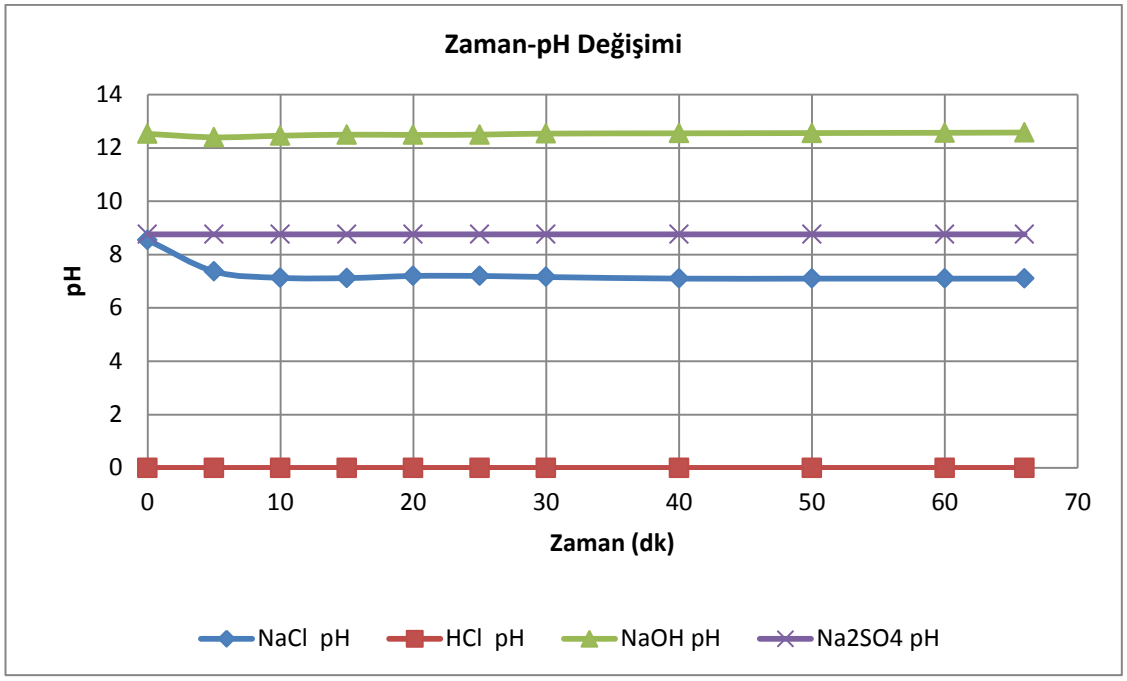
**Sisteme verilen enerji 25 V, döngü debisi 180L/h, *NaOH tankında iletkenlik düşüşü



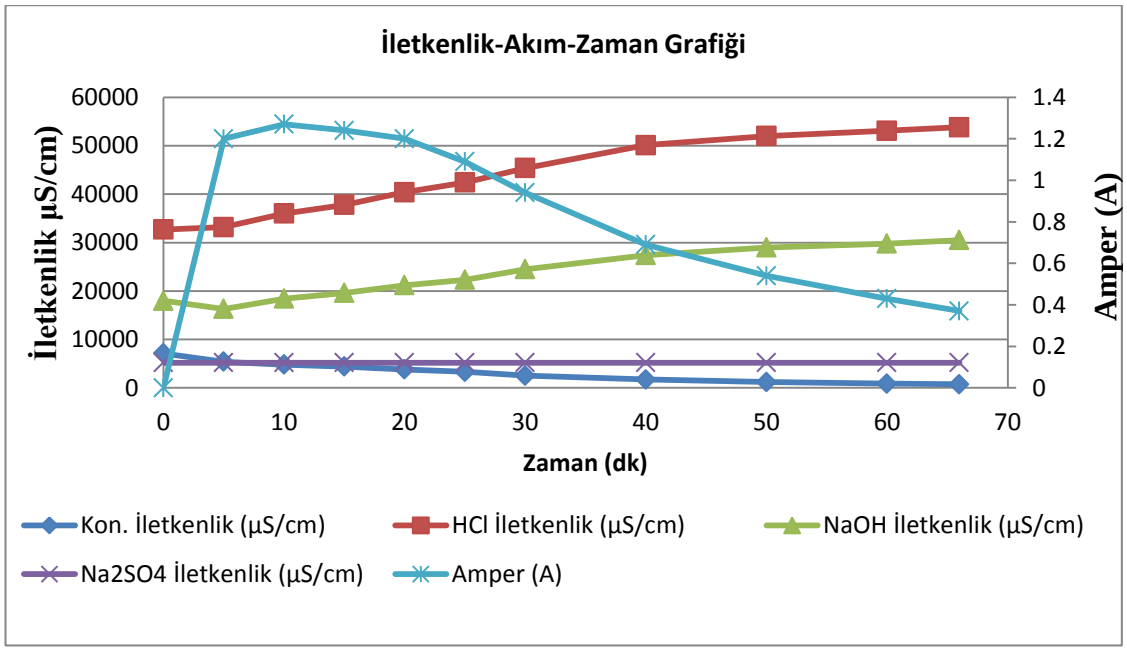
Şekil 6.9. 0-66 dakikaları arasında iletkenlik değişimi



Şekil 6.10. 0-66 dakikaları arasında basınç değişimi



Şekil 6.11. 0-66 dakikaları arasında pH değişimi



Şekil 6.12. 0-66 dakikaları arasında iletkenlik- amper değişimi

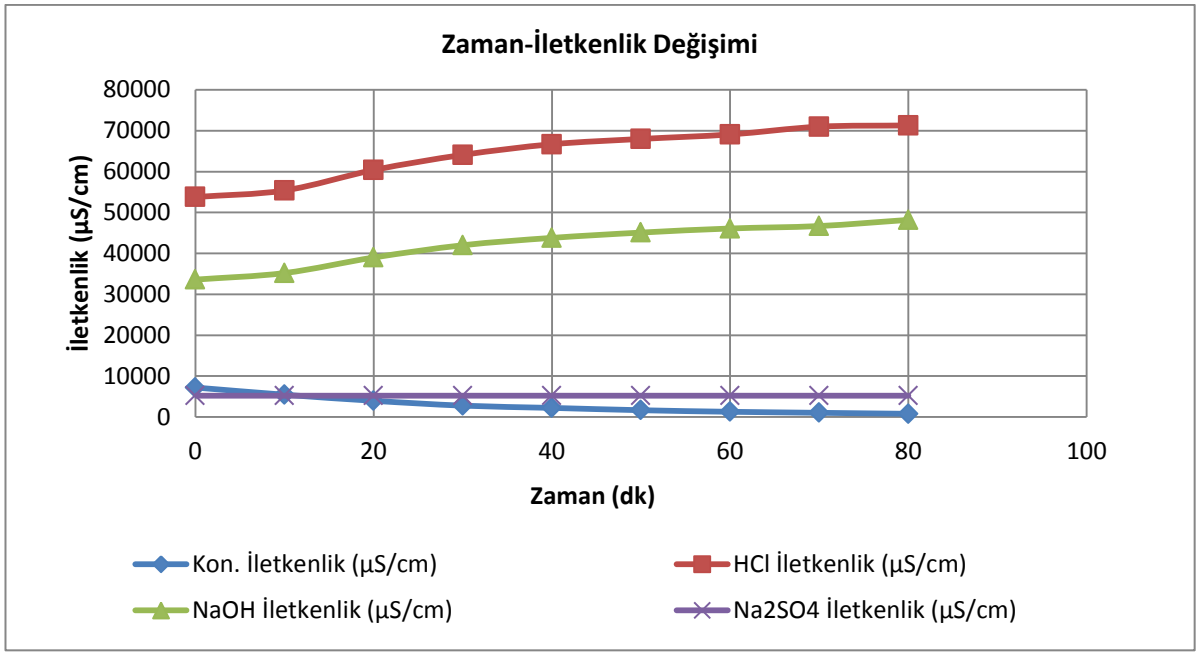
6.1.4. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 4 analiz sonuçları

4. denemede NF sisteminden geçirilen konsantrattan EDBM sistemiyle 80 dk boyunca asit-baz üretimi yapılmış ve konsantratın, asidin ve bazın; iletkenlik, pH ve basınç artış değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. 4. denemede bulunan sonuçlar Çizelge 6.4' de ve bu sonuçlara bağlı çizilen grafikler sırasıyla Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16' da verilmiştir.

