

T.C. İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

FARKLI FOTOKATALİTİK REAKTÖRLER İLE İÇME SULARININ ARITILMASI VE DETOKSİFİKASYONU

Muhammed İberia AYDIN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

DANIŞMAN Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

Aralık, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma, 25.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK(Danışman) İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Nilgün BALKAYA İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Twitch

Prof. Dr. Mehmet KOBYA Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fehiman ÇİNER Niğde Ömer Halişdemir Üniversitesi Mühendişlik Fakültesi



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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 55897 numaralı projesi ve TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışma konusunun belirlenmesinde ve çalışma süreçlerinde bana yardımcı olan, çalışmamın her aşamasında bilgi ve desteği ile yanımda olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve her zaman bana destek olan değerli hocalarım Doç. Dr. Serdar AYDIN, Doç. Dr. Kurtuluş ÖZCAN, Doç. Dr. Atakan ÖNGEN ve Doç. Dr. Emine ELMASLAR'a ve çalışma arkadaşlarım Damla ÖZAKTAÇ ve Nazlıcan KARABAĞ'a teşekkür ederim.

Her zaman bana karşı sabırlı davranan, hayatım boyunca bana yol gösteren ve bugünleri görmemi sağlayan değerli babam Mahmut AYDIN'a ve annem Sevim AYDIN'a minnettarım. Bir insanın hayatında isteyebileceği en güzel şeyin aile olduğunu bana öğrettikleri için ne kadar teşekkür etsem az gelir. Tez sürecinde desteklerini esirgemeyen, hep yanımda olan sevgili yol arkadaşım Merve OKUMUŞ'a müteşekkirim.

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

Aralık 2017

Muhammed İberia AYDIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZiv
İÇİNDEKİLERv
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİxvi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİxvii
ÖZETxix
SUMMARYxxi
1. GİRİŞ1
1.1. LİTERATÜR ÖZETİ1
1.2. TEZİN AMACI2
2. GENEL KISIMLAR
2.1. ELEKTRODİYALİZ PROSESİ6
2.1.1. Elektrodiyaliz Prosesi Bileşenleri9
2.1.1.1. Doğru Akım Güç Kaynağı9
2.1.1.2. İyon Seçici Membranlar9
2.1.1.3. Elektrotlar
2.1.1.4. Elektrolit Solüsyonu11
2.1.1.5. Diğer bileşenler11
2.1.2. Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji İhtiyacı12
2.1.3. Elektrodiyaliz Hücresinde Kütle Taşınımı13
2.1.4. Elektrodiyalizde Elektrokimyasal Bağıntılar15
2.1.5. Konsantrasyon Polarizasyonu18
2.1.6. Elektrodiyaliz Prosesi Tasarım Kriterleri18
2.2. ELEKTRODİYALİZ TÜRLERİ19
2.2.1. Ters Elektrodiyaliz19
2.2.2. Bipolar Membranlar ile Elektrodiyaliz (BMED)19
2.3. FOTOKATALİZÖRLER21
2.4. FOTOKATALİTİK ARITMA23
2.5. FOTOELEKTROKATALİTİK (FEK) ARITMA24
3. MALZEME VE YÖNTEM26

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR	26
3.1.1. Modern Water Microtox M500	26
3.1.2. Dionex ICS-1000 İyon Kromotografi	26
3.1.3. Shimadzu TOC-VWP - TOK Analiz Cihazı	27
3.2. TİO2 NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİLMESİ	27
3.3. TİO2 NANOFİLM KAPLI ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI	27
3.4. SOL-GEL METODU İLE ÜRETİLEN TİO ₂ NANOPARTİKÜLLERİN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	28
3.5. FOTOELEKTROKATALİTİK SİSTEMİN KURULMASI	28
3.5.1. Kesikli Döngüsüz Reaktör Tasarımı	29
3.5.2. Kesikli Döngülü Reaktör Tasarımı	32
3.6. TEZ SIRASINDA İZLENEN ÇALIŞMA PLANI	35
4. BULGULAR	36
4.1. HAZIRLANAN TİO2 NP'LERİNİN ÖZELLİKLERİ	36
4.2. TİO2 NP KAPLI FOTOANODUN FOTOAKIM ÖZELLİKLERİ	37
4.3. KESİKLİ DÖNGÜSÜZ SİSTEMDE YAPILAN ÇALIŞMALAR	38
4.3.1. Farklı Konsantrasyonlarda Fotoakım Özellikleri	38
4.3.2. Sistemde pH Değişimi ve Elektrot Boyutunun Etkisi	41
4.3.3. Elektrot Boyutunun Verime Etkisi	45
4.3.4. Sistemde İletkenlik Değişimi	47
4.4. KESİKLİ DÖNGÜSÜZ SİSTEMDE YAPILAN ARITMA ÇALIŞMALARI	47
4.4.1. Kesikli Döngüsüz Sistemde Yapılan NaCl Giderim Çalışmaları	48
4.4.1.1. Suntest CPS+ Cihazı ile 1V Gerilim Altında Yapılan Çalışma	48
4.4.1.2. Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Yapılan Çalışma	50
4.4.1.3. Xenon Lamba ile 3V Gerilim Altında Yapılan Çalışma	53
4.4.1.4. Xenon Lamba ile 5V Gerilim Altında Yapılan Çalışma	55
4.4.1.5. Xenon Lamba ile 10V Gerilim Altında Yapılan Çalışma	57
4.4.1.6. Farklı Membran Diziliminde NaCl Giderim Verimi	59
4.4.1.7. Farklı Gerilimlerde Çalıştırılan Kesikli Döngüsüz Sistemin NaCl Giderimlerinin Karşılaştırılması	62
4.4.2. Kesikli Döngüsüz Sistemde Yapılan NaNO3 Giderim Çalışmaları	64
4.4.2.1. Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Yapılan Çalışma	64
4.4.2.2. Xenon Lamba ile IV Gerilim Altında Farklı Membran Dizilimi ile Yapılan Giderim Çalışması	68
4.4.2.3. Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Farklı Membran Diziliminde Solüsyon Değişimi ile Yapılan Giderim Çalışması	69

4.4.2.4. Xenon Lamba ile 5V Gerilim Altında Farklı Membran Dizilimi ile	
Yapılan Uzun Süreli Giderim Çalışması	74
4.5. ÇEVRİMLİ SİSTEMDE NACL GİDERİM VERİMİ	74
4.6. PH TAMPONU VARLIĞINDA SİSTEM VERİMİ	76
4.7. PH TAMPONU VE KUVVETLİ ASİT VARLIĞINDA SİSTEM VERİMİ	80
4.8. ORGANİK MADDE GİDERİMİ	81
4.8.1. Kesikli Döngüsüz Sistemde Hümik Asit Giderimi	81
4.8.2. Kesikli Döngüsüz Sistemde pH Tamponu Varlığında Hümik Asit Giderimi	84
4.8.3. Organik Madde Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması	86
4.9. DETOKSİFİKASYON ÇALIŞMALARI	87
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	90
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	.101

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Bir FKED reaktörün görünümü
Şekil 2.2: Bir elektrodiyaliz reaktöründe iyonların değişimi6
Şekil 2.3: Elektrodiyaliz hücrelerinde konsantrasyon ve elektrik gerilimi gradyanlarının şematik gösterimi (Strathmann, 2004)
Şekil 2.4: Bipolar membran kullanımı ile birlikte ED sisteminde asit ve baz oluşumu20
Şekil 2.5: Bir fotokataliz prosesinde meydana gelen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları
Şekil 2.6: Dalgaboyları ve enerji potansiyelleri arasındaki ilişki (Kisch, 2014)22
Şekil 2.7: Bir FEK reaktöründe oluşan anot ve katot reaksiyonları25
Şekil 3.1: Sol-Gel hazırlama metodu
Şekil 3.2: Kesikli döngüsüz fotokatalitik elektrodiyaliz hücresinin görünümü
Şekil 3.3: Kesikli döngüsüz fotokatalitik elektrodiyaliz hücresi
Şekil 3.4: Kesikli döngüsüz sistemde tasarlanan membran dizilimleri
Şekil 3.5: Kesikli döngülü fotokatalitik elektrodiyaliz hücresinin görünümü
Şekil 3.6: Kesikli döngülü fotokatalitik ektrodiyaliz hücresi
Şekil 3.7: Kesikli döngülü sistemde tasarlanan membran dizilimleri
Şekil 3.8: Tez sırasında izlenen çalışma planının şematik gösterimi
Şekil 4.1: Sol-Gel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ NP'lerinin partikül boyut dağılımı
Şekil 4.2: Sol-Gel yöntemi ile sentezlenen TiO2 NP'leri ve farklı kalınlıklardaki quartz camların farklı dalgaboylarında absorbans değerleri
Şekil 4.3: Saf su ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılıkfotoakım oluşumu
Şekil 4.4: Saf su ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri
Şekil 4.5: 0,0029 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu

Şekil 4.6: 0,00575 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu
Şekil 4.7: 0,029 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri
Şekil 4.8: 0,00575 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri
Şekil 4.9: Farklı konsantrasyonlarda NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde potansiyometri tarama değerleri
Şekil 4.10: Farklı gerilimler altında çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemin anot hücresinde meydana gelen pH değişikliği (0,00575 M NaCl, Kesikli sistem, Elektrot alanı: 25 cm ²)
Şekil 4.11: Farklı gerilimler altında çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemin katot hücresinde meydana gelen pH değişikliği (0,00575 M NaCl, Kesikli sistem, Elektrot alanı: 25 cm ²)
 Şekil 4.12: Farklı elektrot boyutlarına göre anot ve katot hücrelerinde pH değişimi. (Elektrot I: 25 cm², Elektrot II: 64 cm², Gerilim: 1V, Işık: Xenon Lamba)43
Şekil 4.13: Fotoanot bölmesi pH=3; Katot bölmesi pH=12 olduğu durumda sistemde süreye bağlı olarak pH değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon lamba; elektrot alanı=25cm ²)45
Şekil 4.14: Fotoanot bölmesi pH=3; Katot bölmesi pH=12 olduğu durumda gerilim değişimine göre fotoakım oluşumu.
Şekil 4.15: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm ²)46
 Şekil 4.16: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)47
Şekil 4.17: Döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotakım oluşumu (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm ²)
Şekil 4.18: Kesikli döngüsüz sistemde anot, katot ve konsantre hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm ²)
Şekil 4.19: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm ²)49
Şekil 4.20: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm ²)

Şekil 4.21: Döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan so	nra fotakım
oluşumu (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon la	amba, TiO2
elektrot alanı=25cm ²)	50
Şekil 4.22: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydar	ia gelen pH
değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lam	iba; elektrot
alanı=25cm ²)	51
Şekil 4.23: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra an hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V v kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	ot ve katot s. SCE; Işık 51
Şekil 4.24: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,005	75 M NaCl;
E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	52
Şekil 4.25 : Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonr	a döngüsüz
kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1	V vs. SCE;
Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	52
Şekil 4.26: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydar	ia gelen pH
değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 3V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lan	iba; elektrot
alanı=25cm ²)	53
Şekil 4.27: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra an hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 3V v kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	ot ve katot s. SCE; Işık 53
Şekil 4.28: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,005	75 M NaCl;
E= 3V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	54
Şekil 4.29: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonr	a döngüsüz
kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 3	3V vs. SCE;
Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	54
Şekil 4.30: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydar	ia gelen pH
değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lan	iba; elektrot
alanı=25cm ²)	55
Şekil 4.31: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra an	ot ve katot
hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 5V v	s. SCE; Işık
kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	55
Şekil 4.32: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,005	75 M NaCl;
E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	56
Şekil 4.33: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonr	ra döngüsüz
kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 5	5V vs. SCE;
Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	56

Şekil 4.34: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	57
Şekil 4.35: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	57
Şekil 4.36: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	58
Şekil 4.37: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	58
Şekil 4.38: Anyon ve katyon membranlarının yerleri değiştirildikten sonra kesikli döngüsüz sistemin şeması	59
Şekil 4.39: Farklı membran dizilimine göre döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotakım oluşumu (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba, elektrot alanı=25cm ²)	59
Şekil 4.40: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde anot hücresinde meydana gelen pH değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	60
Şekil 4.41: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişimi yapıldıktan anot hücresinde meydana gelen pH değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	60
Şekil 4.42: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde giderim ve birikim oranları (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	61
Şekil 4.43: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde giderim ve birikim oranları (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²).	61
Şekil 4.44: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde iletkenlik değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	62
Şekil 4.45: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişimi yapıldıktan sonra iletkenlik değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm ²)	62
Şekil 4.46: Farklı gerilimlerde çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemin gerilim farkına göre verim değişimi	63
Şekil 4.47: Farklı çalışmalarda fotoanot hücresinde pH değişimleri	64

Şekil 4.48: NaNO ₃ ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu ve aynı şartlar altında NaCl ile çalıştırılan sistemle karşılaştırılması (0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm ² , 64 cm ² , Gerilim: 1V, Işık: Xenon Lamba)
Şekil 4.49: NaNO3 ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri ve aynı şartlar altında NaCl ile çalıştırılan sistemle karşılaştırılması (0,0016 M NaNO3; Elektrot Alanı: 25 cm², 64 cm², Gerilim: 1V, Işık: Xenon Lamba)
Şekil 4.50: Döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotoakım oluşumu (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm ²)
Şekil 4.51: Döngüsüz kesikli sistemde pH değişimi (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm ²)
Şekil 4.52: Döngüsüz kesikli sistemde fotoanot, katot ve konsantre hücrelerinde konsantrasyon değişimi (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm ²)
Şekil 4.53: Döngüsüz kesikli sistemde solüsyon değişimi yapıldıktan sonra konsantrasyon değişimi (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm ²)
Şekil 4.54: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.55: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.56: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.57: Kesikli döngüsüz sistemde birinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)70
Şekil 4.58: Kesikli döngüsüz sistemde ikinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)71
Şekil 4.59: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)

Şekil 4.60: Kesikli döngüsüz sistemde birinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.61: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.62: Kesikli döngüsüz sistemde birinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)73
Şekil 4.63: Kesikli döngüsüz sistemde ikinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO ₃ ; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.64: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO3; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm ²)
Şekil 4.65: Kesikli döngülü sistemde Na ⁺ konsantrasyon değişimi (0,00525 M NaCl; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)75
Şekil 4.66. Kesikli döngülü sistemde Na ⁺ konsantrasyon değişimi (0,00525 M NaCl; Elektrot Alanı: 64 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)75
Şekil 4.67: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında konsantrasyon değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)
Şekil 4.68: Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot-katot sölüsyon çevriminden sonra pH tamponu varlığında konsantrasyon değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)
Şekil 4.69: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında pH değişimi (Fotoanot- katot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)
Şekil 4.70: Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot-katot sölüsyon çevriminden sonra pH tamponu varlığında pH değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)
Şekil 4.71: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