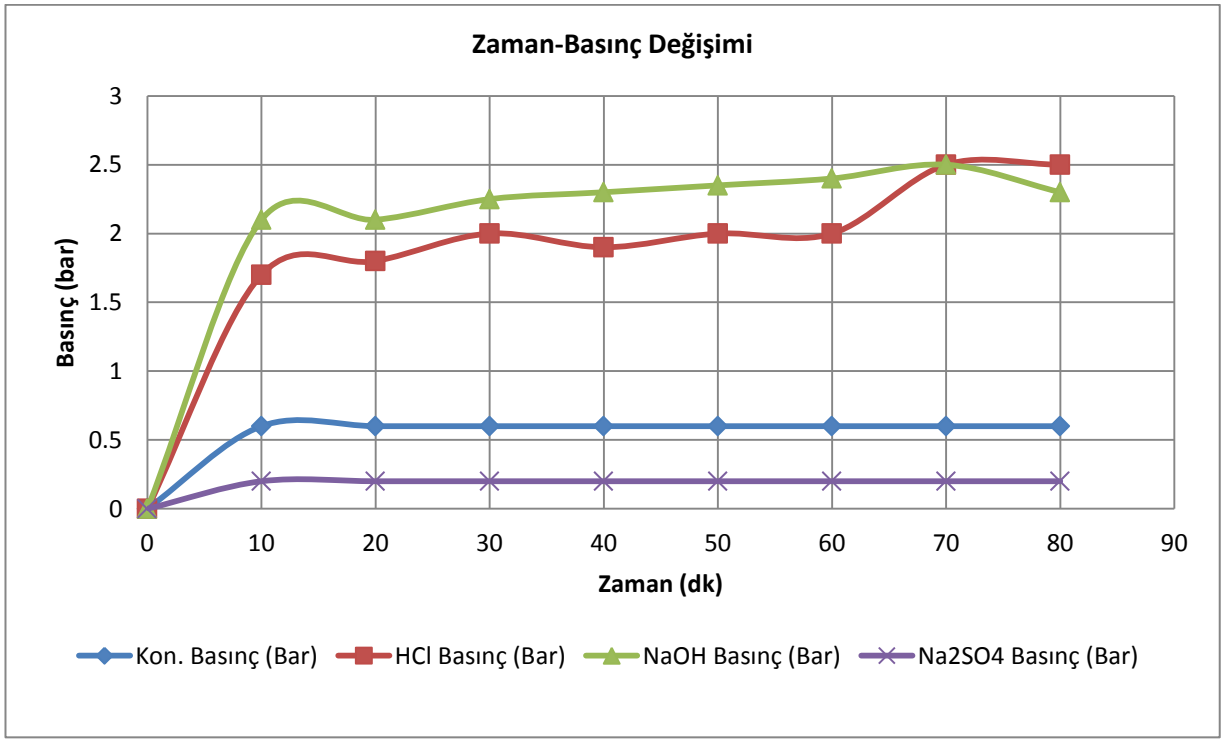
Çizelge 6.4. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (4. deneme)

Zaman (dk)	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper (A)**
	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	
0	7200	7,1	0	53800	2	0	33600	12,6	0	5200	8,8	0	0
10	5440	7,1	0,6	55400	2	1,7	35200	12,5	2,1	5200	8,8	0,2	1,22
20	3950	7,1	0,6	60400	2	1,8	39000	12,6	2,1	5200	8,8	0,2	1,1
30	2770	7,1	0,6	64100	2	2	42000	12,6	2,25	5200	8,8	0,2	0,82
40	2220	7,1	0,6	66700	2	1,9	43800	12,6	2,3	5200	8,8	0,2	0,7
50	1650	6,8	0,6	68000	2	2	45100	12,6	2,35	5200	8,8	0,2	0,51
60	1270	6,7	0,6	69100	2	2	46100	12,6	2,4	5200	8,8	0,2	0,43
70	1020	6,5	0,6	71000	2	2,5	46700	12,6	2,5	5200	8,8	0,2	0,38
80	775	6,4	0,6	71300	2	2,5	48200	12,6	2,3	5200	8,8	0,2	0,35

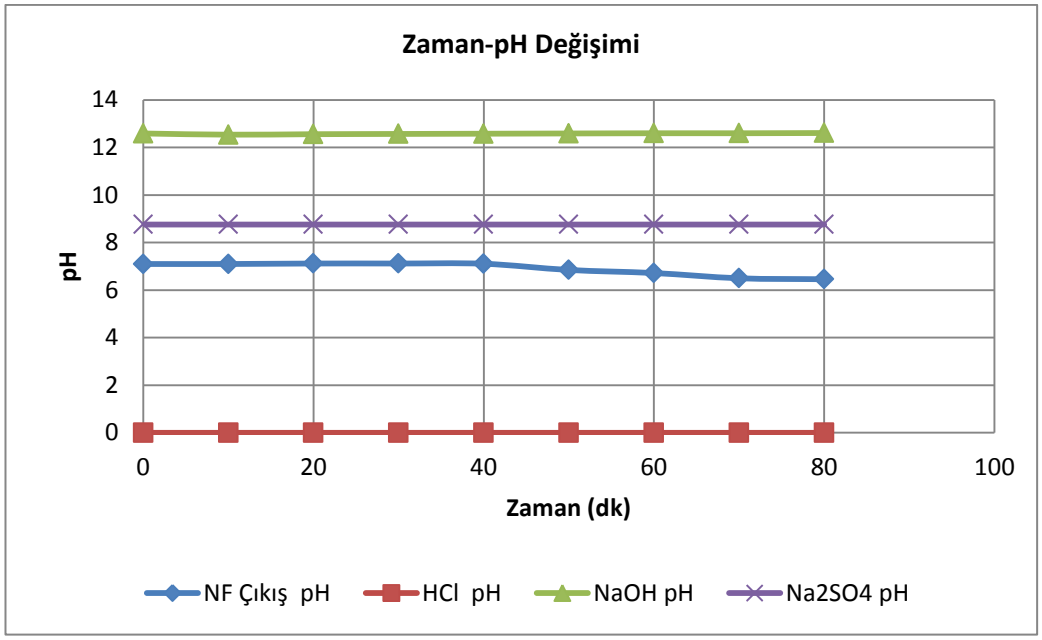
*Sisteme verilen enerji 25 V, döngü debisi 180L/sa



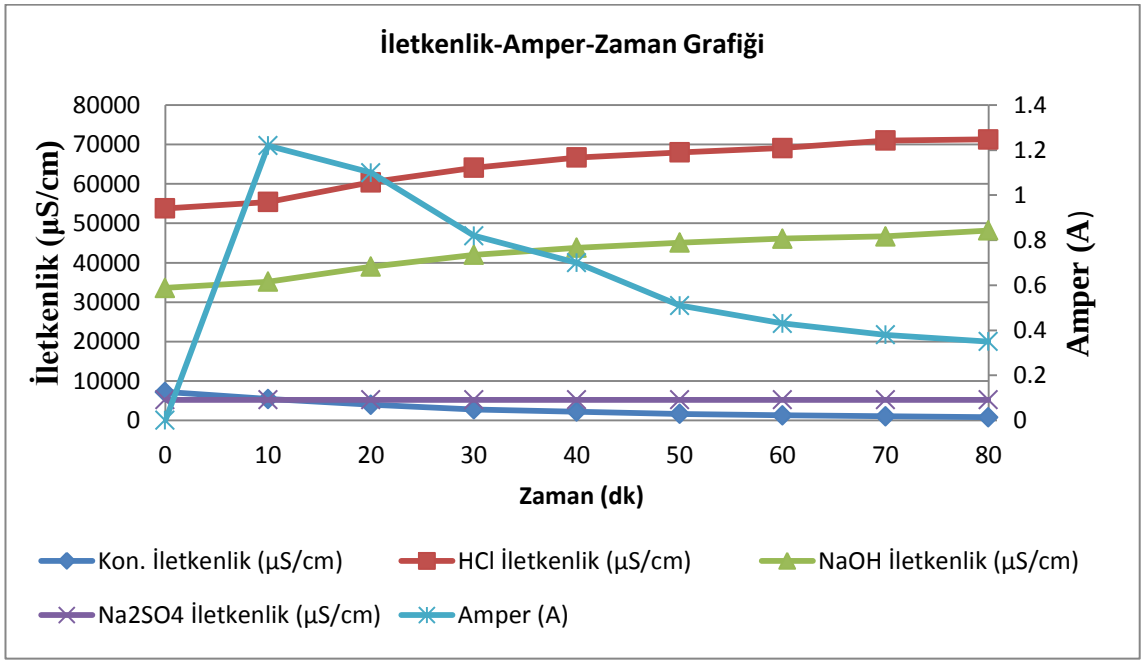
Şekil 6.13. 0-80 dakikaları arasında iletkenlik değişimi



Şekil 6.14. 0-80 dakikaları arasında basınç değişimi



Şekil 6.15. 0-80 dakikaları arasında pH değişimi



Şekil 6.16. 0-80 dakikaları arasında iletkenlik ve amper değişimi

6.1.5. EDBM sistemi asit- baz üretimi deneme 5 ve 6 analiz sonuçları

5.denemede NF sisteminden geçirilen konsantrattan EDBM sistemiyle 80 dk boyunca asit-baz üretimi yapılmıştır. Ardından konsantrat iletkenlik değeri 747 µS/cm, asit iletkenliği 79400 µS/cm ve baz iletkenliği 47800 µS/cm mertebelerine ulaşınca konsantrat boşaltılmış yerine iletkenlik değeri 7400 µS/cm olan yeni konsantrat konularak 6. denemeye başlanmıştır. EDBM sistemi çalıştırılmış ve maksimum asit ve baz iletkenlik değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Asit iletkenlik değerinin 60. dk itibariyle düşmeye başlamasının ardından 90. dk da sistem durdurulmuştur. Bu iki deneme 5. dk' lık yeni konsantrat ilavesi işlemi ile birlikte toplamda 165 dk sürmüştür.