Şekil 4.72: Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot-katot sölüsyon çevriminden sonra pH tamponu varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	9
Şekil 4.73: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Katot hücresi: 0,0064 M NaNO ₃ ve 0,0025 M HCl Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	0
Şekil 4.74: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında pH değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ ve 0,0064 M NaNO ₃ , Katot hücresi: 0,0064 M NaNO ₃ ve 0,0025 M HCl Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	1
Şekil 4.75: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO ₃ ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO ₃ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	2
Şekil 4.76: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında pH değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO3 ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO3 Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO3; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	2
 Şekil 4.77: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında absorbans değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	3
Şekil 4.78: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında TOK değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO3 ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO3 Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO3; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	3
Şekil 4.79: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ , 0,0064 M NaNO ₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO ₃ , 0,0025 M; H ₂ SO ₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	4
 Şekil 4.80: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında pH değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃, 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃, 0,0025 M; H₂SO₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	5
Sekil 4.81: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında	

Sekil 4.81: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında absorbans değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃, 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃, 0,0025 M; H₂SO₄ Konsantre

hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	85
Şekil 4.82: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında TOK değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na ₂ CO ₃ , 0,0064 M NaNO ₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO ₃ , 0,0025 M; H ₂ SO ₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO ₃ ; Elektrot Alanı: 25 cm ² , Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)	86
Şekil 4.83: Toplam organik karbon giderimlerinin karşılaştırılması	86
Şekil 4.84: Absorbans değişiminin karşılaştırılması	87
Şekil 4.85: Hümik asit toksisite sonuçları	87
Şekil 4.86: Kesikli döngüsüz sistemde 24 mg/L hümik asit ve 0,0064 M NaNO ₃ varlığında yapılan toksisite ölçüm sonuçları. (a) 1 sa; (b) 2 sa; (c) 3 sa; (d) 6 sa	88
Şekil 4.87: Kesikli döngüsüz sistemde 6 saat sonunda 24 mg/L hümik asit, pH tamponu ve 0,0064 M NaNO3 varlığında yapılan toksisite ölçüm sonuçları.	89

TABLO LÍSTESÍ

Sayfa No

Tablo 2.1: Son yıllarda yapılan elektrodiyaliz çalışmaları	7
Tablo 2.2: Elektrodiyalizde kullanılan membran türleri (Strathmann, 2016)	10
Tablo 2.3: 298°K'de su içerisinde iyonik hareketlilik (Atkins ve de Paula, 2010)	14
Tablo 2.4: Literatürde BMED sistemi kullanılarak yapılan çalışmalar	21
Tablo 3.1: Microtox deneyinde yüzde oranlara göre toksisitenin belirlenmesi (Coleman ve Qureshi, 1985)	26
Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan membranların özellikleri	29
Tablo 4.1: Farklı gerilimler ve ışıklar altında yapılan çalışmaların giderim ve birikim oranları	63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
V	: Elektriksel gerilim, volt
Ι	: Akım, amper
R	: Direnç, Ω
ρ	: Materyalin özgün direnci
$\Lambda_{ m eq}$: Ekivalent iletkenlik
F	: Faraday sabiti

Kısaltmalar

Açıklama

FEK	: Fotoelektrokatalitik
FK	: Fotokatalitik
ED	: Elektrodiyaliz
FKED	: Fotokatalitik Elektrodiyaliz
UV	: Ultraviyole
Na	: Sodyum
Cl	: Klorür
K	: Potasyum
NO ₃	: Nitrat
NaCl	: Sodyum Klorür
NaNO	: Sodyum Nitrat
Na	: Sodyum
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
CdS	: Kadmiyum Sülfür
F_2O_3	: Demir (III) Oksit
ZnO	: Çinko Oksit
WO ₃	: Tungsten Trioksit
ZnS	: Çinko Sülfat
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
ТОК	: Toplam Organik Karbon
TTIP	: Titanyum (IV) izopropoksit

HNO ₃	: Nitrik Asit
DC	: Doğru Akım
CEM	: Katyon Değişim Membranı
AEM	: Anyon Değişim Membranı
SCE	: Doygun Kalomel Elektrotu
NP	: Nanopartikül
LSV	: Lineer Voltametri Taraması



ÖZET

DOKTORA TEZİ

FARKLI FOTOKATALİTİK REAKTÖRLER İLE İÇME SULARININ ARITILMASI VE DETOKSİFİKASYONU

Muhammed İberia AYDIN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

Küresel su kullanımı nüfusun ekonomik ve sanayi faaliyetlerinin gelişimi ve yaşam tarzına bağlı olarak artmaktadır. Sürdürülebilir çevre politikaları kapsamında alternatif su kaynaklarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte küresel su kaynakları, insani faaliyetler nedeniyle nitrat, arsenik, pestisitler gibi organik ve inorganik kirlenmeye maruz kalmıştır. Bu kaynakların içme suyu kaynağı olarak kullanılabilmesi için ileri arıtma bir gereksinim haline gelmiştir. İleri arıtma yöntemleri ise yüksek enerji ihtiyacına sahiptir ve arıtma maliyetlerinin düşürülmesi için enerji ihtiyacının düşürülmesi veya yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması önemlidir.

Bu nedenlerle, bu çalışmada ışık altında çalışan yeni fotoelektrokatalitik elektrodiyaliz reaktörleri tasarlanmıştır. Bu reaktörlerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Sistemler farklı gerilimler, elektrot boyutları, kirleticiler ve membran dizilimlerinde çalıştırılmış ve sistemin arıtma verimleri karşılaştırılarak sistemin geliştirilebilmesi için gerekli olan yaklaşımlar tartışılmıştır.

İlk olarak kesikli döngüsüz reaktör farklı ışıklar altında çalıştırılmış, sistemin ürettiği fotoakım değerleri takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda Xenon lambanın en yüksek fotoakım değerini verdiği tespit edilmiştir. Xenon lamba altında farklı gerilimlerde yapılan çalışmalarda arıtma veriminin ve fotoakımın artan gerilim ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Sistemin geriliminin artması, elektrodiyaliz prosesinin verimini arttırmakta ve fotoakıma katkı sağlamaktadır. Bu

şekilde yapılan çalışmalarda yüksek gerilimlerde (5-10V) %40'a kadar sodyum giderimi elde edildiği tespit edilmiştir.

İkinci olarak sistemde pH değişimleri takip edilmiştir. Işık altında çalıştırılan sistemde fotoanot hücresinde fotokatalitik reaksiyonlar ve elektrodiyaliz prosesinin etkisi ile pH değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Fotoanot bölmesinde meydana gelen pH düşüşünün sistem verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Fotoanot bölmesinde düşük pH ile çalıştırılan sistemde %2'lik bir sodyum giderimi gözlemlenmiştir. NaNO₃ ile yapılan çalışmalarda sistemin NaCl gideriminde olduğu gibi benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Kesikli döngülü çalıştırılan sistemde daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun nedeni pH değişiminin kontrol altında tutulabilmesi olduğu düşünülmektedir. Döngüsüz sistemde katot bölmesinde pH yükselirken, fotoanot bölmesinde düştüğü gözlemlenmiştir. Döngülü sistemde katot ve fotoanot hücreleri sürekli karışım halinde olduğu için pH'ta değişim gözlemlenmemiştir. Bu sayede konsantrasyon polarizasyonunun da önüne geçilebildiği düşünülmektedir.

Sistemde organik madde giderimi için hümik asit model kirletici olarak kullanılmış, fotoanot hücresinde %56 civarında bir giderim olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte aynı numunede toksisitenin de azaldığı görülmüştür.

Aralık 2017, 125 sayfa.

Anahtar kelimeler: Fotokataliz, elektrodiyaliz, membran, fotoelektrokataliz

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DETOXIFICATION AND TREATMENT OF DRINKING WATER WITH DIFFERENT PHOTOCATALYTIC REACTORS

Muhammed İberia AYDIN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

The global water use is increasing depending on the development of industry, changes in lifestyle, economic and industrial activities due to population growth. In the context of sustainable environmental policies, development of alternative water resources is needed. However, global water resources have been subjected to organic and inorganic pollutants such as nitrate, arsenic, pesticides due to human activities. For these resources to be utilized as a source of drinking water, advanced treatment has become a necessity. Advanced treatment methods have high energy requirements and it is important to reduce energy needs or use renewable energy sources to reduce treatment costs.

For these reasons, novel photoelectrocatalytic electrodialysis reactors designed in this study and the changes in these reactors have been examined. The systems were operated at different potentials, electrode sizes, contaminants and membrane arrays. The treatment efficiencies and the other changes of the system were compared.

Initially, the batch reactor without cycle was operated under different lights, and the photocurrent values produced by the system were monitored. It has been found that the Xenon lamp gives the highest photocurrent value in the obtained results. It has been found that the efficiency of the treatment and photocurrent generation increased with increasing potential

under Xenon lamp illumination. Increasing the potential of the system increases the efficiency of the electrodialysis process and provides a supplement for photocurrent. Studies have shown that sodium uptake of up to 40% is obtained at high potentials (5-10 V).

Secondly, pH changes were monitored in the system. Photocatalytic reactions in the photoanode cell and the effect of the electrodialysis process decrease pH of photoanode cell in the system operated under light. It has been observed that low pH in the photoanode reduces system efficiency. Sodium removal of 2% was observed in the system at low photoanode cell pH values. Studies with NaNO₃ have shown that the system gives similar results as NaCl removal. Higher efficiency has been achieved in the batch reactor with cycled system. In the non-cyclic system, while the pH was rising at the cathode section, it was observed a decrease of pH at the photoanode section. In the cycling system, no change in pH was observed because the cathode and photoanode cells were in a continuous mix. It is found that concentration polarization may be avoided in this respect.

Humic acid was used as a model contaminant for organic matter removal in the system, and it was observed that the photoanode cell had a removal of about 56%. A decrease in toxicity is also observed in the same sample.

December 2017, 125 pages.

Keywords: Photocatalysis, electrodialysis, membrane, photoelectrodialysis

1. GİRİŞ

1.1. LİTERATÜR ÖZETİ

Nanoteknoloji, nanoboyutta atom ve moleküllerin kontrol edilerek mükemmel özelliklere sahip yeni yapıların oluşturulduğu disiplinlerarası bir alandır. Geliştirilen nanopartiküller ve nanofilmler ile fotokatalizörlerin güneş ışığını kullanma kapasitesinin artırılması konuları solar enerji ve solar arıtma alanında üzerinde en çok çalışılan alanlardandır.

Fotoelektrokatalitik (FEK) arıtma, fotokatalitik arıtmaya göre güneş enerjisini 5-20 kat gibi çok daha fazla verimle kullanabilen henüz gelişmeye başlamış bir arıtma sistemidir. FEK sistemleri yapı olarak elektrodiyaliz sistemlerine benzemektedir. FEK sistemi iki elektrot arasında iyon değiştirici membranlar ile ayrılmış hücrelerden oluşur. Elektrotlardan biri fotokatalizör ile kaplıdır, bu sayede güneş ışınları içerisindeki UV ışığı ile elektrik ihtiyacı karşılanır. İyon değişimi yapabilen seçici geçirgen membranlar sayesinde, istenmeyen iyonların su kaynağından ayrılması sağlanmaktadır. Literatürde ağır metaller, azo boyaları ve ilaç atıklarının arıtılması için adsorpsiyon-kemisorpsiyon, elektrokimyasal arıtma, iyon değiştirme, fotokatalitik oksidasyon gibi yöntemler sıkça araştırılmıştır. Fotoelektrokatalitik sistemler ile atıksuların arıtılması konusunda çeşitli çalışmalar olmasına rağmen içme sularının arıtılması konusunda yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Elektrodiyaliz (ED) prosesi, elektroliz ve diyaliz proseslerinin birleştirilerek belirli bir elektrik gerilimi altında, anyon ve katyon seçici membranlar kullanılarak sudan iyonların ayrılması işlemidir. Endüstride suların tuzsuzlaştırılması, atıksu miktarının azaltılması, saf su üretilmesi ve değerli yan ürünler elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Her ne kadar düşük kütleli iyonların ayrılmasında başarılı sonuçlar verse de, enerji maliyeti yüksektir ve suda iyon halinde bulunmayan maddelerin arıtılması konusunda uygulanabilir bir yöntem değildir.

Bu bağlamda fotoelektrokatalitik arıtma ve elektrodiyaliz prosesinin birleştirilerek yeni bir arıtma sisteminin oluşuturulması planlanmaktadır. Elektrodiyaliz sistemi özellikle organik maddelerin gideriminde yetersiz kalmaktadır, bununla birlikte fotokatalitik arıtma ile ortaya serbest radikaller çıkmakta ve bu serbest radikaller yardımı ile organik maddelerin parçalanması mümkün hale gelmektedir. İki sistemin birleştirilmesi ile birlikte elektrodiyaliz prosesi ile giderilemeyen organik maddelerin oksidasyonunun mümkün hale gelebileceği düşünülmektedir. Ayrıca fotokatalitik arıtma ile güneş enerjisi ya da UV ışığı ile fotoakım oluşumu gerçekleşmektedir. Yüksek enerji ihtiyacı olan elektrodiyaliz sisteminin akım ihtiyacının bir kısmının fotokatalitik proses sonucu oluşan fotoakım ile sağlanabileceği ve bu sayede enerji maliyetinin düşürülebileceği düşünülmektedir.

1.2. TEZİN AMACI

Bu çalışmada fotokataliz prosesi ile elektrodiyaliz prosesinin bütünleşik bir sistem haline getirilerek bir fotokatalitik elektrodiyaliz (FKED) prosesinin oluşturulması amaçlanmaktadır. Bu sayede elektrodiyaliz prosesinin iyonları ayırabilme özelliği ile fotokataliz prosesinin ortamdaki maddeleri parçalayabilme özelliğinin birleştirilmesi amaçlanmaktadır. Işık ile uyarılan fotokatalizörlerin değerlik bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına çıkarabilmesi özelliği sayesinde sisteme ekstradan akım sağlayacağı ve elektrik ihtiyacını azaltacağı düşünülmektedir. Bu sayede düşük gerilimler altında iyon değişimi yapabilen, aynı zamanda da içme sularının içerisinde bulunabilecek olan organik maddeleri daha basit yapılara parçalayabilecek bir sistem olacağı planlanmaktadır.

Kesikli döngülü ve kesikli döngüsüz olarak iki farklı şekilde kurulması planlanan FKED sisteminin solar ışık altında düşük elektrik sarfiyatı ile çalışabileceği, bu sayede su arıtımının daha ucuz ve güvenli bir hale getirebileceği düşünülmektedir.

Çalışmada FKED sisteminin solar arıtma verimine içme suyu bileşenlerinin (iletkenlik, anyonlar, pH, vb.) ve FKED işletme koşullarının (ışık şiddeti, elektrik gerilimi, vb.) etkileri laboratuvar ölçeğinde araştırılacaktır. Çalışmada özellikle yeraltı sularında bulunan NaCl ve NaNO₃ arıtılacak kimyasallar olarak seçilmiştir. Farklı ışıklar, farklı elektrik gerilimleri ve farklı işletme şartlarında sistemin verimliliği ele alınarak sistemin çalışma prensipleri açıklanmaya çalışılacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

Küresel su kullanımı nüfusa bağlı olarak ekonomik gelişim, yaşam tarzlarındaki değişimler, ticari ve sanayi faaliyetlerin artması gibi sebeplerle artmaktadır. Yaklaşık olarak 1,4-2,1 milyar insanın Afrika, Akdeniz bölgesi, Orta Doğu, Yakın Doğu, Güney Asya, Kuzey Çin, Avustralya, ABD, Meksika gibi kuraklık riski bulunan bölgelerde yaşadığı tahmin edilmektedir (Arnell, 2004, Vorosmarty ve diğ., 2000). Bununla birlikte küresel iklim değişikliği nedeniyle 3,2 milyara kadar kişinin 2100 yılına kadar kuraklık sıkıntısı yaşayacağı düşünülmektedir (Carmo-Silva ve diğ., 2009). Su sıkıntısı özellikle Türkiye, İspanya, Portekiz, İtalya, Fransa, Yunanistan, İngiltere gibi Avrupa ülkeleri için de kritik bir sorun haline gelmektedir. Değişen iklim, artan nüfus, azalan kaynaklar ve artan su ve enerji ihtiyaçları ile mücadele edebilmek için yeni enerji ve düşük maliyetli arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi sürdürülebilir gelişme yaklaşımı için zaruridir.

Alternatif su kaynaklarının geliştirilmesi bütünleşik su kaynağı yönetimi kapsamında en belirgin yöntemlerden biridir. Fakat zaman içerisinde su kaynakları nitrat, arsenik, pestisitler gibi organik ve inorganik kirlenmeye maruz kalmıştır. Bu nedenle ileri arıtma yöntemleri gerekli hale gelmektedir. Fakat neredeyse bütün ileri arıtma yöntemleri yüksek enerji ihtiyacına sahiptir, bu durum arıtma maliyetinin düşürülmesini önemli hale getirmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi arıtma maliyetini düşürerek ekonomiye katkı sağlama ve çevresel etkileri düşürme potansiyeline sahiptir (Quteishat ve Abu-Arabi, 2006). Güneş enerjisi güneş havuzlarında termal enerji kaynağı, fotovoltaik hücrelerde elektrik üretimi gibi alanlarda kullanılabilmektedir. Ayrıca, suların tuzsuzlaştırılması konusunda doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılabilmesi mümkündür. Güneş enerjisi santralleri dolaylı olarak çok aşamalı ani distilasyon (Khoshrou ve diğ., 2017), membran distilasyonu (Rahaoui ve diğ., 2017), evaporasyon (Sharan ve Bandyopadhyay, 2017), ters ozmos (Muñoz ve Becerril, 2014) ve elektrodiyaliz (Gonzalez ve diğ., 2017, Fernandez-Gonzalez ve diğ., 2015) proseslerinde kullanılabilmektedir. Güneş panellerinin verimliliği bölgeden bölgeye değişmekte, artan sıcaklıkla birlikte enerji üretim verimliliği azalabilmektedir. Aynı zamanda fotovoltaik hücrelerin üretiminde Cd, Pb, Ni gibi yüksek toksisiteye sahip maddeler kullanılabilmektedir, son yıllarda çevre kurumları tarafından bu maddemelerin kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir.

Doğrudan çalışan solar sistemler, güneş enerjisi santrallerinden bağımsız olarak çalışırlar. Geçtiğimiz yıllarda solar buharlaştırma, solar distilasyon, fotokatalitik arıtma gibi arıtma teknolojileri doğrudan güneş ışığı altında çalışabilecek şekilde pilot ve tam ölçekli olarak geliştirilmiştir (Zhang ve diğ., 2018, Onotri ve diğ., 2017, Dhatshanamurthi ve diğ., 2017). Güneş enerjisi ile çalışan sistemler, aynı zamanda güneş ışınlarının belirli bir kısmını oluşturan UV ışınları sayesinde pek çok toksik organik maddeyi yan ürün oluşturmadan daha basit ve zararsız formlara oksidize edebildiği için güvenli olarak nitelendirilse de, bazı zararlı yan ürünler oluşturabileceğine dair çalışmalar bulunmaktadır (Vasilache ve diğ., 2013). Arsenik, ağır metaller, nitrat gibi inorganik kirleticilerin arıtımında elektrodiyaliz prosesi kullanılabilmektedir (Onorato ve diğ., 2017). Bununla birlikte hem inorganik hem de organik kirleticilerin giderilebildiği bütünleşik bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır (Bacher ve diğ., 2017).

Nanoteknoloji malzeme bilimi, elektronik, optik, ilaç, plastik, enerji ve çevre gibi pek çok alanda uygulama ve yeni özellikler sağlayan en az 1 nm boyutundaki atom ve molekülleri kontrol eden disiplinler arası bir teknolojidir (Qian ve Hinestroza, 2004, Zhou ve diğ., 2012). Dünyadaki fosil yakıtlarının sınırlı olması nedeniyle alternatif enerjilerin geliştirilmesi üzerine çok yoğun çalışmalar yapılmıştır. Alternatif enerjiler içerisinde çevresel kirlilik problemleri açısından en temizi ve en ucuzu güneş enerjisidir.

Yarı iletken maddeler arasında titanyum dioksit (TiO₂), ucuz, uygun bant aralığına sahip olması, kararlı olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle en çok kullanılan katalizördür (Gaya, 2013). Günümüzde TiO₂ gibi yarı iletken katalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik sistemler güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretimi (Lianos, 2011, Watanabe ve diğ., 1999), hava (Watanabe ve diğ., 1999) ve su arıtımından (Chong ve diğ., 2010, Bahnemann, 2004, Lee ve diğ., 2016) kendi kendini temizleyen ekolojik malzemelerin üretimine kadar pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır (Doganli ve diğ., 2016, Bedford ve Steckl, 2010).

TiO₂'nin su arıtımında uygulanabilmesi için son 20 yıldan beri yukarıda sıralanan üç problem üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalardan en önemlisi çeşitli nanofilm kaplama metotlarının geliştirilmesidir (Gupta ve Tripathi, 2011, Butterfield ve diğ., 1997, Hosono ve diğ., 2007). Günümüzde sprey kaplama (Fujihara ve diğ., 2007), sputtering kaplama (Cahill ve Allen, 1994), elektroforetik kaplama (Lin ve diğ., 2003), spin kaplama (Firdaus ve diğ., 2012), kimyasal buhar kaplama (Yeung ve Lam, 1983) gibi çok çeşitli

kaplama teknikleri geliştirilmiştir. Nanofilm kaplama ile birlikte TiO₂ çeşitli yüzeylere tutturularak TiO₂ nanopartiküllerinin sudan ayrılması problemi büyük ölçüde çözülmüştür. Güneş ışığının yaklaşık %6.3'ü UV ve %93.6'ü görünür ışıktır. Dolayısı ile TiO₂'in UV ışınlarının yanı sıra görünür dalga boyundaki güneş ışıklarını da kullanabilmesi için TiO₂ çok çeşitli metal ve metal olmayan doping işlemleri çalışmaları çok yoğun bir şekilde devam etmektedir (Selcuk ve diğ., 2004b, Rahmani ve diğ., 2011, Akpan ve Hameed, 2010).

Literatürde TiO₂ gerek adsorpsiyon gerekse fotokatalizör olarak su arıtımı için yaygın olarak araştırılmıştır (Lee ve diğ., 2001, Ryu ve Choi, 2007, Selcuk ve diğ., 2004a, Selcuk ve diğ., 2003, Selcuk ve diğ., 2004c, Tanaka ve diğ., 1996, Zhang ve diğ., 2009, Zhong ve diğ., 2006). TiO₂ nanotüpleri ile azo boyalarının toksik özelliklerinin giderilebildiği bildirilmiştir (Ferraz ve diğ., 2013). Literatürde elektrokimyasal (Kobya ve diğ., 2003, Kobya ve diğ., 2009), iyon değiştirme (Rengaraj ve diğ., 2001), adsorpsiyon-kemisorpsiyon (Faust ve Aly, 2013), fotokatalitik oksidasyon (Chong ve diğ., 2010, Lee ve diğ., 2016) gibi yöntemler su arıtımında kullanılmıştır. TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeylere nanofilm olarak kaplanması ve fotokatalitik arıtma amacıyla kullanılmaşı son yıllarda geliştirilmiş bir tekniktir.



Şekil 2.1: Bir FKED reaktörün görünümü

2.1. ELEKTRODİYALİZ PROSESİ

Elektrodiyaliz ünitesi üzerinden bir gerilim geçen anyon ve katyon elektrotların arasında bulunan anyon ve katyon seçici membranlardan oluşur (Şekil 2.2). Anyon ve katyon seçici membranların arasında kalan bölüme hücre adı verilmektedir. Anot ve katot arasında oluşturulan gerilim ile pozitif yüklü iyonların katoda, negatif yüklü iyonların ise anoda hareket etmeleri sağlanır. Katyonlar negatif yüklü katyon seçici membranlardan geçebilirken, pozitif yüklü anyon seçici membranlar tarafından tutulur. Anyonlar için de tam tersi söz konusudur. Sonuç olarak bazı hücrelerde iyon birikimi meydana gelirken, bazılarında da iyon miktarında azalma meydana gelir. Elektrodiyaliz ünitesinde iyonların hareketini sağlayan sürücü kuvvet ise uygulanan elektrik gerilimidir.



Şekil 2.2: Bir elektrodiyaliz reaktöründe iyonların değişimi.

Elektrodiyaliz prosesi endüstride tuzlu suların tuzsuzlaştırılmasında sıkça kullanılmaktadır (Mei ve Tang, 2018). Bunun dışında acı suyun içme suyu haline getirilmesi (Malek ve diğ., 2016) ve kimyasal üretiminde kullanımı da mümkündür (Tablo 2.1). Ticari elektrodiyaliz sistemleri 200'e kadar hücreden oluşabilmektedir. Her ne kadar çoklu hücre kullanımının avantajları olsa da, ilk kurulum, işletme ve elektrik maliyetleri dezavantajlı yanlarındandır (Pirsaheb ve diğ., 2016).

Uygulama	Proses Türü	
Kanalizasyon atıksularından tarımsal ihtiyaçlara yönelik su elde edilmesi	Büyük ölçekli	(Abou-Shady, 2017)
Çinko kaplama sanayisinden ürün geri kazanımı	Laboratuvar ölçekli	(Bittencourt ve diğ., 2017)
Endüstriyel kimyasal üretimi atıksularının arıtımı	Laboratuvar ölçekli	(Wei ve diğ., 2017)
Atıksu çamurlarından fosfor geri kazanımı	Pilot ölçekli	(Červenková ve diğ., 2017)
Elektrokaplama endüstrisi atıksularından ürün geri kazanımı	Endüstriyel ölçekli	(Benvenuti ve diğ., 2017)
Badem endüstrisi atıksularının arıtılması	Laboratuvar ölçekli	(Valero ve diğ., 2015)
Tuzsuzlaştırma endüstrisi atıksularından enerji elde edilmesi	Laboratuvar ölçekli	(Tedesco ve diğ., 2015)
Fermentasyon atıklarından amonyum sülfat geri kazanımı	Laboratuvar ölçekli	(Lee ve diğ., 2003)
Düşük enerjili desalinasyon ve sıfır atık yaklaşımı ile minimalize edilmiş sıvı deşarjı için elektrodiyalizin kullanılması	Pilot ölçekli	(Tufa ve diğ., 2015)

 Tablo 2.1: Son yıllarda yapılan elektrodiyaliz çalışmaları

Elektrodiyaliz prosesi basınç sürücülü membran sistemleri ile karşılaştırıldığında membran tıkanması ters elektrodiyaliz uygulaması sayesinde asgari seviyelere indirilebilmektedir. Gerilimin ters olarak uygulandığı ters elektrodiyaliz (EDR) prosesinde, arıtma işlemi tersine çevrilerek membran üzerindeki birikim azaltılabilmektedir. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığında membrandan iyonların sızması istenmeyen bir durumdur. Ayrıca elektrodiyaliz prosesinde sadece iyonların ayrılması mümkündür. Her ne kadar organik maddelerin iyon yapısındaki maddelerden ayrılması mümkün olsa da, organik madde giderimi gerçekleştirilememektedir, bu nedenle bazı durumlarda oksidasyon ve ayrım verimlerinin yükseltilebilmesi için ön arıtma uygulanması gerekebilmektedir (Yan ve diğ., 2015). Elektrodiyaliz prosesinin avantajları ve dezantajları şu şekilde sıralanabilir (Asano, 2007);

Avantajlar:

- Ön arıtma gereksinimi diğer membran proseslerine göre daha azdır. Genel olarak kaba filtreleme yeterli olmaktadır,
- Düşük basınçta çalıştırılabilmektedir,
- EDR prosesi ile birlikte membran ömrü uzatılabilmektedir, aynı zamanda bakım aralıkları daha uzundur,
- Membran temizliğinde antiskalant ihtiyacı olmamaktadır,
- Yüksek iyon konsantrasyonuna sahip suların arıtımında kullanılabilmektedir,
- Bipolar membranların kullanılması ile birlikte atıksulardan asit ve baz elde edilmesi mümkündür (Tongwen, 2002),
- EDR sistemleri 1 ppm'e kadar serbest bakiye klor konsantrasyonu varlığında çalıştırılabilmektedir (Pilat, 2001).
- EDR membranları, ters ozmos membranlarıyla karşılaştırıldığında daha uzun membran ömrüne sahiptir (EDR membranları: 7-10 sene, ters ozmos membranları: 5-7 sene) (Pilat, 2001).

Dezavantajlar:

- Düşük çözünürlüğe sahip tuzların membran yüzeyinde birikerek tıkanmaya neden olabilmektedir,
- Membranlarda organik maddeler nedeniyle tıkanma problemi oluşabilmektedir,
- Mikroorganizmaların ve organik kirleticilerin ayrımında verimli değildir,
- Enerji maliyeti yüksek olabilmektedir,
- Deneyimli personel ihtiyacı daha fazladır.