Konsantratın, asidin, bazın ve $NaSO_4$' ın; iletkenlik, pH ve basınç artış değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. 5. ve 6. denemelerde bulunan sonuçlar Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6' da verilmiştir. Çizelge verilerine bağlı çizilen grafikler sırasıyla Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil 6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. EDBM yöntemi ile üretilen asit-baz'ın analiz sonuçları (5. deneme)

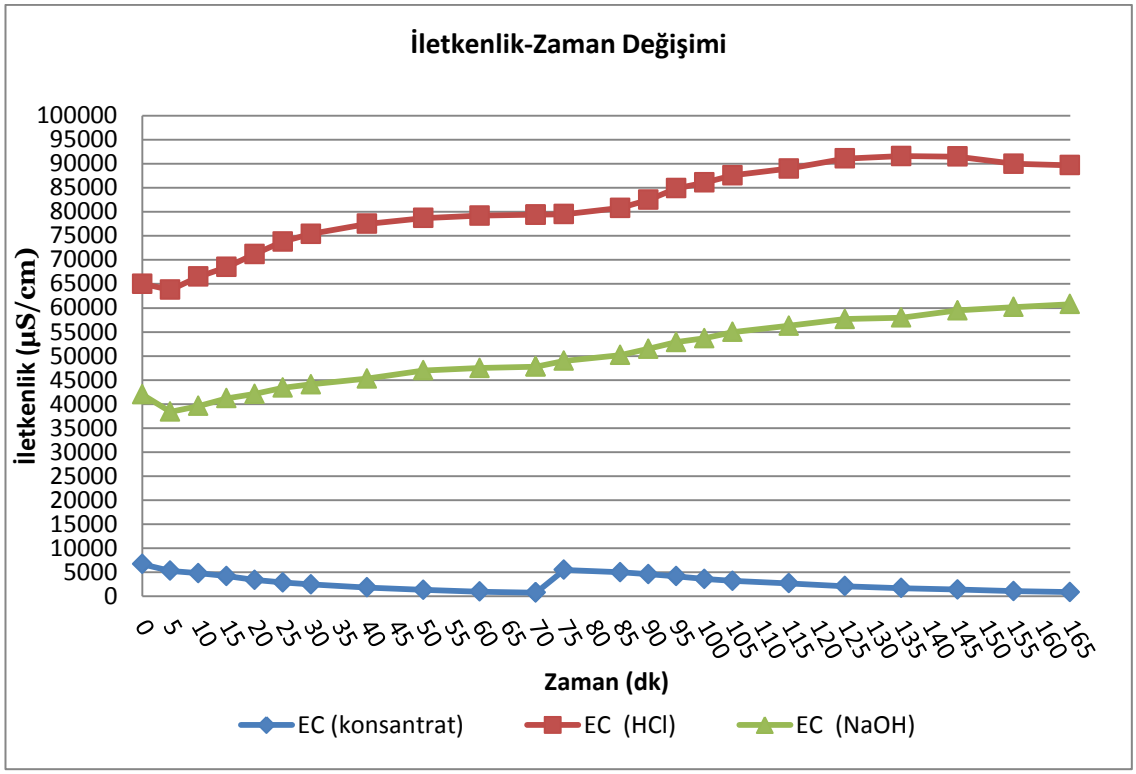
Zaman dk	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper (A)**
	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	
0	6700	8,3	0	65000	2	0	42000	12,6	0	7000	9,6	0	0
5	5300	7,7	1	63800	2	1	38400	12,5	2	7000	9,7	0,2	1
10	4780	7,6	1	66500	2	1	39600	12,5	2,2	7000	9,7	0,2	0,9
15	4200	7,8	1	68500	2	1	41200	12,5	2,3	7000	9,7	0,2	0,9
20	3400	7,7	1	71200	2	0,8	42100	12,7	2,3	7000	9,7	0,2	0,8
25	2850	7,6	1	73800	2	0,8	43400	12,5	2,3	7000	9,7	0,2	0,7
30	2450	7,5	1	75400	2	1	44100	12,4	2,4	7000	9,7	0,2	0,6
40	1820	7	1,1	77500	2	0,9	45300	12,4	2,5	7000	9,7	0,2	0,5
50	1340	7,2	1,2	78700	2	0,8	47000	12,5	1,9	7000	9,7	0,2	0,4
60	973	6,4	1,2	79200	2	0,8	47500	12,4	2,1	7000	9,7	0,2	0,4
70	747	6,3	1,2	79400	2	0,8	47800	12,5	2,1	7000	9,7	0,2	0,3

*Sisteme verilen enerji 25 V, döngü debisi 180L/sa

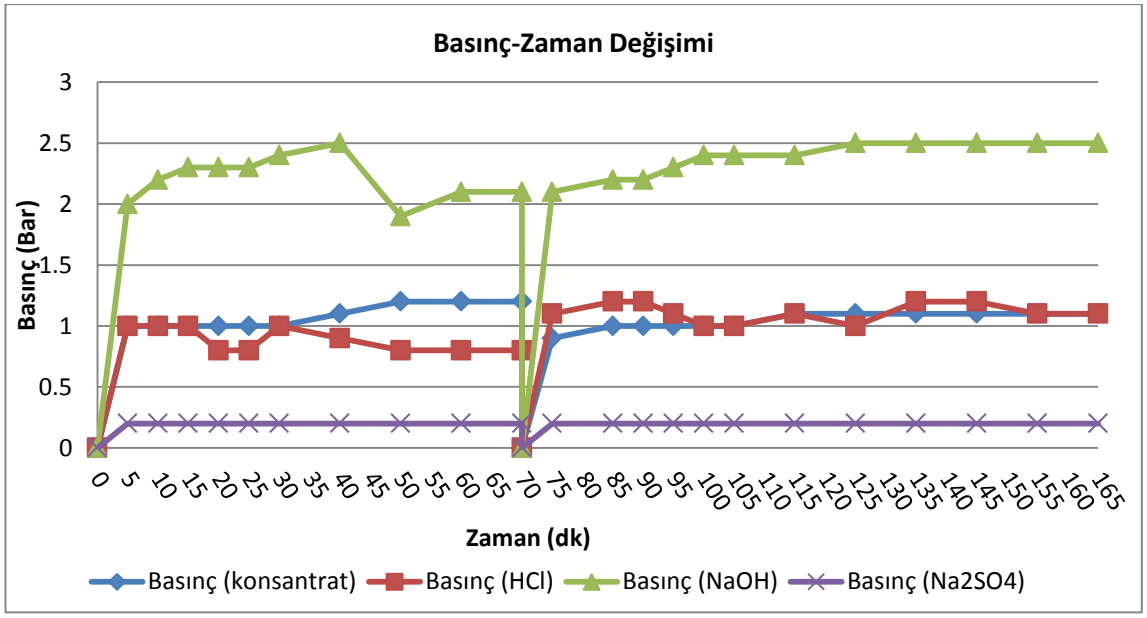
Çizelge 6.6. EDBM yöntemi ile üretilen Asit-Baz'ın analiz sonuçları (6. deneme)