Elektrodiyaliz, uzun süredir laboratuvar ve ticari ölçekli olarak araştırılmaktadır. Bununla birlikte proseste karşılaşılabilen temel problemlerin çözülebilmesi ve uygulanabilirliğinin arttırılması için araştırma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine ve düşük elektrik direncine sahip membranların geliştirilmesi gerekmekte, aynı zamanda membranların kimyasal ve termal stabilitelerinin arttırılması gerekmektedir (Strathmann, 2010). Proses maliyetini etkileyen durumlardan biri olan membran maliyetinin de azaltılması gerekmektedir.

2.1.1. Elektrodiyaliz Prosesi Bileşenleri

Elektrodiyaliz prosesinin çalıştırılabilmesi için iyon seçici membranlar, doğru akım kaynağı, elektrotlar ve elektrolit sıvılarına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.1.1.1. Doğru Akım Güç Kaynağı

Elektrodiyaliz sisteminde sürücü kuvvet iki elektrot arasında oluşturulan gerilim ile sağlanmaktadır. Bu gerilimin sağlanabilmesi için, elektrotlara bir doğru akım güç kaynağı ile elektrik gerilimi uygulanması gerekmektedir. Doğru akım kaynakları farklı volt ve amperlerde çalışabilen sistemlerdir.

2.1.1.2. İyon Seçici Membranlar

Elektrodiyaliz prosesinde iyon seçici membranlar anyon ve katyonların taşınımı için kullanılmaktadır. Bu membranlar türlerine göre sınıflandırılabileceği gibi, çalışma prensiplerine göre de tasnif edilebilmektedirler. Bu membranlar genel olarak hidrokarbon ya da kısmen halojenli hidrokarbonlardan, perfluorokarbon polimerlerinden veya inorganik malzemelerden elde edilebilmektedir. İyon değiştirici membranların genel özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Genel olarak elektrodiyaliz membranlarında aranan başlıca özellikler şöyledir (Strathmann, 2016);

- Yüksek seçicilik, bir iyon seçici membran karşıt iyonları yüksek oranda geçirirken, yapısıyla aynı değerliğe sahip iyonların geçişine izin vermemelidir,
- Düşük elektrik direnci
- Yüksek mukavemet ve stabilite
- Yüksek kimyasal stabilite
- Düşük maliyet

İyon değiştirici membranların tarihsel gelişimi incelendiğinde, genel olarak bu özelliklerin hepsinin sağlanması oldukça zordur. Çoğu zaman farklı özellikleri belirleyen parametreler, diğer özelliklerin etkilerini azaltır ya da yok eder.

Membran Türü	Yapısı	Membran İçeriği
Katyon Değiştirici	Anyon yapısında, katyon	SO ₃ -
	geçişine izin verirken	COO
	anyonları itme özelliğine	PO_32^-
	sahip sabit iyonlar	PHO ₂ ⁻
		AsO ₃ ²⁻
		SeO ₃ ⁻
Anyon Değiştirici	Katyon yapısında, anyon	$^{+}\mathrm{NH}_{2}\mathrm{R}$
	geçişine izin verirken	⁺ NH R ₂
	katyonları itme özelliğine	⁺ N R ₃
	sahip sabit iyonlar	$^{+}P R_{3}$
		$^{+}S R_2$
Amfoterik İyon	Negatif ve pozitif yüklü	
Değiştirici	iyonlar rastgele	
Membranlar	dağıtılarak sabitlenir	
Bipolar Membran	Anyon ve katyon seçici	
	membranların birbirine	
	yapıştırılması ile elde	
	edilir	
Mozaik iyon	Makroskopik polimer	Cr(OH) ₃
değiştirici membran	yapıları üzerine	$Fe(OH)_3$
	sabitlenmiş negatif yüklü	-NR ₂
	iyonlar ve nötr polimer	R-PO ₃ H
	matriks üzerine rastgele	
	dizilmiş pozitif yüklü	
	iyonlar	

Tablo 2.2: Elektrodiyalizde kullanılan membran türleri (Strathmann, 2016)

2.1.1.3.Elektrotlar

Elektrodiyaliz sisteminde elektrotlar, sistemde iyonların hareketini sağlayabilmek için kullanılır. Sistemde elektrotlar doğru akım kaynağına bağlı olarak çalıştırılmaktadır. Elektrodiyaliz sistemi içerisindeki elektrot, bağlı olduğu akım yönüne göre pozitif ya da negatif yüklenerek iyonları kendisine çeker ya da iter.

Elektrodiyaliz sistemlerinde elektrot seçimi önemlidir, zira sistem içerisinde oluşabilecek tepkimelere ve ortaya çıkan ürünlere karşı fiziksel ve mekanik olarak mukavemet gösterebilmesi gerekmektedir. Elektrodiyaliz hücresinde ideal şartların elde edilebilmesi için kullanılacak elektrotların özellikleri aşağıdaki gibidir (İlhan, 2012):

- Yüksek mekanik direnç,
- Kimyasal ve elektrokimyasal stabilite,
- Yüksek elektriksel iletkenlik,
- Farklı reaktör tasarımlarında kullanılabilmesi için kolay şekillendirilebilir olması,

- Uygun redoks reaksiyonlarının oluşması,
- Kullanım ömrünün uzun olması,
- Toksisite ya da kirlilik oluşturmamaması,
- Maliyetinin düşük olması,
- Kolay elde edilebilmesi.

Anot bölmesinde genel olarak korozif yapıda ürünler meydana geldiği için, elektrotlar platin ya da titanyum gibi malzemelerden yapılır (Bernardes ve diğ., 2013). Bunun dışında ticari olarak, grafit ya da işlenmiş karbon türevleri, nikel, alüminyum, TiO₂, iletken seramik gibi pek çok elektrot tipi kullanılmaktadır (Pletcher, 2013).

Son yıllarda karbon bazlı elektrotların geliştirilmesi konusunda önemli çalışmalar yapılmıştır. Özellikle deiyonizasyon uygulamalarında kullanılan karbon bazlı elektrotlar, mezoporoz karbon elektrotları, polimer kompozit yapıdaki karbon elektrotlar, karbon levha elektrotları gibi karbonun farklı allotropları kullanılarak üretilebilmektedir (Thamilselvan ve diğ., 2016).

2.1.1.4. Elektrolit Solüsyonu

Membran hücrelerinde elektrot ve membranlar arasında kalan bölmede iletkenliğin ve iyon geçişlerinin sağlanabilmesi amacıyla elektrolit solüsyonu kullanılır. Elektrolit solüsyonunun içeriği çalışılacak olan su türü ve elde edilmek istenen ürüne göre değişiklik gösterebilmektedir. Elektrolit solüsyonunun yapısına göre katot bölmesinde OH⁻, hidrojen gazı, anot bölmesinde ise H⁺, oksijen ve serbest klorür gazı meydana gelebilmektedir (Nayar ve diğ., 2017).

2.1.1.5.Diğer bileşenler

Genel olarak endüstriyel ya da laboratuvar ölçekli çalışmalarda bölmelerin birbirinden ayrılmasını sağlamak, elektrotların membranlara ya da membranların birbirleri ile olan temasını engelleyebilmek ve membranları sabit tutabilmek için ayırıcı (spacer) yapılar kullanılmaktadır. Bu yapılar genel olarak yalıtkan malzemelerden üretilir, yukarıda sayılan özelliklerinin yanında iki membran arasında kalan bölgede solüsyonun eşit bir şekilde dağılmasını sağlar. Paralel olarak dizilen elektrodiyaliz hücrelerinde konsantre/ürün akılarının doğru hücreye yönlendirilebilmesi için de kullanılabilmektedir (PCA, 2018).

Ana bileşenler dışında elektrodiyaliz prosesinde ürün/konsantre pompaları, basınçölçer, akım ölçer gibi ekipmanlar kullanılabilmektedir.

2.1.2. Elektrodiyaliz Prosesinde Enerji İhtiyacı

Elektrodiyaliz ünitesinde iki ana kaynakta enerji ihtiyacı oluşmaktadır:

- İyonların hareketinin sağlanabilmesi için uygulanması gereken gerilim
- Hücre içerisinde istenen akının sağlanabilmesi için kullanılan pompalardan kaynaklanan enerji sarfiyatı

Farklı elektrodiyaliz uygulamaları ile farklı sarfiyatlar oluşabileceği gibi, genel olarak sistemin enerji ihtiyacı bu iki ana kaynakta meydana gelmektedir. Solüsyon içerisindeki iyonların hareketinin ve membranlardan geçişinin sağlanabilmesi için asgari miktarda bir enerji uygulanması gereklidir. Gibbs fonksiyonu ile açıklanabilen bu asgari enerji ihtiyacı, ideal şartlar düşünülerek hesaplanabilmektedir. Bununla birlikte herhangi bir ölçekte çalıştırılan elektrodiyaliz prosesinde ideal şartları sağlamak oldukça zordur. Sistemde iyon transferi sırasında meydana gelen sürtünme ile verilen enerjinin bir kısmı ısı olarak kaybedilecektir. Bu iki ana unsur dışında ayrıca elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonlarda da bir miktar enerji harcanmaktadır.

Besleme solüsyonundan konsantreye iyon taşınımının sağlanabilmesi için gerekli olan toplam enerji ihtiyacı, zamana bağlı olarak sisteme uygulanan akım ile gerilimdeki düşüş ile ifade edilebilir.

$$E = I_{st} U_{st} t \tag{2.1}$$

Besleme solüsyonundan konsantreye iyon transferinin sağlanabilmesi için gereken enerji (E), sisteme uygulanan akım (Ist), sisteme uygulanan elektrik geriliminin düşüşü (Ust) ve zamanın bir fonksiyonudur.

Elektrik geriliminin düşüşü, elektrodiyaliz içeirsinde oluşan dirençlerin ve farklı konsantrasyonlardaki solüsyonlar arasında oluşan gerilim olarak ifade edilebilir. Sistem içerisinde oluşan direnç ile meydana gelen enerji kaybı, sistemde oluşabilecek diğer enerji kayıplarından daha yüksektir (Strathmann, 2016). Membran seçimi yapılırken, elektriksel direnci daha düşük olan membranların tercih edilmesinin nedeni bu enerji kayıplarını asgari

seviyeye indirebilmektir. Bununla birlikte, membranların birbirlerine yakın olarak konumlandırılması solüsyondan kaynaklı direncin azaltılması için oldukça önemlidir. Ayrıca sınır tabakadaki iyonların azalması ile sonuçlanan konsantrasyon polarizasyonu da sistemdeki gerilim düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle sistem içerisinde uygun hidrodinamik şartların sağlanması büyük bir önem taşımaktadır.

Toplam gerilim düşüşü, sistem içerisinde üç kısımda meydana gelmektedir (Strathmann, 2004):

- 1. Diluat ve konsantre solüsyonları arasında bulunan membranlar ve sınır tabakaları ile solüsyon arasında,
- 2. Solüsyonların dirençleri nedeniyle,
- 3. Membranların dirençleri nedeniyle.

Bu nedenle elektrodiyaliz sistemleri tasarlanırken, oluşabilecek dirençler hesaba katılarak toplam gerilim düşüşü asgari seviyeye indirilmelidir. Membran dirençleri mümkün olduğunca düşük olmalı, sistemde konsantrasyon polarizasyonunun ve su hidrolizinin gerçekleşmemesi için uygun şartlar sağlanmalı ve sistemin fiziki tasarımı bu bilgiler ışığında yapılmalıdır.

2.1.3. Elektrodiyaliz Hücresinde Kütle Taşınımı

 H^+ ve OH⁻ iyonları haricinde, su içerisinde farklı iyonların hareketliliği birbirine çok yakındır (Tablo 2.3). Elektrotlara bir gerilim uygulandığında, iki elektrot arasında normal şartlarda rastgele hareket eden iyonlar elektrik alanı şiddetine maruz kalır. H^+ iyonunun yüksek mobilitesi, su dipolleri ile elektriksel yükler arasında meydana gelen moleküler etkileşimler sonucu protonlar hidronyum (H₃O⁺) iyonlarını oluşturur. Hidronyum iyonunda oksijene bağlı olan her bir H atomu, eşit seviyede pozitif yük taşır. Tuz iyonlarından farklı olarak proton, tünel mekanizması adı verilen bir mekanizma ile bir hidronyumdan diğerine hareket eder (Strathmann, 2016).

Katyonlar	$u/(10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1})$	Anyonlar	$u/(10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1})$
H^{+}	36,23	OH-	20,64
Na^+	5,19	Cl ⁻	7,91
\mathbf{K}^+	7,62	Br⁻	8,09
Zn^{2+}	5,47	SO4 ²⁻	8,29
$\mathrm{NH_4}^+$	7,63	NO ₃ -	7,40

Tablo 2.3: 298°K'de su içerisinde iyonik hareketlilik (Atkins ve de Paula, 2010)

Bu durum H⁺ iyonlarının su içerisindeki yüksek hareket kapasitesini açıkladığı gibi, anyon değiştirici membran içerisindeki yüksek hareketliliğini de anlaşılabilir kılmaktadır. Buna karşın, anyon değiştirici membranlar içerisinde tuz iyonlarının hareket kapasitesi oldukça düşüktür. Elektrodiyaliz hücresi içerisinde suyun parçalanmasının istenmeme nedenlerinden biri de bu yüksek hareket kapasitesidir. Bu taşıma mekanizmasının bir benzeri OH⁻ iyonları için de geçerlidir, iyon hareketliliğinin diğer tuz iyonlarına göre daha yüksek olduğu Tablo 2.3'de görülmektedir.

Katyon ve anyon seçici membran içerisinde karşı iyon değişim sıraları aşağıdaki gibidir (Strathmann, 2016):

Katyon Seçici:
$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ag^{+} > K^{+} > NH_{4^{+}} > Na^{+} > Li$$

Anyon Seçici: $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$

Elektrodiyaliz sistemi birbirine benzeyen hücrelerden oluşmaktadır. Her hücrenin geometrik yapısı ve giren debi birbirinin aynısıdır. Böylece hücreler arasındaki hidrodinamik şartların aynı olması sağlanır. Ticari elekrodiyaliz sistemleri genel olarak bu prensip üzerine inşa edilse de, farklı kullanım örnekleri de mevcut olabilmektedir. Diluat ve konsantre hücrelerinin aynı özelliklerde inşa edilmesi, yük kayıplarını ve hücreler arasında farklı basınçların oluşmasını engeller. Hücreler arasında farklı basınçların oluşması, solüsyonların membranda bulunabilecek açıklıklardan yan hücrelere sızmasına neden olabilmektedir. Özellikle konsantre hücresindeki solüsyonun diluat hücresine sızması istenmeyen bir durumdur.


Şekil 2.3: Elektrodiyaliz hücrelerinde konsantrasyon ve elektrik gerilimi gradyanlarının şematik gösterimi (Strathmann, 2004).

İyon değiştirici membranlarda kütle transferi elektrik gerilimi ve elektrik konsantrasonunun gradyanıdır. Hücrelerdeki solüsyonların homojen bir şekilde dağıldığı varsayılırsa, membran yüzeyine yakın bölmede oluşan sınır tabakasında laminer bir akış olduğu düşünülebilir. Ters yüklerin membran içerisindeki akışı, solüsyondakine göre daha fazladır. Bu nedenle sınır katmanı diluatta membranlara doğru azalır, konsantrede ise artar (Şekil 2.3).

Teoride, yüksek seçici geçirgen yapıya sahip membranlarda hareket halindeki iyonların konsantrasyonu, membrandaki sabit iyonlarla aynıdır. Böylece membran ve homojen solüsyon içerisindeki iyonlar sürücü kuvvetinin etkisiyle hareket eder. Laminer sınır tabakalarında oluşan iyon akıları, hareket ve difüzyon gradyanının bir sonucudur. Solüsyonlardaki ve membranlardaki akılar eşzamanlı olarak gerçekleşir ve birbirine eşit olduğu varsayılabilir.

2.1.4. Elektrodiyalizde Elektrokimyasal Bağıntılar

İyon değiştirici membranların kullanıldığı ayrım teknolojilerinde, elektrolit içerisinde bulunan iyonlar uygulanan elektrik gerilimi doğrultusunda membranlardan geçerek bir elektrolit solüsyonundan diğerine doğru hareket eder. Membranlar pozitif ya da negatif yüklü sabit iyonlardan oluşmaktadır, bu sayede anot ve katoda doğru hareket eden iyonlar bazı membranlardan geçebilirken, bazılarında tutulur. Elektrolit içerisinde iyonların hareketi elektrik yüklerinin de hareketi anlamına gelir, yani sistemde bir akım oluşumu söz konusudur. Bu durum bir iletken içerisindeki elektronların hareketindekine benzer bir şekilde tanımlanabilir. Metal iletkenlerde elektronların hareketini tanımlamak için Ohm kanunu kullanılabilir.

Metal iletkenlerde kütle transferi, elektronların çok küçük kütlelere sahip olması nedeniyle yok sayılabilecek mertebededir. Bununla birlikte elektrolit içerisinde iyonların hareketi daima kütle transferi ile birlikte gerçekleşmektedir. Bu nedenle metal iletkenlerdeki iletkenliğin elektrolitlere göre 3-5 kat daha fazla olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, metal iletkenlerde iletkenlik sıcaklık artışı ile azalmaktayken, elektrolit içerisinde artmaktadır (Strathmann, 2004). Bu farklılık dışında, her iki sistemdeki gerilim ve akım arasındaki ilişki Ohm yasası ile açıklanabilir.

$$V = R \cdot I \tag{2.2}$$

Bu denklemde V (Volt) iki elektrot arasındaki gerilimi, I (Amper) iki elektrot arasında oluşan akımı ve R ise sistemin elektrik potansiyline karşı gösterdiği direnci (Ω) göstermektedir. Sistemin direnci gerilimin uygulandığı materyaller, elektrotlar arası mesafe ve uygulanan materyalin alanına göre değişmektedir.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{q} \tag{2.3}$$

Bu formülde direnç R, materyalin özgün direnci ρ , materyalin uzunluğu l, iletken materyalin yüzey alanı ise q ile gösterilmektedir.

Elektrodiyaliz prosesinde uygulanan gerilimin bir kısmı elektrolit üzerinden geçmektedir. Sıvılarda iletkenlik, sıvı içerisinde bulunan anyon ve katyonların konsantrasyonları ve değerliklerine göre belirlenebilir (Snoeyink ve Jenkins, 1980, Strathmann, 2004). İçerisinde bir elektrolit bulunan solüsyonun iletkenliği bu şekilde hesaplanabilmektedir.

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

Bu formülde ekivalent iletkenlik Λ_{eq} , molar konsantrasyon C, anyon ya da katyon değerlikleri z, anyon ve katyonun stokiyometrik katsayıları v, spesifik iletkenlik κ ile gösterilmektedir. Ekivalent iletkenlik, aynı zamanda anyon ve katyonların ekivalent iletkenlikleirinin toplamıdır.

$$\Lambda_{\rm eq} = \Lambda_{\rm a} + \Lambda_{\rm c} \tag{2.5}$$

Sisteme uygulanan elektrik gerilimi elektrolit üzerinden geçerken oluşan akım, solüsyondaki iyonların konsantrasyonu, anyon ve katyonların stokiyometrik katsayıları, iyonların değerlikleri, hareket potansiyelleri gibi kavramlar ile doğru orantılıdır. Gerilim uygulanan sistemde belirli bir A alanından geçen elektrik yükleri bu sayede hesaplanabilir.

$$V_c = \sum_i z_i u_i v_i CeN_a(\Delta \varphi)$$
(2.6)

Bu formülde u, iyonun hareket potansiyelini göstermektedir. Elektron yükü e, avogadro sayısı ise N_a , elektrik gerilimi ϕ ile gösterilmektedir.

Denklem (2.2), (2.4) ve (2.6) arasındaki bağlantı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$I = \frac{V}{R} = \frac{\kappa A \Delta \varphi}{l} = \frac{\sum_{i} z_{i} u_{i} v_{i} Ce N_{a}(\Delta \varphi)}{l}$$
(2.7)

Denklem (2.7)'dan elektrolit konsantrasyonu hesaplanabilir;

$$\kappa = \sum_{i} z_{i} u_{i} v_{i} CF \tag{2.8}$$

Bir iyonun ekivalent iletkenliği iyonun hareket potansiyeli ve Faraday sabiti kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\lambda_i = u_i F \tag{2.9}$$

Bir iyon değiştirici membran gerilim uygulanan elektrolit içerisine batırıldığında membran üzerine sabitlenmiş iyonlar bir elektrik alanı oluşturarak ortamdaki ters yüklü iyonları çekerek membran yüzeyinde ters yüklü iyonların konsantrasyonunun artmasına neden olur (**Şekil 2.3**).

Bu durumda elektrolit içerisinde bulunan iyon değiştirici membran kapasitör görevi görür. Kapasitörler, içerisinde elektrik yükü barındırabilen sistemlerdir.

2.1.5. Konsantrasyon Polarizasyonu

Bir elektrodiyaliz hücresinde elektrik akımı solüsyon içerisinde iyonlar ile taşınır. Fakat iyon değiştirici membranlarda sabit iyonlar olduğu için dıurum daha farklıdır. Akım temel olarak karşıtiyonlar ile taşınır ve genellikle membranlardaki iyon taşıma sayısı bire yakındır. Elektrodiyaliz içerisindeki ayrım işlemi solüsyon ve iyon değiştirici membranlar içerisinde bulunan iyonların iyon taşıma sayılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Arıtma işlemi gerçekleştirilirken dilüatın bulunduğu hücrede konsantrasyon azalır, konsantre hücresinde ise artar. Bu durumda bir iyon değiştirici membranın dilüat ile temas ettiği noktada iyon miktarı azalırken, konsantre ile temas ettiği noktada artacaktır. Eğer akımın membran üzerinden taşıyabileceğinden daha fazla iyon konsantre hücresine geçerse, iki tabaka arasında bir konsantrasyon gradyanı oluşur. Bu durumda difüzyona bağlı olarak elektrolit taşınımı meydana gelir. Böylece membrandan solüsyona doğru bir tuz akışı meydana gelir. Bu duruma konsantrasyon polarizasyonu denmektedir ve membran proseslerinde verimliliği düşüren bir durumdur. Konsantrasyon polarizasyonu sonucunda konsantre hücresindeki tuz konsantrasyonu çözünürlük limitinin üstüne çıkar ve tuz tabakalaşması oluşabilir. Bununla birlikte dilüat tabakasında tuz konsantrasyonu sıfıra yaklaşacağından sistemin elektrik ihtiyacı artar. Bu durum suyun iyonlarına ayrılmasına neden olur ve sistemde ani pH değişimleri gerçekleşir. pH'ın yükselmesi sistemde yüksek değerlikli iyonların çökelmesine neden olabilmektedir (Al-Amoudi, 2010).

Konsantrasyon polarizasyonu sonucunda oluşan etkilerin azaltılabilmesi için akım yoğunluğunu sınırlamak ya da membranların etrafında oluşan laminer tabaka kalınlığını düşürmek gerekmektedir. Laminer tabakanın kalınlığı sistemin hidrodinamik şartlarına bağlı olarak değişmektedir.

2.1.6. Elektrodiyaliz Prosesi Tasarım Kriterleri

Elektrodiyaliz tesislerinin işletilmesinde membran dizilimi, güç kaynağı, pompalar gibi pek çok ekipman kullanılmaktadır. Elektrodiyaliz tesisinin tasarlanamabilmesi için pek çok işletme parametresi hesaba katılmalı ve kontrol edilmelidir. Beslenen solüsyonun konsantrasyonu, istenilen ürünün özelliği ve konsantre konsantrasyonu önemli parametrelerdir. Genellikle istenilen verim değerlerine tek bir ünite ile ulaşmak zordur. Bu yüzden birden fazla membran ünitesi seri olarak bağlanabilmektedir. Yüksek saflıkta ürün elde edilmek isteniyorsa, konsantrenin bir kısmı ünite içerisinde tekrar döndürülebilmektedir.

2.2. ELEKTRODİYALİZ TÜRLERİ

2.2.1. Ters Elektrodiyaliz

Ters elektrodiyaliz prosesi, elektrodiyaliz ile benzer bir yapıya sahiptir. Elektrodiyalizden farklı olarak konsantre ve diluat hücreleri aynı yapıdadır ve doğru akım kutupları belirli aralıklarla değiştirilerek sistemin kendi kendini temizlemesi sağlanır. Membran üzerinde meydana gelen kirlenme ya da birikim doğru akım tersine çevrildiğinde temizlenerek, membran üzerindeki birikimlerin konsantre akısına katılması sağlanır.

Ters elektrodiyaliz prosesi, tuzlu sulardan içme suyu elde edilmesi, atıksu arıtımı, yiyecek ürünlerinin deminerilizasyonu, tuz üretimi gibi alanlarda ticari olarak kullanılmaktadır (Strathmann, 2010).

2.2.2. Bipolar Membranlar ile Elektrodiyaliz (BMED)

Bipolar membran, bir anyon seçici ve bir katyon seçici membranın birbirine yapıştırılması ile elde edilmektedir. Bipolar membranlar klasik elektrodiyaliz sistemlerinde kullanılabilmektedir. Anyon-katyon seçici membranlar ile birlikte bipolar membranların seriler halinde dizilmesi ile BMED prosesi elde edilmektedir. Bipolar membranlar doğru akım gerilimi altında, H⁺ ve OH⁻ iyonlarının geçişine izin verir, bu sayede proses içerisinde asit ve baz üretimi sağlanır (Şekil 2.4) (Strathmann, 2016).



Şekil 2.4: Bipolar membran kullanımı ile birlikte ED sisteminde asit ve baz oluşumu

İki iyon seçici membran arasındaki bütün tuz iyonları ayrıldığında, elektrik yükünün transferi sadece protonlar ve hidroksit iyonları tarafından gerçekleştirilebilir. Bu durumda anyon ve katyon seçici membranlar arasındaki fazdan ayrılan protonlar ve hidroksit iyonları suyun iyonlarına ayrılması ile yenilenir. Eğer katyon ve anyon seçici membranlar üst üste yapıştırılırsa bipolar membranı elde edilir. İki iyon seçici membran arasında kalan bölge çok incedir ve suyun iyonlarına ayrılması bu bölgede gerçekleşir (Strathmann, 2016). BMED prosesi, özellikle sıfır atık yaklaşımı ve sürdürülebilir çevre politikaları doğrultusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Özellikle ters ozmos gibi yüksek tuzluluğa sahip atıkların çıkabildiği proseslerde ve tuzlu sularda asit ve baz üretimine olanak sağlamaktadır. Her ne kadar büyük bir potansiyele sahip olsa da, üretilen asit/baz içeriğinin uygun saflıkta olmaması gibi nedenlerle ticari olarak kullanımı henüz yaygınlaşmamıştır (Strathmann, 2016). Literatürde rastlanan bazı çalışmalar Tablo 2.4'de sunulmuştur.

Uygulama	Proses Türü	Avantajları	Dezavantajları	
Tuzlardan mineral asit ve baz üretimi	Laboratuvar ölçekli	Düşük enerji tüketimi	Proses maliyeti üzerine ek çalışma gerekmektedir	(Wei ve diğ., 2012, Wei ve diğ., 2013)
Tekstil atıksuyundan boya ayrıştırılması, asit ve baz rejenerasyonu	Laboratuvar ölçekli	Entegre NF ile çalışılan sistemde boya/tuz solüsyonundan boya, asit ve baz elde edilebilmektedir	Bipolar membran maliyeti	(Lin ve diğ., 2015, Yao ve diğ., 2016)
Yakıt gazı desülfürizasyon kimyasallarının geri kazanılması	Laboratuvar ölçekli	Uygulanabilir kimyasal geri kazanımı	Bipolar membran maliyeti	(Huang ve diğ., 2007, Huang ve Xu, 2006)
Ters ozmos atıklarından asit ve baz geri kazanımı	Laboratuvar ölçekli	Ters ozmos atıklarından ürün elde edilmesi	Ön arıtma ihtiyacı Akım verimliliğinin optimize edilmesi gerekmektedir	(Ibáñez ve diğ., 2013)
Asetaldehit içeren atıksulardan asetik asit geri kazanımı	Laboratuvar ölçekli	Düşük enerji tüketimi ve yüksek akım verimliliği	Endüstriyel ölçekte kullanım için optimizasyon gereklidir	(Zhang ve diğ., 2011)
Lityum ve bor geri kazanımı	Laboratuvar ölçekli	Verimli ürün geri kazanımı	Özel katyon seçici membranlar katyon geri kazanımı veriminin arttırılması için gereklidir	(Bunani ve diğ., 2017)

Tablo 2.4: Literatürde BMED sistemi kullanılarak yapılan çalışmalar

2.3. FOTOKATALİZÖRLER

Fotokataliz prosesinin temelinde yarı iletken materyallerin ışığı absorblama özelliğini kullanarak su veya solüsyonlar içerisindeki reaksiyonların arttırılması yatmaktadır (Nowotny ve Nowotny, 2010). Fotokataliz reaksiyonları, ultraviyole ışığı, görünür ışık ya da kızılötesi ışık altında gerçekleşen katalitik reaksiyonlardır. Temelde fotokataliz, yarı iletken bir materyalin belirli bir dalga boyundaki ışık altında aktif hale gelmesidir. Fotokatalizörler uygun ışık altında aktif hale geçerek değerlik bandında bulunan bir elektronu iletkenlik bandına fırlatır (Şekil 2.5). Böylece değerlik bandında pozitif bir elektron holü oluşur. İletkenlik bandındaki elektrot indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirirken, değerlik bandındaki hol yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştirir. Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi ortamdaki maddelerin ve fotokatalizörün redoks seviyesine bağlıdır. Ortamda bulunan herhangi

bir bileşenin redoks seviyesi iletkenlik bandından düşükse redüksiyon, değerlik bandından yüksekse oksidasyon gerçekleşir.