Zaman	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper**
dk	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	**(A)**
70 (0)	7400	7,5	0	79400	2	0	47800	12,5	0	7000	9,57	0	0
75 (5)	5500	7,3	0,9	79500	2	1,1	49000	12,7	2,1	7000	9,7	0,2	1
80 (10)	5000	7,3	1	80800	2	1,2	50200	12,6	2,2	7000	9,7	0,2	1
85 (15)	4600	7,1	1	82500	2	1,2	51500	12,4	2,2	7000	9,7	0,2	0,9
90 (20)	4160	6,9	1	84900	2	1,1	52900	12,4	2,3	7000	9,7	0,2	0,9
95 (25)	3590	6,9	1	86100	2	1	53700	12,3	2,4	7000	9,7	0,2	0,8
105 (30)	3200	7	1	87600	2	1	55000	12,3	2,4	7000	9,7	0,2	0,8
115 (40)	2700	7,1	1,1	89000	2	1,1	56300	12,3	2,4	7000	9,7	0,2	0,7
125 (50)	2100	7,1	1,1	91100	2	1	57700	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,6
135 (60)	**1700**	**7,2**	**1,1**	**91600**	**2**	**1,2**	**58000**	**12,3**	**2,5**	**7000**	**9,7**	**0,2**	**0,6**
145 (70)	1400	7,2	1,1	91500	2	1,2	59500	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,5
155 (80)	1075	6,6	1,1	90000	2	1,1	60200	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,5
165 (90)	850	6,7	1,1	89700	2	1,1	60800	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,4

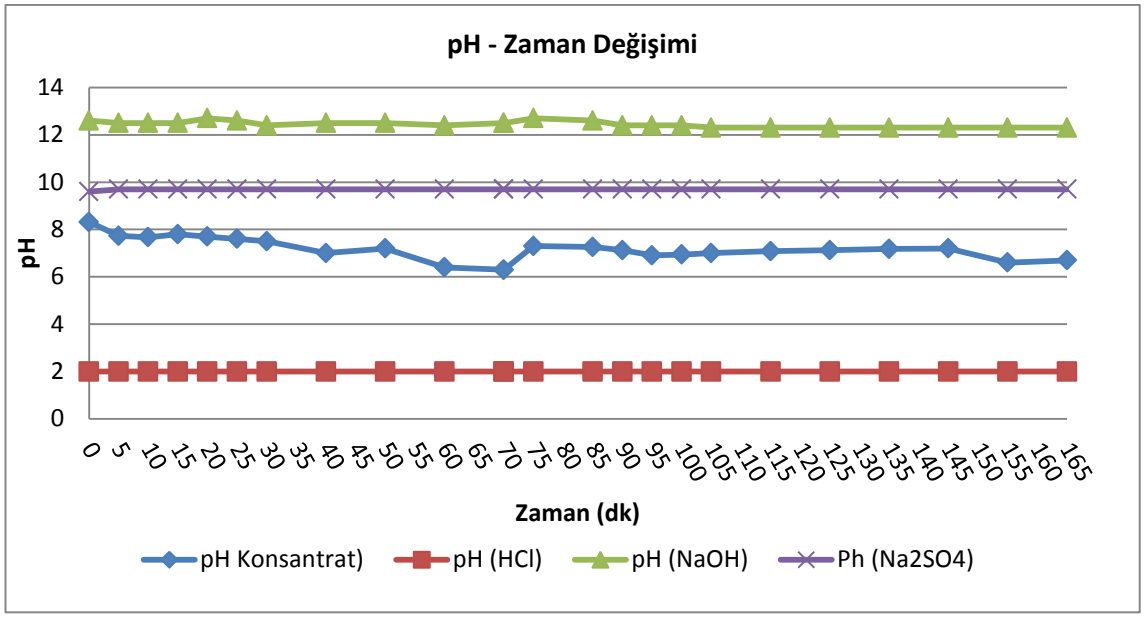
*Sisteme verilen enerji 25 V, döngü debisi 180L/sa



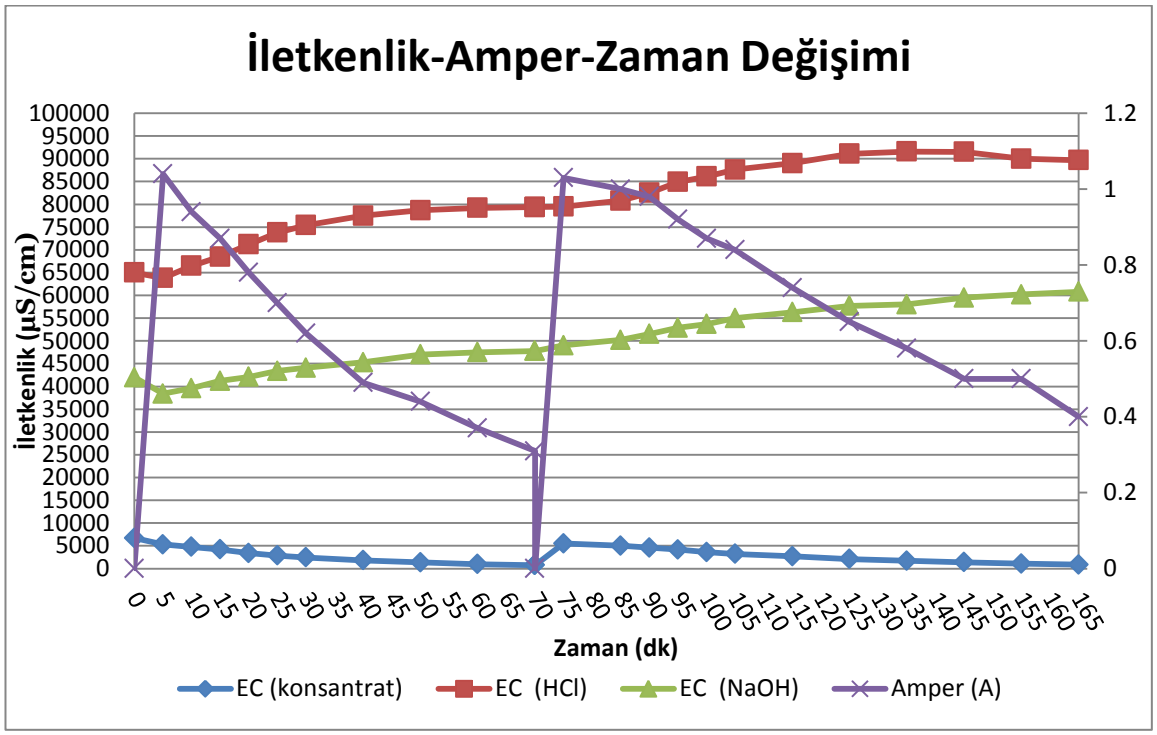
Şekil 6.17. 0-165. dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 iletkenlik değişimi



Şekil 6.18. 0-165. dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 basınç değişimi



Şekil 6.19. 0-165. dakikaları arasında NaCl – NaOH - HCl - Na_2SO_4 pH değişimi



Şekil 6.20. 0-165. dakikaları arasında iletkenlik ve amper değişimi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1.İletkenlik Değişimlerinin Değerlendirilmesi

Asit ve baz üretim çalışmalarında; iletkenlik değerleri incelendiğinde 1., 2., 3., 4., 5. denemelerde ve 5. denemenin devamı olan 6. denemenin 135. dakikasına kadar gerçekleştirilen döngüler boyunca asit ve baz haznelerinde okunan iletkenlik değerlerinin arttığı ve bu artışa paralel olarak da konsantrat iletkenlik değerinin azaldığı belirlenmiştir (Çizelge 7.1.).

Çizelge 7.1. Tüm döngülere ait iletkenlik değişim verileri

Çevrim Sayısı	Konsantrat İletkenlik		Asit İletkenlik		Baz İletkenlik		Çevrim Süresi Dakika
	Giriş (µS/cm)	Çıkış (µS/cm)	Giriş (µS/cm)	Çıkış (µS/cm)	Giriş (µS/cm)	Çıkış (µS/cm)	
1.Döngü	6500	732	577	18600	500	13860	66
2. Döngü	6300	740	18600	31700	13860	18600	48
3. Döngü	7100	720	32700	53800	18000	30500	66
4. Döngü	7200	775	53800	71300	33600	48200	80
5.Döngü	6700	747	65000	79400	42000	47800	70
6.Döngü	7400	1700	79400	91600	47800	58000	60

6.denemenin 135. dakikasından sonra konsantrat iletkenlik değerinde düşme gözlenirken (Çizelge 7.2) asit haznesinde okunan iletkenlik değerinin artmak yerine azalma (91 500 µS/cm) gösterdiği tespit edilmiştir. Sistem, düşüşün takip edilmesi için bir süre daha çalıştırılmış ve asit iletkenlik değerinin düşmeye devam ettiği belirlenmiştir. Aynı zaman dilimlerinde baz haznesinde ise beklenen baz iletkenlik değeri artışının devam ettiği belirlenmiştir. Ayrıca tüm çalışmalarda baz üretimindeki iletkenlik artışının asit üretimine nazaran daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu farkın konsantratın içindeki M^{+2} değerindeki iyonlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 7.2. 6. deneme asit iletkenlik değerinin düşüşe başladığı değerler