CdS, F₂O₃, ZnO, WO₃, ZnS, TiO₂, SiO₂ gibi yarı iletken materyaller ve bunların inorganik ya da organik maddelerle dopinglenmiş varyantları literatürde en sık rastlanılabilecek fotokatalizörlerdir (Wenderich ve Mul, 2016). Günümüzde fotokataliz alkanlar (El-Morsi ve diğ., 2000), fenoller (Long ve diğ., 2006), pestisitler (Konstantinou ve Albanis, 2003) gibi organik kirleticilerin arıtılmasında ve tamamen parçalanmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte Cr(VI), Hg(II), Cu(II), Ag(I) gibi ağır metallerin indirgenmesine yönelik çalışmalar da literatürde bulunmaktadır (Kabra ve diğ., 2004).



Şekil 2.5: Bir fotokataliz prosesinde meydana gelen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları



Şekil 2.6: Dalgaboyları ve enerji potansiyelleri arasındaki ilişki (Kisch, 2014)

Bir molekül ışığı absorbe ettiğinde uyarılmış hale geçer. Molekülün yapısına bağlı olarak, uyarılmış hal pikosaniye ile mikrosaniye arasında değişen bir sürede sona erer. Işık spektrumunda ultraviyole ışığı 200-400 nm, görünür ışık ise 400-700 nm arasında yer almaktadır. Bu dalga boylarında UV 70-270, görünür ışık ise 40-70 kcal/mol kadar bir enerji ortaya çıkarabilir (Kisch, 2014). Bu değerler C-N, C-C ve alifatik bağların parçalanma enerjileri ile benzer seviyededirler (Şekil 2.6).

TiO₂ toksik olmayan yapısı, kimyasal olarak kararlı olması, çevreye zarar vermemesi, yüksek oksitleme kapasitesine sahip olması, asidik ve bazik şartlara dayanıklılığı ve nispeten ucuz olması nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir (Lan ve diğ., 2013). TiO₂ anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapısında bulunabilmektedir. Genel olarak fotokataliz özelliğinin daha etkili olması nedeniyle anataz yapıdaki TiO₂ tercih edilmektedir (Hachisu ve diğ., 2016). Yüksek oksitleyici özelliği, ortamda bulunan organik ve inorganik maddeler düşük konsantrasyonlara sahip olsa bile verimli bir şekilde arıtılmasını sağlar.

Güneş enerjisi, çevresel kaynakların korunabilmesi amacı ile tercih edilebilecek sınırsız bir enerji kaynağıdır. Fotokatalizörlerin güneş enerjisi ile verimli bir şekilde çalışabilir hale getirilmesi antibakteriyel, kendi kendini temizleyen, kendi kendini steril hale getiren materyallerin üretiminin gerçekleşmesini sağlar.

2.4. FOTOKATALİTİK ARITMA

Fotokatalitik sistemleri fotokatalizör, UV ışık kaynağı ve O₂'den oluşmaktadır. Verimli, kullanımı kolay ve ekonomik fotokatalizörlerin geliştirilmesi halen geniş bir araştırma konusudur. Arıtma proseslerinde fotokatalizör olarak kullanılacak malzemelerin belirli özelliklere sahip olması gerekir (Kisch, 2014):

- 1) Uzun ömürlülük
- 2) Düşük maliyet
- 3) Uygun iletkenlik/değerlik bandı özelliklerine sahip olması
- 4) Yük transferinin verimli olması
- 5) Güneş ışığı soğurumunun verimli olması

Uygun şartlar sağlandığında fotokatalitik arıtma sonucunda organik yapıdaki zararlı bileşenler mineral asitleri, karbondioksit ve su üretiminde kullanılabilmektedir. Titanyum dioksit, fotokatalitik uygulamalarda en sık kullanılan fotokatalizörlerden biridir fakat TiO₂ kullanımı konusunda halen bazı sıkıntılar bulunmaktadır (Shephard ve diğ., 2002). TiO₂, elektron-hol birleşimi hızlı bir şekilde gerçekleştiğinden düşük quantum verimliliğine sahiptir. Bununla birlikte güneş ışığının sadece %5'lik bir kısmı ile aktif hale gelebilmektedir (Tomkiewicz, 2000). Bu nedenle TiO₂'nin görünür ışık altında verimli bir şekilde çalışabilmesi için literatürde çeşitli dopingleme çalışmaları bulunmaktadır (Momeni ve diğ., 2015, Akple ve diğ., 2015, Zhang ve diğ., 2016).

Elektron vericileri ya da alıcılarının bulunmadığı ortamlarda elektron-hol çiftlerinin (e⁻CB/h⁺VB) ömrü birkaç nanosaniye kadar olmaktadır (Sui ve diğ., 2012). Bu nedenle elektronların terk ettikleri hollere geri dönüşlerinin yavaşlatılması gerekmektedir. Bu çalışmada TiO₂ NP'leri ile kaplı bir elektrota akım uygulanarak elektronların hollere geri dönüşünün yavaşlatılması amaçlanmaktadır.

2.5. FOTOELEKTROKATALİTİK (FEK) ARITMA

Katalizör, UV ışığı ve O₂ fotoelektrokatalitik sistemlerin temelini oluşturmaktadır. Uygun koşullar altında organik kirleticilerin mineral asitlerine, CO₂ ve suya mineralizasyonu FK sistemleri ile mümkün hale gelmektedir. Ayrıca toksisitesi yüksek metal iyonlarının daha az zararlı türlere dönüşümü mümkündür.

Işık ile uyarılan fotokatalizörler, redox reaksiyonlarında rol alırlar (Şekil 2.5). Işık altında elektronun iletkenlik bandına çıkması ile birlikte, elektron vericileri değerlik bandında boşalan hol ile tepkimeye girerek serbest OH• radikallerini oluşturur (Şekil 2.7). Serbest radikaller oksidasyon reaksiyonlarında önemli rol oynayan güçlü türlerdir. Sisteme dışarıdan gerilim uygulanması, elektron ve holün yeniden birleşmesi olasılığını azaltır (Kim ve Anderson, 1994).

TiO₂'in fotokatalitik verimini artırmak için yapılan diğer önemli çalışma alanı ise güneş enerjisi ile serbest hale geçen hol-elektron çiftlerinin tekrar birleşmelerinin engellenmesi üzerine yapılmaktadır (Pongwan ve diğ., 2016, Selcuk ve diğ., 2003, Selcuk ve diğ., 2004c, Morgado Jr ve diğ., 2007, Waldner ve diğ., 2003). TiO₂ bazlı arıtma teknolojilerinin geliştirilmesinde en önemli adımlardan olan bu yöntemde TiO₂ kaplı elektrotlar bir elektrokimyasal sistem içerisinde çok düşük elektrik gerilimi altında kullanılarak ışınlama sırasında TiO₂ yüzeyinde oluşan hol-elektron çiftinin tekrar birleşmeleri engellenmiştir. Böylelikle daha çok elektron ve

OH radikali oluşturularak TiO₂'in enerji dönüştürme veya su-atıksu arıtma verimi çok yüksek oranda arttırılmıştır (Zanoni ve diğ., 2004, Guaraldo ve diğ., 2011, Daghrir ve diğ., 2012).



Şekil 2.7: Bir FEK reaktöründe oluşan anot ve katot reaksiyonları

Fotoelektrokatalitik (FEK) proses olarak adlandırılan bu proseste anot ve katot hücrelerinin ayrılması ile hol ve elektron reaksiyonlarının birbiri ile reaksiyonu engellenmiş ve fotokatalitik arıtma verimi 5-20 kat gibi çok yüksek oranda artırılmıştır (Selcuk ve Bekbolet, 2008, Selcuk, 2010). Diğer taraftan yapılan çalışmalar FEK arıtma sisteminde, sadece TiO₂'in arıtma verimi artmamış, artan oksidasyon potansiyeli ile arıtma sırasında fotokatalitik arıtmada karşılaşılmayan klorlu-bromlu ara ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir (Selcuk ve diğ., 2004b, Selcuk ve diğ., 2004c, Selcuk ve Anderson, 2005). Fotokatalitik sistemlerinin gelişmesi ile su arıtmı sırasında oluşan hollerin arıtma, elektronların ise enerji amacıyla kullanılması fikrinin yakın gelecekte uygulamaya geçebileceği tahmin edilmektedir.

Fotoelektrokatalitik ve elektrodiyaliz arıtma sistemlerinin birleştirilmesi teoride desalinasyon ve oksidasyon süreçlerinin aynı reaktör içerisinde uygulanabilmesini mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte fotokatalizör yardımı ile oluşturulan fotoakımın elektrodiyaliz prosesi için yeterli olup olmayacağı cevaplanması gereken sorulardan biridir. Ayrıca sistem içerisinde meydana gelen fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda meydana gelen değişimlerin izlenmesi gerekmektedir. Özellikle fotokatalitik reaksiyonlar sonucu oluşan H₂O₂, OH•, serbest klorür gibi bileşenlerin sistemdeki oksidasyon verimine ve yan ürün oluşumuna olan etkisinin geniş bir şekilde araştırılması gerekmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Deneylerin yürütülebilmesi için Shimadzu TOC-VWP toplam organik karbon ölçüm cihazı, Malvern Zetasizer Nano ZS partikül boyutu ve zeta ölçüm cihazı, Dionex ICS-1000 iyon kromotografi cihazı, ModernWater Microtox M500 toksisite ölçüm cihazı, ,Hach Lange DR5000 spektrofotometre, Atlas Suntest CPS+ güneş simülatörü, hassas terazi, kül fırını, etüv, multimetre ölçüm düzenekleri kullanılmıştır.

3.1.1. Modern Water Microtox M500

Microtox deneyi, biyoışıma yapan *vibrio fischeri* bakterilerinin sıvı ortamda yaptığı ışımanın ölçülmesi ile yapılmaktadır. *Vibrio fischeri*, deniz ortamında yaşayan ve patojen özellik göstermeyen bir bakteridir. Toksik maddeye maruz bırakıldığında biyoışıma süreci azalır. Microtox M500 fotometre cihazı bakterilerin ışımasını ölçerek, meydana gelen azalmaya göre akut toksisite tayini yapmaktadır. Cihaz Modern Water tarafından sağlanan reconstitution ve seyreltme solüsyonu ile cihazın yazılımında verilen talimatlara göre çalıştırılarak, numunelerin biyoışımaları Microtox M500 fotometre cihazı ile okunmuştur.

EC50 Değeri	Sınıfı	
< %25	Çok Zehirli	
%25-50	Orta Seviyede Zehirli	
%51-75	Zehirli	
>%75	Az Seviyede Zehirli	
Toksik Etki Yok	Zehirli Değil	

Tablo 3.1: Microtox deneyinde yüzde oranlara göre toksisitenin belirlenmesi (Coleman ve Qureshi, 1985)

3.1.2. Dionex ICS-1000 İyon Kromotografi

Dionex ICS-1000 iyon kromotografi cihazı baskılanmış ya da baskılanmamış iletkenlik ölçümü ile iyon analizi yapmaktadır. Bir iyon kromotografi sistemi, solvent ayırıcı sıvı, yüksek basınçlı pompa, numune enjektörü, ayrım kolonu, iletkenlik hücresi ve kimyasal baskılayıcıdan

oluşmaktadır. Sistemde ölçüm yapılmadan önce Dionex tarafından sağlanan standart solüsyonlar ile sistem kalibre edilmektedir. Numune analizlerinden elde edilen ölçüm sonuçları, cihaz yazılımı tarafından standart solüsyon değerleri ile karşılaştırılarak elde edilir. Sistem iletkenlik verilerini pikler halinde okumaktadır, yazılım ise bu pikleri konsantrasyon değerlerine çevirmektedir.

3.1.3. Shimadzu TOC-VWP - TOK Analiz Cihazı

Shimadzu TOK analiz cihazı, toplam ve inorganik karbon ölçümleri yapabilen bir cihazdır. TOK değeri, toplam karbon değerinden inorganik karbon değerinin çıkarılması ile elde edilmektedir. Toplam karbonun belirlenebilmesi için, numune içerisine deney prosedürlerinde belirlenmiş miktarda fosforik asit ve oksitleyici eklenerek UV ışığı altında ısıtılır. Numune içerisindeki karbon içeriğinin karbon dioksite dönüştürülmesi sağlanarak ölçüm yapılır. İnorganik karbonun belirlenebilmesi için numuneye fosforik asit eklenerek karbon dioksit çıkışı analiz edilir.

3.2. TİO2 NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİLMESİ

Titanyum dioksit (TiO₂) nanopartiküllerinin elde edilmesi için sol-gel metodu kullanılmıştır (**Şekil 3.1**). 25 ml TTIP (Aldrich; %97) ve 5 ml asetik asit 500 ml distile suya eklenir. Daha sonra 3,5 ml HNO₃ eklenerek elde edilen karışım 80°C' de 30 dakika ısıtılır (Yuranova ve diğ., 2006).

3.3. TİO2 NANOFİLM KAPLI ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI

Belirli boyutlarda kesilen GoodFellow titanyum plakaların yüzeyi distile su ve etil alkol ile temizlenir. Hazırlanan plakaların kaplama işlemi daldırma çekme cihazı yardımı ile TiO₂ solüne daldırılarak hazırlanır. Kaplanmış plakalar 400°C de kalsinasyon işlemine tabi tutularak fotoaktif nanofilm kaplı yüzeyler elde edilir. Isıl işlem sonrası TiO₂ kaplanmış olan plakalar fotokatalitik arıtmada nanofilm, FEK arıtmada ise fotoanot olarak kullanılabilmektedir.



Şekil 3.1: Sol-Gel hazırlama metodu

3.4. SOL-GEL METODU İLE ÜRETİLEN TİO₂ NANOPARTİKÜLLERİN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Sol-gel metodu ile hazırlanmış soldeki TiO₂ nanopartiküllerin zeta potansiyeli ve partikül boyutları NanoZeta sizer ölçüm cihazı (ZS90 Malvern Zeta Sizer) ile yapılmıştır. TiO₂ kaplama işlemlerinden sonra yüzeydeki nanofilmin fazları (anataz, rutil) ve morfolojik özellikleri X-Ray Diffraction (XRD) ile ölçülmüştür. Hazırlanan nanofilmin optik özelliği UV-Vis geçirgen şeffaf lamel (Quartz camı) üzerine daldırma çekme cihazı ile kaplama yapılıp, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 200-900 nm dalga boyu aralığında UV-Vis Spektrofotometre (Hach Lange DR5000) ile absorbans ölçümü ile belirlenmiştir.

3.5. FOTOELEKTROKATALİTİK SİSTEMİN KURULMASI

Planlanan FKED arıtma sistemi bilgisayar kontrollü potansiyometre, nanofilm kaplı fotoanot elektrot ve titanyum katot elektrot içeren hücreler ile iyonların toplandığı bir konsantre hücresinden oluşmaktadır. Fotoanot hücresi UV ışığın fotoanota ulaşabilmesi için quartz cam ile dış ortamdan ayrılmıştır. Hücrelerin arasında anyon ve katyon seçici membranlar iyon

geçişini sağlamaktadır. Fotokataliz reaksiyonlarının devam edebilmesi ve hücre içerisinde karışımın sağlanabilmesi için fotoanot bölmesi havalandırılmaktadır.

Sistemde PCA marka PC-SK ve PC-SA katyon ve anyon seçici membranlar kullanılacaktır (Tablo 3.2).

	PC SK	PC SA
Genel Kullanım Alanı	Standart	Standart
	Tuzsuzlaştırma	Tuzsuzlaştırma
Membran Türü	Kuvvetli Asidik	Kuvvetli Alkali
	Sülfonik Asit	Amonyum
Geçirgenlik sayısı	>0,95	>0,95
KCl (0.1 / 0.5 N)		
Asit (0.7/3 N)		
Direnç / Ωcm^2	~ 2.5	~ 1.8
Su Muhtevası (wt%)	~ 9	~ 14
Yırtılma Mukavemeti /kg-	4-5	4-5
cm ⁻²		
Maksimum Çalışma	50	60
Sıcaklığı / °C		
Kalınlık / µm	160-200	180-220
Destek Tabakası	Polyester	Polyester

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan membranların özellikleri

Anot bölmesi bir UV ışık kaynağı ile aydınlatılmaktadır. Aynı zamanda dış bölmelerde bulunan fotoanot ve katot elektrotları bir doğru akım (DC) kaynağı ile bağlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlar anot bölmesinde gerçekleşmekte olup, membranların dizilimine ortadaki bölmede ise elektrodiyaliz süreci sonucunda iyon birikimi ya da giderimi meydana gelmektedir.

Tasarlanan FEK ünitesi döngülü kesikli ya da döngüsüz kesikli olarak çalıştırılacaktır. Bu nedenle iki adet reaktör tasarlanmıştır. FEK arıtma sisteminde her iki hücre ham su ile doldurularak elektrik gerilimi yüklü (-0.5-+1 V vs. SCE) anot elektrotu üzerine güneş simülatörü ile ışınlama yapılacaktır. Işınlama ile oluşan elektronlar katot hücresine transfer edilirken oluşan elektrik akımı fotoakım olarak potansiyometre ile ölçülecektir. Reaktörde farklı zamanlarda numune alınarak ölçümler yapılacaktır.

3.5.1. Kesikli Döngüsüz Reaktör Tasarımı

Kesikli döngüsüz reaktör, fotoanot, katot ve konsantre/diluat hücrelerinden oluşmaktadır. Fotoanot ve katot hücreleri solüsyonun karıştırılması ve solüsyona oksijen kazandırılması için havalandırılmaktadır. Her bir hücredeki solüsyonlar sabit olup, hücreler arasındaki geçiş iyon seçici membranlar ile engellenmektedir (Şekil 3.3).

Kesikli döngüsüz olarak çalıştırılacak olan I. Tip reaktörde, arıtılmak istenen sıvı fotoanot ve katot bölmesine konulur. Organik kirleticilerin ve mikroorganizmaların giderimi fotoanot bölmesinde meydana gelmektedir. Bu sistemde iyon seçici membranların görevi pozitif ve negatif yüklü iyonları ayırarak anyon ve katyon seçici membranların arasında kalan konsantre bölmesine taşımaktır. Ayrıca oluşan OH• radikallerinin membranların üzerinde oluşabilecek madde birikimlerini engelleyeceği düşünülmektedir. Sistem döngüsüz olarak çalıştırıldığı için verim takip edilerek, verimin düştüğü noktada anot ve katot hücrelerindeki sıvılar yer değiştirilecektir.



Şekil 3.2: Kesikli döngüsüz fotokatalitik elektrodiyaliz hücresinin görünümü



Şekil 3.3: Kesikli döngüsüz fotokatalitik elektrodiyaliz hücresi

Tasarlanan reaktörde membran dizilimleri değiştirildiğinde farklı sonuçlar alınabilmektedir. Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot hücresi ve konsantre hücresini bir katyon seçici membran ayırmaktadır (Şekil 3.4-a). Bu durumda pozitif yüklü iyonların orta hücreye geçişi mümkün olmaktadır. Bununla birlikte fotoanot hücresinde fotokataliz reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan hidrojen iyonu ile negatif yüklü iyonların reaksiyona girmesi ve hücrenin pH'ının düşmesi beklenmektedir. Katot hücresinde herhangi bir fotokataliz reaksiyonu olmamakla birlikte katyon konsantrasyonu artacak, anyonlar ise orta bölmeye geçecektir. Bu membran diziliminde ortadaki hücre konsantre hücresi görevi görmektedir. İyon taşınımı nedeniyle konsantre hücresine fotoanot hücresinden katyon, katot hücresinden anyon girişi olacağı için hücrede iletkenlik artacaktır.

Kesikli döngüsüz sistemde anyon ve katyon seçici membran dizlimi değiştirildiğinde Şekil 3.4a'da belirtilen taşınım mekanizması ters çalışmaktadır (Şekil 3.4-b). Orta hücrede bulunan anyonlar, anoda doğru hareket ederken anyon seçici membran sayesinde fotoanot hücresine geçiş yapabileceklerdir. Bununla birlikte fotoanot hücresinde yer alan katyonların diluat hücresine taşınımı anyon seçici membran ile engellenecektir. Benzer bir durum katot hücresi için de geçerlidir. Negatif yüklü olan katot hücresi, pozitif yüklü iyonları kendine çekecektir. Diluat hücresi ile katot hücresi arasında yer alan katyon seçici membran, diluat hücresindeki katyonların katot hücresine geçişini sağlarken, katot tarafından itilen anyonların dilüat hücresine geçişini engelleyecektir.



Şekil 3.4: Kesikli döngüsüz sistemde tasarlanan membran dizilimleri

3.5.2. Kesikli Döngülü Reaktör Tasarımı

Kesikli döngülü olarak tasarlanan II. Tip reaktör, döngüsüz sisteme ek olarak fotoanot ve katot hücreleri arasında sıvı döngüsü yapacak şekilde dizayn edilmiştir. Fotoanot ve katot hücreleri birbirlerine borular yardımı ile bağlıdır ve bir peristaltik pompayardımı ile iki hücre arasında sürekli bir sıvı döngüsü oluşturulmuştur. Fotoanot ve katot hücresinde oksijen miktarının arttırılabilmesi için havalandırma yapılmaktadır. Hücrelerin içerisinde hava birikimini engelleyebilmek için sistem 45° açıyla çalıştırılmaktadır. Bu sayede fotoanot ve katot hücrelerindeki numune çıkış noktalarından havanın tahliye edilmesi sağlanmaktadır.



Şekil 3.5: Kesikli döngülü fotokatalitik elektrodiyaliz hücresinin görünümü



Şekil 3.6: Kesikli döngülü fotokatalitik ektrodiyaliz hücresi

Kesikli döngülü sistemin kurulmasının amacı, hücrelerde biriken iyonların daha verimli bir şekilde arıtılmasının sağlanmasıdır. Prensipte kesikli döngüsüz sistemle aynı şekilde çalışmasına rağmen, fotoanot ve katot hücresinde meydana gelebilecek iyon birikimlerinin önüne geçilmesi planlanmaktadır.

Döngülü sistemde de, döngüsüz sistemde olduğu gibi membran dizilimleri değiştirildiğinde sistemin çalışma şekli değişmektedir (Şekil 12). Fotoanot hücresi ve orta hücre arasında katyon değiştirici membran yerleştirildiğinde fotoanot hücresindeki katyonların orta hücreye geçişine izin verilmektedir. Benzer bir şekilde katot hücresi ile orta hücre arasında yer alan anyon değiştirici membran, katot hücresinde yer alan anyonların orta hücreye geçişine izin verir. Bununla birlikte orta hücreden fotoanot ve katot hücrelerine geçiş, iyon seçici membranlar tarafından engellenmektedir. Bu durumda ortadaki hücre konsantre hücresi görevi görmektedir (Şekil 3.7-a). Membran dizilimleri değiştirildiğinde fotoanot ve katot hücrelerinden orta hücrelerinden orta hücreye iyon geçişi engellenir, bununla birlikte ortadaki hücreden fotoanot hücresine anyon, katot hücresine ise katyon geçişi sağlanır. Bu durumda orta hücre dilüat hücresi görevi görmektedir (Şekil 3.7-b).



Şekil 3.7: Kesikli döngülü sistemde tasarlanan membran dizilimleri

Orta hücrenin dilüat hücresi olarak çalıştırılması ile birlikte arıtılacak suyun bu hücreye beslenmesi gerekmektedir. Bu durumda fotoanot reaksiyonlarından faydalanılamamaktadır. Bu nedenle bu membran diziliminin sadece elektrodiyaliz verimliliğini arttırabilmek maksadıyla kullanılması düşünülmektedir.

3.6. TEZ SIRASINDA İZLENEN ÇALIŞMA PLANI

Deney sırasında izlenen çalışma planı Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Tez sırasında izlenen çalışma planının şematik gösterimi

4. BULGULAR

4.1. HAZIRLANAN TİO2 NP'LERİNİN ÖZELLİKLERİ

Sol-gel metodu ile sentezlenmiş olan TiO₂ nanopartiküllerinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ortalama partikül boyutu 42,49 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1: Sol-Gel yöntemi ile sentezlenen TiO2 NP'lerinin partikül boyut dağılımı



Şekil 4.2: Sol-Gel yöntemi ile sentezlenen TiO2 NP'leri ve farklı kalınlıklardaki quartz camların farklı dalgaboylarında absorbans değerleri

UV-Vis aborbans ölçümlerinde hazırlanan NP'lerin 320 nm dalgaboyunun altında ışığı absorbe ettiği görülmektedir (Şekil 4.2). Yapılan XRD ölçümlerinde TiO₂ NP'lerinin anataz formunda olduğu tespit edilmiştir.

4.2. TİO2 NP KAPLI FOTOANODUN FOTOAKIM ÖZELLİKLERİ

Fotoanotun fotoakım özelliklerinin belirlenebilmesi için fotoanot, katot ve konsantre hücrelerine eşit miktarda saf su konularak Blank UV, Xenon lamba ve Atlas Suntest CPS güneş simülatörü ile potansiyostatik taraması, lineer voltametri taraması (LSV) ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular karanlık ortamda elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır. Saf su ve farklı lambalarla yapılan çalışmalarda Xenon lambanın en yüksek fotoakım değerini verdiği belirlenmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.3: Saf su ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu Farklı gerilimlerde 60 saniyelik periyotlarda zaman karşı yapılan potansiyostatik ölçümlerde, karanlık ortamda ve blank UV ışığı altında sistemin birbirine yakın bir fotoakımda çalıştığı görülmektedir. Zamana karşı yapılan ölçümlerde de Xenon lamba sistemde 0,15 mA'lik bir akım oluşturmuştur. Sistem bu akımda ortalama 6,67 m Ω direnç göstermektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Saf su ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri

4.3. KESİKLİ DÖNGÜSÜZ SİSTEMDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.3.1. Farklı Konsantrasyonlarda Fotoakım Özellikleri

Fotoanotun belirli konsantrasyonlar altında fotoakım özelliklerinin belirlenebilmesi için fotoanot, katot ve konsantre hücreleri belirlenen konsantrasyonlarda eşit hacimde NaCl ile doldurularak Blank UV, Xenon lamba ve Atlas Suntest CPS güneş simülatörü ile potansiyostatik taraması, LSV ölçümleri yapılarak karanlık ortamda yapılan ölçümlerle karşılaştırılmıştır. Saf su ile çalıştırılan sistemdekine benzer bir şekilde Xenon lambanın en yüksek fotoakım değerini gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.5-4.10). İletkenliğin artması ile birlikte 0,0029 M NaCl (~500 μ S/cm) ve 0,00575 M NaCl (~1000 μ S/cm) ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde ortalama direnç sırasıyla 4,63 m Ω ve 0,94 m Ω olarak hesaplanmıştır.

Süreli yapılan potansiyometri taramalarında ise zamana karşı gerilim değişiminin konsantrasyon ile arttığı görülmektedir (Şekil 4.7-4.12).



Şekil 4.5: 0,0029 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu



Şekil 4.6: 0,00575 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu







Şekil 4.8: 0,00575 M NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri

İletkenliğin artması ile birlikte sistemde oluşan fotoakım değişimlerinin belirlenebilmesi için 0,0029 M NaCl (~500 μ S/cm), 0,00575 M NaCl (~1000 μ S/cm), 0,0120 M NaCl (~2000 μ S/cm) ve 0,0240M NaCl (~4000 μ S/cm) solüsyonları hazırlanarak kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde fotoakım değerleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde iletkenliğin artması ile birlikte fotoakım oluşumunun arttığı görülmektedir (Şekil 4.9). İyon miktarının artması ile birlikte sistemin direnci düşmektedir, bu elektrodiyaliz prosesi ile karşılaştırıldığında beklenen bir durumdur.



Şekil 4.9: Farklı konsantrasyonlarda NaCl ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde potansiyometri tarama değerleri

4.3.2. Sistemde pH Değişimi ve Elektrot Boyutunun Etkisi

Katot ve fotoanot hücrelerindeki pH değişimi incelendiğinde; fotoanot hücresinde pH'ın hızlı bir şekilde düştüğü, katot hücresinde ise fotoanot hücresi ile karşılaştırıldığında daha yavaş bir şekilde yükseldiği görülmektedir (Şekil 4.10-4.15).