Zaman	**Konsantrat**			**HCl**			**NaOH**			**Na_2SO_4**			**Amper**
dk	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	EC µS/cm	pH	Basınç Bar	**(A)**
135 (60)	**1700**	**7,2**	**1,1**	**91600**	**2**	**1,2**	**58000**	**12,3**	**2,5**	**7000**	**9,7**	**0,2**	**0,6**
145 (70)	1400	7,2	1,1	91500	2	1,2	59500	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,5
155 (80)	1075	6,6	1,1	90000	2	1,1	60200	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,5
165 (90)	850	6,7	1,1	89700	2	1,1	60800	12,3	2,5	7000	9,7	0,2	0,4

Konsantrattaki zamana bağlı iletkenlik değerleri incelendiğinde; yaklaşık aynı giriş iletkenlik değerlerine sahip 3. ve 4. denemelere bakıldığında; 4. denemede asit ve bazın iletkenlik değerlerinin daha yüksek olmasına karşın aynı konsantrat çıkış iletkenlik değerlerine 3. denemede 66 dk da varılırken 4. denemede 80 dk da varılabilmektedir. Yani asit ve bazdaki iletkenlik değerleri arttıkça konsantrattaki iletkenlik değerlerinin daha uzun bir dönemde azaldığı gözlemlenmiştir (Çizelge 6.3 ve 6.4).

Ayrıca tüm çalışmalarda Na_2SO_4 EDBM sisteminde elektrotları korumak için kullanıldığından iletkenlik değerlerinde bir değişiklik gözlenmemiştir.

7.2. Basınç Değişimlerinin Değerlendirilmesi

EDBM sistemi yüksek iletkenliğe sahip besleme suyu ile beslendiğinde ürün veriminin artacağı bilinmektedir. Besleme suyunun konsantrasyonunu yükselten maddeler eğer M^{+2} değerlikli iyonlar ise sistemde birikerek membran yüzeyinde direnç artışına yol açmakta, konsantrasyon polarizasyonuna ve tıkanmaya sebep olmaktadır. Sistemdeki tıkanmalar hem ürün kalitesini düşürmekte hem de işletme süresini arttırmaktadır. Konsantrat ile yapılan ön çalışmada konsantratın ihtiva ettiği M^{+2} değerlikli iyonlar nedeniyle baz tankında basınç yükselmesine ve tıkanmalara neden olduğu belirlenmiştir.

Daha sonra sisteme ilave edilen NF sisteminin akabinde çalışmalara devam edilmiş ve 6 döngü içinde temin edilen tüm konsantratlar NF sisteminden geçirilmiştir.

1.denemede sistemin çalıştırılması boyunca konsantrat, asit ve baz ünitelerinin basınç değerlerinde çok fazla bir değişimin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 6.2). 2. denemede ise 10. dk da basınç değerinin 2,6 bar seviyelerine çıktığı belirlenmiş (Şekil 6.6) ve sistemde oluşan bazın iletkenliğinde kısa bir sürede olsa düşme gözlenmiştir (Şekil 6.5). Bu noktada sistemde baz tankına dışarıdan NaOH ilavesi yapılmıştır. Sistem basınç değerleri 2,1 bar seviyelerine gerilerken baz iletkenlik değeri tekrar yükselme trendine girmiştir.

3.denemede sistemin çalıştırılmasından sonra ilk 5 dk. da baz tankında iletkenlik değerinde düşme eğilimi gözlenmiştir (Şekil 6.10). EDBM sistemine sistemin verimli çalıştırılması, membranların korunması ve doğru analiz sonuçlarına ulaşılması için asidik ve bazik kimyasal yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.9). Sistemin çalıştırılmasının ardından HCl haznesi basınç değerlerinin 1,7 bar mertebelerinde, NaOH haznesi basınç değerlerinin ise 2,4 bar mertebelerinde seyrettiği belirlenmiştir. Sistemin istenilen çalışma koşullarına geri dönmesi ile konsantratın içeriğinden kaynaklanan birikme ve tıkanmalarda kimyasal yıkamanın öncelikli ve doğru bir çözüm yolu olduğu belirlenmiştir.

4.deneme sonuçları incelendiğinde ise bu deneme için konsantrat, asit ve baz basınç değerlerinde 80. dk ya kadar büyük bir farklılık olmadığı gözlenmektedir (Şekil 6.14).

5.denemede ilk 70 dk' lık çalışmada HCl haznesi basınç değerlerinin 1 bar mertebelerinde, NaOH haznesi basınç değerlerinin ise 2,3 bar mertebelerinde seyrettiği belirlenmiştir (Şekil 6.18). Sisteme yeni konsantrat ilavesinden ardından 6. denemeye geçilmiş ve 125. dk (55. dk)' da özellikle baz haznesinde basınç değerinin 2,5 bar seviyelerinde olduğu belirlenmiş, sistem çalıştırılmaya devam edilmiş fakat basınç değerlerinde hiçbir düşüş gözlenmemesi ve aynı zamanda asit haznesi iletkenlik değerinin düşmesi (Şekil 6.17) nedeniyle çalışmaya son verilmiştir.

7.3. pH değişimlerinin değerlendirilmesi

1., 2., 3. 4. ve 5. denemelerinde asit- baz ve konsantrat haznelerinin pH değerleri incelendiğinde; tüm çalışmalarda baz üretiminde pH 12-12.5 seviyelerinde asit üretiminde ise pH değerinin 2 mertebelerinde olduğu gözlenmektedir (Şekil 6.3, 6.7, 6.11, 6.15, 6.19). Bu değerler çalışmanın ana hedefi olarak üretilmesi beklenen asit (HCl) ve baz (NaOH) için normal değerlerdir.

7.4. EDBM Sisteminde Kullanılan Doğru Akım Değişimleri (Amper Değişimleri)

Tüm çalışmalarda zamana karşı amper değişim değerleri incelendiğinde 1. denemede 15 dk, 2. denemede 20. dk, 3. ve 4. denemede 10. dk, 5.ve 6. denemede ise 5. dk nın ardından amper değerlerinde azalmaların başladığı gözlenmektedir.

EDBM sistemlerinde sisteme verilen voltaj sabittir. Konsantratın iletkenlik değeri düştüğünde sisteme verilen voltaj sabit olduğundan ve dirençte iletkenlik ile değiştiğinden, sistemden geçen akımda değişiklik göstermektedir (V=I*R). Potansiyel artıkça akım değerinin, dolayısıyla asit ve baz oluşumunun artması, konuyla ilgili literatür incelendiğinde beklenen bir sonuçtur ve deneylerin sonuçlarının bunu desteklediği görülmektedir.1., 2., 3., 4., 5. ve 6. denemelerde elde edilen akım değerleri ile oluşturulan ortalama akım yoğunlukları sırasıyla; 5,25 mA/cm^2, 7,7 mA/cm^2, 8,2 mA/cm^2, 6,8 mA/cm^2, 6,6 mA/cm^2 ve 7,5 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.

Tüm döngüler sonucunda oluşan asit ve baz Bölüm 5.6 daki hesaplama yöntemi (standart metotlar SM2310B ve SM 2320B' ye göre) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm döngüler sonucunda % 1,44 mertebelerinde asit (HCl) ve % 2 mertebelerinde de baz (NaOH) üretimi gerçekleştirilmiştir. Piyasada kullanılan bazın % 46-48 mertebelerinde (Anonim 2013d) ve asitin ise % 30 mertebelerinde olduğu (Anonim 2012b) bilinmektedir. Bu veriler ışığında sistemde 6. deneme sonunda oluşan basınç artışı ve asit tankındaki iletkenlik düşüşünün önlenmesi gerektiği ve ardından sistem döngülerine devam edilerek asit ve bazın derişiminin arttırılmaya devam edilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ana konusu TO sistemlerinden kaynaklanan konsantratın rantable bir şeklide EDBM sistemleriyle bertarafının araştırılması olduğundan deneysel çalışma bu kapsamda tamamlanmıştır.

7.5.Tüm Sistemin Ekonomikliğinin, Sürdürülebilirliğinin ve Uygulanabilirliğinin Değerlendirilmesi

EDBM sistemleri günümüzde özellikle ticari asit ve baz üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. TO sistemlerinden kaynaklanan konsantratın uygulanabilir, ekonomik ve sürdürülebilir bir yöntem ile bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada bertarafı noktasında çözüm yolları aranan TO kaynaklı konsantrat, uygun giriş koşullarına getirilmesinin ardından EDBM sisteminden geçirilmiştir.

Çalışmalarda 6. deneme sonucunda elde edilen asit ve bazın sanayide kullanım için yeterli olmadığı belirlenmiştir (% 1,44 asit (HCl) ve % 2 baz (NaOH)). Fakat aynı zamanda bu değerlerin sisteme verilen 25 V luk sabit enerji karşısında elde edilebilecek maksimum değerlerdir.

Yukarıda da ifade edildiği gibi çalışma kapsamında oluşturulan işletim koşulları altında sırf konsantrat kullanılarak sanayide kullanılabilecek düzeyde asit-baz üretilememektedir. Elde edilen baz (NaOH) boyama sanayi gibi NaOH sarfiyatının yüksek olduğu sanayilerde tuzlu su üretiminde alternatif bir yol olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Başka bir alternatif olarak ise EDBM sistemi ile asit ve baz üretimi yapan işletmeler için bu asit ve bazların başlangıç asit ve baz solüsyonları olarak döngü başında değerlendirileceği düşünülmektedir.

Çalışmada ana amaç yüksek maliyetler ile konsantratı bertaraf etmek yerine, konsantratı ticari bir ürününe çevirerek, bir sanayi girdisi haline getirilip getirilemeyeceğinin belirlenmesidir. Bu noktada hali hazırda asit ve baz üretimi yöntemlerinden biri olan EDBM sistemleri kullanılmıştır. Çizelge 7.3' de EDBM sistemlerinin geri kazanım süreçlerindeki yerine gösteren pilot ve endüstriyel kullanımları ile ilgili ilk yatırım ve işletme maliyetlerini verilmiştir (Pourcelly and Gavach, 2000).

Çizelge 7.3. EDBM sistemi uygulama örnekleri

Uygulama Türü	Kapasite	Ürün karakteristiği	Ekonomik Veriler	Referans
Na-Glukonattan Glukonik Asit eldesi	Pilot Uygulama (10.000ton/yıl)	İki bölmeli EDBM sistemi, Membran alanı 0.19 m^2, Akım yoğunluğu 415 A/m^2 (2.2 V), verim %98.3	İlk yatırım 2.5 milyon $, Geri kazanılan NaOH: 0.5 milyon $, Geri kazanılan Na-Glukonat: Bilinmiyor	Pourcelly ve Gavach, 2000
HNO_3 ve HF geri kazanım	Endüstiryel uygulama (Aqualytic Co.) (8000 saat/yıl)	Üç bölmeli EDBM sistemi, Membran alanı $3x10^5$ m^2, Geri kazanım: %90 HF, Geri kazanım: %95 HNO_3	İlk yatırım: 2. 95 milyon $ İşletme maliyeti: 750.000 $ Yıllık kar: 870.000 $	Pourcelly ve Gavach, 2000
Sodyum metasülfattan (SMS), Metansülfonik asit (MTA) geri kazanımı	Endüstriyel uygulama (İtalya)	Üç bölmeli EDBM Membran alanı: 64 m^2, Akım yoğunluğu 800 A/m^2 (2.26 V), MTA Geri Kazanım: % 95 SMS : 250 mg/L MTA: 100 mg/L NaOH: 80 g/L	İlk yatırım:700.000 $ MTA Ticari fiyatı: 5500 $;/ton MTA üretim: 354 $;/ton	Pourcelly ve Gavach, 2000

Piyasa şartları, üretim kapasiteleri ve pilot tesis çıktıları ile bir ilk yatırım maliyeti oluşturduğumuzda 5000 m^3/gün lük bir EDBM sistemi için yaklaşık 3 700 m^2 membran alanına ve 105 adet membran serisine ihtiyaç vardır. Bu sistemin kurulumunda yalnızca EDBM sistemi ve ek ekipmanları için yaklaşık 6 600 000 TL mertebelerine ilk kurulum maliyeti oluşmaktadır. Çalışmada bahsedildiği gibi M^{+2} değerlikli metallerin sistemi interfere etmesinin engellenmesi için NF sisteminin kulanımı zaruridir ve NF sistemi içinde yaklaşık 1 900 000 TL mertebelerinde ek yatırım maliyeti oluşmaktadır. Toplamda 8,5 milyon TL ilk yatırım maliyetine sahip olacak sistem için katyonik, anyonik ve bipolar membranlar için yılda bir değişim ön görüldüğü taktirde yaklaşık 48.800 TL/yıllık sırf membranlar için bir işletme maliyeti oluşmaktadır (Çizelge 7.4)

Çizelge 7.4. EDBM ile asit ve baz üretim sistemi ilk kurulum ve işletme maliyeti

Sistemler (5000 m^3/gün)	**İlk Kurlum Maliyet (**TL)
EDBM sistemi ve ek ekipmanlar	6.600 000
NF sistemi	1 900 000
Toplam İlk Yatırım	8 500 000
	İşletme Maliyeti (TL/yıl)
CEM (Katyonik Değişim Membranı- 125 TL)* AEM (Anyonik Değişim Membranı- 125 TL)* BPM (Bipolar Membran 215 TL)*	48.800

*(Anonim 2014e)

Ayrıca uygulanan EDBM sisteminin ekonomik olduğunun düşünülebilmesi için sistemin tükettiği enerji ve sisteme verilen akım yoğunluğunun net olarak ortaya konması gerekmektedir. Çalışmada oluşan ürünlerin konsantrasyonu ve safsızlığı net olarak ortaya konmuş fakat her deneme de oluşan asit ve baz yüzdeleri ortaya konmadığından enerji tüketimi için bir bilgi verilememiştir.

KAYNAKLAR

Anonim, 2001. Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol (IPPC) Klor-Alkali Üretim Sanayiinde Kullanılabilecek En İyi Teknikler Hakkında Referans Belgesi

Anonim, 2004a. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum14.pdf- (Erişim tarihi: 11.06.2014)

Anonim, 2004b. İleri Atıksu Arıtımı, http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum06.pdf- Erişim tarihi: 04.05.2014

Anonim, 2004 c. Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Orman Bakanlığı, R.G. 31/12/2004, R.G.S. 25687, Ankara.

Anonim, 2006. Kentsel Atıksu Arıtma Yönetmeliği, 26047 Sayılı Resmi Gazete, Ankara

Anonim, 2010 a. Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği, 27527 Sayılı Resmi Gazete, B.7

Anonim, 2010 b. İmalat Sanayi Su, Atıksu ve Atık İstatistikleri 2008 T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu, s. 32

Anonim, 2011. Türkiye Çevre Durumu Raporu,A3 Su ve Su Kaynakları s: 54,67

Anonim, 2012a. Türkiye'nin İklim Değişikliği Uyum Stratejisi ve Eylem Planı T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara (2. Baskı)

Anonim, 2012b. Ak-kim Hidroklorik Asit Msds. http://www.akkim.com.tr/ca/docs/B0CC65D20A094FE28C74B8A46D3B5F/AEF3F3D90E2745C7AB64352DE864C657.pdf (Erişim tarihi: 10.08.2014)

Anonim, 2012c. Çevre Kimyası Laboratuarı Dersi- I.Dönem, Standard Methods, Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü S.2-30

Anonim, 2012d. Alkalinite Tayini Çevre Kimyası Laboratuarı Dersi- I.Dönem, Standard Methods, Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü S.2-30

Anonim, 2013a. Toprak Su Kaynakları, http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari (Erişim tarihi: 10.06.2014).

Anonim, 2013b. Sürdürülebilirlik Kavramı ve Su, Murat AY, IV. Ulusal Çevre ve Ekoloji Öğrenci Kongresi- 08-09 Şubat 2013, 1-13

Anonim, 2013c. TÜBİTAK –ARDEB – 1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı 2013 yılı SU0201-Evsel/Endüstriyel Atıksuların Tekrar Kullanımı Çağrı Metni

Anonim, 2013 d. Ak-kim Sodyum Hidroksit Msds. http://www.akkim.com.tr/ca/docs/B0CC65D20A094FE28C74B8A46D3B5F/5C8D3B6619BC48E69A0EB057AFCC9B93.pdf (Erişim tarihi: 10.08.2014)

Anonim, 2013 e. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Alıcı Ortam Kalitesi Açısından Membran Konsantre Akımlarının Yönetimi Taslak Tebliği

Anonim, 2014a. Kültürel Sulama Teknikleri s. 737.

Anonim, 2014b. What is reverse osmosis, http://puretecwater.com/what-is-reverse-osmosis.html, Erişim tarihi: 19.09.2014

Anomin 2014c http://waterlive.com.tr/Urunlerimiz/25-Ultrafiltrasyon_Sistemleri.html, Erişim 19.10.2014

Anonim, 2014d. http://www.mem-teq.co.uk/page3.php, 2014d, (Erişim tarihi : 20.10.2014)

Anonim, 2014e. Fumatech,http://www.fumatech.com/EN/Onlineshop/fumasep-for-Electro-membrane-processes/) (Erişim tarihi: 21.09.2014)

Anonim, 2014f. http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0650F71462C1ACF12, Erişim tarihi: 16.09.2014

Arceivala, S. J., 2002. Çevre Kirliliği Kontrolünde Atıksu Arıtımı. (Çeviren: V. Balman). Tata – Mc Graw Hill

Alcaraz, A., Ramírez , P., Manzanares, J. A., Mafé, S. , 2001. Conductive and Capacitive Properties of the Bipolar Membrane Junction Studied by AC Impedance Spectroscopy. Journal of Physial Chemistry, 105 (47), 11669–11677.

Amokrane, A., Comel, C., Veron, J., 1997. Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation. Water Research, 31 (11), 2775-2782.

Bağ H., Çetin M., Turgut Y., 2004. Membran Proseslerle Su ve Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları ve Membran Proseslerine Genel Bakış ,Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta s: 69

Badruzzaman M., Oppenheimer J. S., Kumar M., 2009. Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes, J. Membr. Sci. 326 392–399.

Baker, R. W., 2004. Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley &Sons, Ltd., England,

Balster, J., 2006., Membrane module and process development for monopolar and bipolar membrane electrodialysis, PhD Thesis, University of Twente, The Netherland

Bassignana, I. C., Reis , H. , 1983. Ion trasportand Water Dissociatıon in Bipolar Ionexchange Membranes . Journal of Membrane Scıence, 15

Bauer B., 1992. Bipolare Mehrschichtmembranen (bipolar multilayer membranes), Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V (FhG) (Germany), DE Patent 4026154 .

Beerlage, M. A. M., 1994. Polyimide Ultrafiltration Membranes for Non-aqueous Systems, PhD Thesis, Chapter 1, 1-19

Bilen, Ö., 2009. Türkiye'nin Su Gündemi: Su Yönetimi ve AB Su Politikaları,DSİ, Ankara., s. 209.

Bribiesca, E. A., Pourcelly, G., Bazinet, L., (2006). "Nature identification and morphology characterization of cation-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis, Journal of Colloid and Interface Science, 300: 663 -672.

Cardew, P.T., Le,M.S., 1998. "Membrane Processes: A Technology Guide", Athenacum PressLtd., Chapters 1-5, England,

Cheremisinoff, N. P., 2002. "Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies", Butterworth-Heinemann, USA

Corbitt, R.A. 1990. "Standart Handbook of Environmental Engineering" McGraw-Hill, Inc., New York.

Çakmakçı, M., Özkaya B., İpek M., 2012. Endüstriyel Atıksu Yönetimi ve Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Yıldız Teknik Üniversitesi , İnşaat Fakültesi, Ders Notu, İstanbul, s.1-4

Çulha Ş., Çakırlar, H., 2011. Tuzluluğun Bitkiler Üzerine Etkileri ve Tuz Tolerans Mekanizmaları , Afyon Kocatepe Üniveristesi Fen Bilimleri Dergisi, (11) s. 11-34

Dialynes, E., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2008. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. Wat. Res. 42, 4603-4608.

Dinçer, S., Salt, Y., 2006. Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Sigma, (4) s: 1-23

El-Halwagi, M. M., "Pollution Prevention through Process Integration-Systematic Design Tools", Chapter Eleven, First Edition, Academic Press, Elsevier, USA, 1997, 262-288.

Erkmen J., 2013. Boraksın Bipolar Membranlı Bir Hücrede Elektrodiyalizi İle Borik Asit Ve Sodyum Hidroksit Üretimi, *Doktora Tezi,* Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

Falkenmark, M. ve Lindh, G., 1976. How can we cope with the water resources situation by the year 2015. Ambio 3 114–22

Fried, J.R., 2003. "Polymer Science and Technology", Prentice-Hall PTR, Second Edition, 485-525.

Gillery, B., Dr. Bailly, M., Bar, D., 2002. Productıon of organıc or amıno acıds by bipolar membrane electrodıalysıs. the16th International Forum on Applied Electrochemistry; Cleaner Technology -Challenges and Solutions .November 10-14, Amelia Island Plantation, FL.

Gönüllü, M.T., 2004. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü: Giriş, s. 3-12.

Hacıoğlu, B., (2006). Elektrodiyaliz yöntemi ile model çözeltilerden sitrik asit geri kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Hanada, F., Hiraya, K., Ohmura, N., and Tanaka, S., 1993. Bipolar membrane and method for its production. Tokuyama Soda Ltd. (Japan), US Patent 5221455.

Hayes T., (2004). "The electrodialysis alternative for produced water management, Produced Water, GasTIPS.

Huang, C., Xu, T. , 2006. Comparative Study on the Regeneration of Flue-Gas Desulfurizing Agents by Using Conventional Electrodialysis (ED) and Bipolar Membrane Electrodialysis (EDBM). Environmental Science Technology, 40 (17), 5527–5531.

Ibáñez, R., Pérez-González A., Gómez, P., Urtiaga A.M., Ortiz I., 2012. Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates, s: 165-170)

Jern, N.W., 2006. London, UK: Imperial College Press, Industrial wastewater treatment. Imperial College Press

Jiang C., Wang Y., Zhang Z., Xu T., 2013. Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater, Laboratory of Functional Membranes, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China,

Kahveci H., İpek Ö., Kabay N., Yüksel M., Akçay M.,2006. İkili Karışımlardan Tek ve Çift Değerlikli İyonların Elektrodiyaliz Yöntemi İle Ayrılmaları Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 1-6

Karabacakoğlu, B., (2001). Seyreltik çözeltilerden Gümüş iyonların uzaklaştırılmasında elektrodiyalizin uygulanması, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Kavaklı, M., Civan, Z., 1997. Türkiye'de Su Kullanımı, Atıksuları Geri Kazanma ve Yeniden Kullanma Uygulamaları, Su ve Çevre Sempozyumu 97, 2-5 Haziran 1997, İstanbul.

Kestioğlu K., Yonar T., Mert B. K., Yatmaz H.C., 2014. Membran Sistemlerinden Kaynaklanan Konsantrattan EDBM Sistemleriyle Uygulanabilir ve Ekonomik Değeri Olan Asit-Baz Üretim Sisteminin Geliştirilmesi., TÜBİTAK- ARDEB 1003 SU0104 – Membran Teknolojilerinde Konsantre Akım Yönetimi Çağrısı 2. Aşama Proje Öneri Formu. Bursa.

Kitiş, M.,Yiğit N.Ö., 2009. Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı Ders Notu, s. 1-8

Kitiş, M., Yiğit N.Ö., 2011. İleri Atıksu Arıtma ve Atıksuların Tekrar Kullanılması Ders Notu, s. 4,5, 47 (1-63)

Krol J. J., 1997. "Monopolar And Bıpolar Ion Exchange Membranes Mass Transport Limitations", Enschede, University of Twente, The Netherlands, 1-165

Koter, S., Warszawski, A., (2000). "Electromembrane Processes in Environment Protection, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 1, 45-56.

Koyuncu, İ. 1997. Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli ve Ters Osmoz ile Amonyum İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği, İstanbul.

Lattemann, S., Kennedy, M. D., Schippers, J. C., Gary, A., 2010. Chapter 2. Global Desalination Situation, Sustainability Science and Engineering, pp. 7–39.

Lee, L. Y., Ng, H. Y., Ong, S. L., Hu, J. Y., Tao, G., Kekre, K., Viswanath, B., Lay,W., Seah, H., 2009. Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery. Wat. Res. 43, 3948-3955.

Mavrov, V., Chmiel, H., Heitele, B., Rögener, F., 1999. Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment: Part 4: treatment of effluents from water desalination stages for reuse and balance of the new technological concept for water desalination, Desalination (124) 205–216.

Metcalf & Eddy, 2003. Wastewater Engineering, Disposal and Reuse, Mc Graw Hill Publishing.

Merbel, N. C., Hageman, J.J., Brinkman, U.A., 1993. Membrane-based sample preparation for chromotoraphy, J. Chromotoraphy, 634, 1-29.

Miller, G.W., 2006. İntegrated Concepts in Water Reuse: Managing Global Water Needs, Deselination 187, Sf. 65-75,

Ng, H. Y., Lee, L. Y., Ong, S. L., Tao, G., Viawanath, B., Kekre, K., Lay, W., Seah, H., 2008. Treatment of RO brine-towards sustainable water reclamation practice. Wat. Sci. Technol. 58, 931-936.

Ögütveren, U.B., Koparal, S., 1991. Tekstil boyar maddelerinin sudan elektrokimyasal yöntem ile giderilmesine bir örnek: xiron blau 2RHD' nin oksidasyonu,

Çevre Kirliligi ve Kontrolü, I. Uluslararası Çevre Koruma Sempozyumu Bildirileri, Ege Üniversitesi, İzmir, 2. Cilt, 444-449.

Özbey, İ., Kavaklı, M., 2008. Türkiyede ve Diğer Ülkelerde Arıtılmış Atıksuların Geri Kazanımı Uygulamalarının İncelenmesi, Çevre Sorunları Sempozyumu, 14-17 Mayıs, Kocaeli

Öztürk M., 2007. Çevre ve Orman Bakanlığı TBMM Çevre Komisyonu, Ters Osmoz Sistemleri ile Tuzlu/Atık Suların Arıtımı Ankara, 1-34

Pérez, G., Fernández-Alba, A.R., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., 2010. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. Wat. Res. 44, 2763e2772.

Paul, D., Sikdar, S.K., 1998. Clean Production with Membrane Technology, Clean Products and Processes, 1, 39–48

Pinto, C.G., Laespada, M. E. F., Pavon, J. L. P., Cordero, B. M., 1999. Analytical Applicationsof Separation Techniques through Membranes, Laboratory Automation and InformationManagement, 34, 115-130,

Pourcelly G., Gavach C., 2000., Electrodialysis water splitting—application of electrodialysis with bipolar membranes. In: Kemperman AJB, editor. Handbook—Bipolar Membrane Technology. Enschede, Holland: Twente University Press,:17–46.

Praneeth K., Manjunath D., Suresh K. Bhargava, James Tardio, Sridhar S., 2013. Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electrodialysis–evaporation integrated process, *ScienceDirect* Desalination (333) 82–91

Praneeth K., Manjunath D., Suresh K. Bhargava , James Tardio , Sridhar S., 2014. Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electrodialysis–evaporation integrated process, Elsevier, Desalination (333) 82–91

Ramirez, P., Aguilella, V. M., Manzanares, J. A. , Mafe, S., 1992. Effect of Temperature and Ion Transport on Water Splitting in Bipolar Membranes. Journal of Membrane Science, 73,191-201.

Randtke S. J., Horsley, M.B., 2012. "Water treatment plant design fifth ed." McGraw-Hill, Inc., ISBN:978-0-07-174572-2

Runge, S. W., Shelton, K. R., Melton, S. A., Moran, W. M., "Maintaining the IonicPermeability of A Cellulose Ester Membrane", J. Biochem. Biophys. Methods, 64, 200–206, 2005.

Scott, K., 1994. Membrane Materials, Transport and Electrodialysis, An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.

Scott, K., 1996a. Overview of The Application of Synthetic Membrane Processes, Industrial Membran Separation Technology, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.

Scott, K., 1996 b. Industrial Membrane Separation Technology, edited by Scott K. And Hughen R., Blackie Academic and Proffesional, Charpman and Hall, Great Britain.

Shee, F. L. T., Angers, P., Bazinet, L., 2007. Delipidation of a Whey Protein Concentrate byElectroacidification with Bipolar Membranes.Journal of Agricultural and Food Chemistry,55 (10), 3985–3989.

Simons, R., Khanarıan, G., 1978. Water Dissociatıon in Bipolar Membranes Experiments and Theory. Journal of Membrane Biology, 38.

Simons, R. , 1984. Electric Field Effects on Proton Transfer Between Ionizable Groups Water in Ion Exchange Membranes. Electrchimica Acta, 29,151-158.

Simons, R., 1985. Water Splitting in Ion Exchange Membrane. Electrochimica Acta. 30, 275-282.

Simons ,R., 1993. Peration of a High Performance Bipolar Membrane. Journal of Membrane Science. 78, 13-23

Singh, R., 1998. "Industrial Membrane Separation Processes", Chemtech, 4, 33-44

Strathmann, H., 1991. Electrodialysis in Membrane Separation Systems,396-448.

Strathmann, H., 1994. Electrodialytic membrane processes and their practical application, Studies in Environmental Science 59 Environmental Oriented

Strathmann H., 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination, 264;268-288

Stroeve, P., 2002. "Nanotechnology-based Filter Separates Protein or DNA MoleculeMixtures", An International Newsletter-Membrane Technology, Elsevier AdvancedTechnology

Spiegler K. S., 1971. Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces, Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces, Desalination (9) 367-385.

Tezakıl, F., (2008). Sertlik Gideriminde Elektrodiyaliz ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Türkeş M., Şen, Ö.L., Kurnaz, L., Madra, Ö., Şahın Ü., 2013. İklim Değişikliğinde Son Gelişmeler: IPCC 2013 Raporu,İstanbul Politikalar Merkezi, Sabancı Üniversitesi, İstanbul

Üstün, G.E., Akal Solmaz S.K., Kestioğlu K., 2004. Organize Sanayi Bölgelerinde Atıksu Arıtımı Bursa'dan Bir O.S.B. Örneği, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 9, Sayı 1,

Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W., 2004. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates. Wat. Res. 38, 1550-1558.

Voutchkov, N., 2011. Overview of sea water concentrate disposal alternatives, Desalination (273)205–219.

Xu, T., 2005. "Ion exchange membranes: State of their development and perspective"Journal of Membrane Science, 263: 1-29.

Xu, T., Huang, C., 2008. Electrodialysis-based Separation Technologies: A Critical Review. American Institute of Chemical Engineers (AIChE) AIChE Journal, 54 (12), 3147–3159.

Walsh, F.C., 1993. A first course in electrochemical engineering, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 341 p.

Walsh, F.C., Pletcher, D., 1993. Industrial Electrochemistry, second edition, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 92 s.

Wang, M., Wang, K. K., Jia, Y. X., Qing- Chun Ren., 2013. The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electrodialysis, Electrochemistry, C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 495-533.

Weber, W. J., 1972. Physicochemical Processes for water quality control, Vol. 7, 336–337.

Wei Y., Li, C., Wang, Y., Xu, Z., Li, Q., Xu, T., 2012. Regenerating Sodium Hydroxide From The Spent Caustic By Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED) Laboratory of Functional Membranes, Department of Chemical and Chemical Engineering, Hefei Normal University, Separation and Purification Technology 86 49–54.

Westerhoff, P., Moon, H., Minakata, D., Crittenden, J., 2009. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. Wat. Res. 43, 3992-3998.

Wilhelm F. G., 2001. Bipolar Membrane Electrodialysis, Ph. D. Thesis, Twente University Press, ISBN 9036515270

Wilhelm, F. G. , Punt, I. , Vegt, N. F. A. van der, Wessling, M. , Strathmann, H. , 2001. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid-base electrodialysis, Journal of Membrane Science 182 ,13-28.

Wilhelm, F. G., Punt, I. G. M., Vegt, N. F. A. van der, Strathmann, H., Wessling, M. , 2002. Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone), Journal of Membrane Science, 199, 167-176.

World Health Organization (WHO), (1989). Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture, Report of a WHO Scientific Group, WHO Technical Report Series, No. 778, Geneva.

Yanga, Y., Gaoa, X., Fana, A., Fua L., Gaoa, C., 2014. An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis, J. Membr. Sci. (449)119–126

Yazıcı S., 2012. Elektrodiyaliz Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği, İstanbul,Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 1-166

Yurtseven E., Çakmak B., Kesmez D., Polat H.E., 2010. Tarımsal Atık Suların Sulamada Yeniden Kullanılması, Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi s.135-154

Zhang Y., Ghyselbrecht K., Vanherpe R., Meesschaert B., Pinoy L., Bruggen Van der b.,2012. RO concentrate minimization by electrodialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns, Journal of Environmental Management 107, 28-36

EK. TO KAYNAKLI KONSANTRATIN DEBİ VE KONSANTRASYON HESABI

TO kaynaklı bir konsantratın debisi;

$$Qc = \frac{Qp\ (1-r)}{r}$$

Qc = Konsantrat debisi

Qp = Süzüntü suyu (filtrat) debisi

r = Giderme verimi

ve konsantratın konsantrasyonu;

$$Cc = \frac{(Qf.Cf) - (Qp.Cp)}{Qc}$$

Cc = Konsantrat konsantrasyonu

Qf = Besleme suyu debisi

Qp =Süzüntü suyu (filtrat) debisi

Cp = Süzüntü suyu (filtrat) konsantrasyonu

denklemler ile hesaplanabilmektedir (Metcalf & Eddy, 2003).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: İpek AKSANGÜR
Doğum Yeri ve Tarihi	: Bursa - 01.01.1986
Yabancı Dili	: İngilizce
Eğitim Durumu	
Lise	: Gazi Anadolu Lisesi
Lisans	: Sakarya Üniversitesi - Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	: Uludağ Üniversitesi - Çevre Mühendisliği Bölümü
İletişim (e-posta)	: ipzey@hotmail.com