Şekil 4.10: Farklı gerilimler altında çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemin anot hücresinde meydana gelen pH değişikliği (0,00575 M NaCl, Kesikli sistem, Elektrot alanı: 25 cm²)



Şekil 4.11: Farklı gerilimler altında çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemin katot hücresinde meydana gelen pH değişikliği (0,00575 M NaCl, Kesikli sistem, Elektrot alanı: 25 cm²)



Şekil 4.12: Farklı elektrot boyutlarına göre anot ve katot hücrelerinde pH değişimi. (Elektrot I: 25 cm², Elektrot II: 64 cm², Gerilim: 1V, Işık: Xenon Lamba)

Farklı elektrot boyutlarına göre pH değişimi incelendiğinde, fotoanot hücresindeki ani pH değişiminin fotokataliz reaksiyonları sonucunda oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.12). Elektrot alanının büyümesi, uyarılarak iletkenlik bandına çıkan elektronların sayısını arttırır. Bu durum, hücredeki fotokatalitik reaksiyonların etkinliğinin artmasını sağlar. TiO₂ ışık ile aydınlatıldığında oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları meydana gelmektedir:

$$TiO_{2} + hv \rightarrow e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+}$$

$$h_{VB}^{+} + H_{2}O \rightarrow OH \cdot + H_{aq}^{+}$$

$$h_{VB}^{+} + OH^{-} \rightarrow OH \cdot$$

$$2H_{2}O + 2h_{VB}^{+} \rightarrow O_{2} + 4H^{+}$$

$$2H_{2}O + 2e_{CB}^{-} \rightarrow H_{2} + 2OH^{-}$$

Işıkla uyarılan fotoanotun değerlik bandından kopan elektronların, katota doğru yöneleceği varsayılabilir. Bu durumda fotoanotun yüzeyindeki elektron holleri boşta kalır ve fotoanot

hücresinde pH değeri düşer. Katot bölmesini incelediğimizde ise bu hücredeki pH artışının sistemin üretmiş olduğu fotoakım ile iyonların hareket etmesi olduğu görülmektedir. Katot bölmesi ve konsantre bölmesini bir adet anyon seçici membran ayırmaktadır, bu bölme içerisindeki sodyum iyonları anyon seçici membran tarafından tutulurken klorür iyonları konsantre bölmesine hareket eder. Katot hücresinde kalan sodyum iyonu ise, OH iyonu ile tepkimeye girip NaOH oluşturur. Bu durum anot hücresinde pH'nın yükselmesine neden olur.

Bu durumun sistemin çalışmasına olan etkisinin anlaşılabilmesi için kesikli döngüsüz sistemde fotoanot hücresine beslenen solüsyonun pH değeri 3'e, katot hücresine beslenen solüsyonun pH'ı ise 11'e çıkartılmıştır. Sistem bu şekilde çalıştırıldığında pH değerlerinde değişim gözlenmemiştir, sistemin çalışma prensibine göre bu beklenen bir durumdur (Şekil 4.13).

Sistemin çalışma verimi incelendiğinde 4 saatlik çalışma sonunda sodyum giderim veriminin %2 olduğu bulunmuştur. Yapılan diğer arıtma çalışmaları ile karşılaştırıldığında fotoanot ve katot hücresindeki pH değerlerinin verimliliği etkilediği görülmektedir. Bu nedenle fotoanot ve katotta pH takibinin yapılması gerektiği, fotoanot hücresinde pH değeri düştüğünde hücrelerdeki solüsyonlarda yer değiştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte kesikli döngülü sistemde fotoanot ve katot hücreleri sürekli döngü halinde olduğu için, sistemin daha verimli çalışacağı düşünülebilir. Fotoakım oluşumu incelendiğinde lineer voltametri taramasında yapılan çalışmanın daha yüksek akım değeri verdiği görülmektedir (Şekil 4.14). Bu durumun pH ayarı yapılırken kullanılan NaOH ve HCl solüsyonlarından gelen iletkenlik nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.13: Fotoanot bölmesi pH=3; Katot bölmesi pH=12 olduğu durumda sistemde süreye bağlı olarak pH değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.14: Fotoanot bölmesi pH=3; Katot bölmesi pH=12 olduğu durumda gerilim değişimine göre fotoakım oluşumu.

4.3.3. Elektrot Boyutunun Verime Etkisi

Elektrot boyutunun çalışma verimine etkisinin incelenebilmesi için 25 cm² ve 64 cm² boyutunda elektrotlar kullanılmıştır. Kesikli döngüsüz sistem bu elektrotlarla çalıştırılarak

fotoakım, pH ve sodyum değişimleri incelenmiştir. pH değişimleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Sistem verimi incelendiğinde aynı şartlar altında 25 cm²'lik elektrot kullanılan sisteme göre daha yüksek verim elde edilmiştir. 25 cm²'lik elektrot ile konsantre hücresinde %12 oranında birikim elde edilmiştir. Buna karşılık 64 cm²'lik elektrot ile birikim %46 mertebesindedir (Tablo 4.1).



Şekil 4.15: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)



Şekil 4.16: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)

4.3.4. Sistemde İletkenlik Değişimi

Gamry PCI4/300 potantiyostat hassas akım ve gerilim ölçümü yapabilmek için gümüş/gümüş klorür elektrotuna ihtiyaç duymaktadır. Bu elektrot fotoanot ve katot arasında yer alan konsantre hücresine yerleştirilmiş ve fotoakım ölçümleri ile arıtma çalışmaları potantiyostat ile yapılmıştır. Kullanılan referans elektrotu, az miktarda da olsa iletkenlik girişimine neden olmaktadır.

Hücrelerdeki iletkenlik değişimleri izlendiğinde, farklı solüsyonlar ile döngüsüz kesikli çalıştırılan sistemde anot ve katot hücrelerinde ciddi bir iletkenlik düşüşü görülmezken konsantre hücresinde iletkenliğin arttığı görülmektedir. Anot ve katot hücrelerinde gözlemlenen durum, iyon transferi sonucunda asit ve baz oluşumunun etkisidir.

4.4. KESİKLİ DÖNGÜSÜZ SİSTEMDE YAPILAN ARITMA ÇALIŞMALARI

Kesikli döngüsüz sistem çalıştırılırken bütün hücrelere eşit hacme ve konsantrasyona sahip solüsyonlar konulmuştur. Sistem farklı boyutlarda elektrotlar ve farklı gerilimler altında çalıştırılarak pH, iletkenlik, sodyum, klorür ve nitrat takibi yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarda en yüksek fotoakım üretimini sağladığı için çalışmalar Suntest CPS+ ve Xenon

lamba ile yapılmıştır. Sistemin pH değeri takip edilerek pH değişimi azaldığında fotoanot ve katot bölmesindeki solüsyonlar yer değiştirilerek arıtma çalışmasına devam edilmiştir.

4.4.1. Kesikli Döngüsüz Sistemde Yapılan NaCl Giderim Çalışmaları

25 cm² alana sahip TiO₂ elektrotların kullanıldığı kesikli döngüsüz sistemde 1V, 3V, 5V ve 10V olmak üzere farklı gerilimlerde eşit sürelerde çalıştırılmıştır. Hücrelerin pH ve sodyum değişimleri takip edilerek giderim verimleri belirlenmiştir. Reaktörler ilk önce 4 saat boyunca çalıştırılmış, ardından sistem durdurularak fotoanot ve katot bölmesindeki solüsyonların yerleri değiştirilmiştir. Sistem tekrar çalıştırılıp, zamana karşı pH ve sodyum analizleri yapılmıştır. Çalışma sonunda anyon analizi yapılarak sistemin verimi belirlenmiştir.

4.4.1.1. Suntest CPS+ Cihazı ile 1V Gerilim Altında Yapılan Çalışma

Kesikli döngüsüz sistem Suntest CPS+ güneş simülatörünün ürettiği ışık altında 4 saat boyunca çalıştırılmıştır. Sistemin sodyum giderimi solüsyon değişimi yapılmadan önce %6, sonra ise %10 olarak hesaplanmıştır. Konsantre bölmesinde kümülatif sodyum birikimi %16 seviyesindedir (Şekil 4.17-4.20).



Şekil 4.17: Döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotakım oluşumu (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.18: Kesikli döngüsüz sistemde anot, katot ve konsantre hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.19: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.20: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Suntest CPS+; elektrot alanı=25cm²)

4.4.1.2. Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Yapılan Çalışma

Kesikli döngüsüz sistem Xenon lamba tarafından üretilen ışık altında 4 saat boyunca çalıştırılmıştır. Sistemin sodyum giderimi solüsyon değişimi yapılmadan önce %9, sonra ise %23 olarak hesaplanmıştır. Konsantre bölmesinde kümülatif sodyum birikimi %32 seviyesindedir (Şekil 4.21-4.25).



Şekil 4.21: Döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotakım oluşumu (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon lamba, TiO₂ elektrot alanı=25cm²)


Şekil 4.22: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.23: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.24: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.25: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)

4.4.1.3. Xenon Lamba ile 3V Gerilim Altında Yapılan Çalışma

Kesikli döngüsüz sistem Xenon lamba tarafından üretilen ışık altında 4 saat boyunca 3V gerilim altında çalıştırılmıştır. Sistemin sodyum giderimi solüsyon değişimi yapılmadan önce %12, sonra ise %22 olarak hesaplanmıştır. Konsantre bölmesinde kümülatif sodyum birikimi %34 seviyesindedir (Şekil 4.26-4.29).



Şekil 4.26: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 3V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.27: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 3V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.28: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 3V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.29: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 3V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)

4.4.1.4. Xenon Lamba ile 5V Gerilim Altında Yapılan Çalışma

Kesikli döngüsüz sistem 5V gerilim altında Xenon lamba ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır. Çalışmanın sonunda ilk 4 saatte anot hücresinde sodyum giderimi %24, solüsyon değişimi yapıldıktan sonra ise %36 olarak tespit edilmiştir. Konsantre hücresindeki kümülatif birikim %60 seviyesindedir (Şekil 4.30-4.33).



Şekil 4.30: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.31: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.32: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.33: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)

4.4.1.5. Xenon Lamba ile 10V Gerilim Altında Yapılan Çalışma

10V gerilim altında Xenon lamba ile aydınlatılarak çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde ilk 4 saatlik soydum giderimi fotoanot hücresinde %10, solüsyon değişimi yapıldıktan sonra ise %31 olarak belirlenmiştir. Konsantre hücresinde kümülatif sodyum birikimi ise %41 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.34-4.37).



Şekil 4.34: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.35: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.36: Döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.37: Anot ve katot hücrelerindeki solüsyonlar değiştirildikten sonra döngüsüz kesikli sistemde sodyum giderim ve birikimleri (0,00575 M NaCl; E= 10V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)

4.4.1.6. Farklı Membran Diziliminde NaCl Giderim Verimi

Sistem, anyon ve katyon seçici membranların yerleri değiştirilerek 1V gerilim altında, Xenon lamba ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır (Şekil 4.38). Sistemin fotoakım değerleri, pH ve sodyum değişimleri izlenmiştir. Çalışma sonucunda solüsyondan %33 oranında sodyum uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.39-4.45).



Şekil 4.38: Anyon ve katyon membranlarının yerleri değiştirildikten sonra kesikli döngüsüz sistemin şeması



Şekil 4.39: Farklı membran dizilimine göre döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotakım oluşumu (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba, elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.40: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde anot hücresinde meydana gelen pH değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.41: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişimi yapıldıktan anot hücresinde meydana gelen pH değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.42: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde giderim ve birikim oranları (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.43: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde giderim ve birikim oranları (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.44: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde iletkenlik değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)



Şekil 4.45: Farklı membran dizilimine göre kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişimi yapıldıktan sonra iletkenlik değişimi (0,00575 M NaCl; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=25cm²)

4.4.1.7.Farklı Gerilimlerde Çalıştırılan Kesikli Döngüsüz Sistemin NaCl Giderimlerinin Karşılaştırılması

Ssistemde ışık şiddeti, uygulanan gerilim ve elektrot boyutunun artması ile birlikte verimin arttığı görülmektedir. Elektrot boyutu ve ışık şiddeti üretilen fotoakım miktarını arttırmaktadır. Bununla birlikte uygulanan gerilimin arttırılması, karanlık ortamda yapılan çalışmalarda da akım şiddetinin artmasını sağlamaktadır. Arttırılan gerilim şiddeti ile birlikte sistemin elektrodiyaliz verimliliği de yükselmektedir (Tablo 4.1). Bununla birlikte farklı gerilimlerde yapılan çalışmalarda 5V ve 10V arasında ciddi bir verim farkına rastlanmamıştır (Şekil 4.46). Artan akımın pH değişiminde gözle görülür bir etkisi gözlemlenmemiştir (Şekil 4.47).

Gerilim V	Elektrot Alanı	Işık Kaynağı	Giderim Verimi %	Solüsyon Değişimi Sonrası Giderim	Konsantre Hücresi Birikim Oranı
	cm^2			%	%
1V	25	Suntest CPS+	6	10	16
1V	64	Xenon Lamba	21	21	42
1V	25	Xenon Lamba	9	23	32
3V	25	Xenon Lamba	12	22	34
5V	25	Xenon Lamba	24	36	60
10V	25	Xenon Lamba	10	31	41
1V	64	Xenon Lamba	33		33

Tablo 4.1: Farklı gerilimler ve ışıklar altında yapılan çalışmaların giderim ve birikim oranları



Şekil 4.46: Farklı gerilimlerde çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemin gerilim farkına göre verim değişimi



Şekil 4.47: Farklı çalışmalarda fotoanot hücresinde pH değişimleri

4.4.2. Kesikli Döngüsüz Sistemde Yapılan NaNO3 Giderim Çalışmaları

4.4.2.1.Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Yapılan Çalışma

Sistemde nitrat gideriminin incelenmesi için 0,0016 M (~1000 µS/cm) NaNO₃ solüsyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan solüsyonun 1V gerilim şiddeti altında, Xenon ışıkla aydınlatma yapılırken kesikli döngüsüz sistemde arıtma çalışmaları yapılmış ve konsantrasyon değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 4.52-4.57). Lineer voltametri taramaları incelendiğinde NaCl ile aynı şartlarda çalıştırılan sistemle karşılaştırıldığında fotoakım oluşumunda ciddi bir fark gözlemlenmemiştir (Şekil 4.48). Buna karşın zamana karşı yapılan potansiyometri taramalarında daha yüksek fotoakım değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.49). pH değişimleri karşılaştırıldığında solüsyon çevrimi yapıldıktan sonra NaCl ile yapılan çalışmaların aksine fotoanot bölmesinde ciddi bir pH yükselişi gözlemlenmemiştir (Şekil 4.51). Buna karşın çevrim öncesinde fotoanot hücresinde Na giderimi %12, çevrim sonrasında ise %13 olarak bulunmuştur. Konsantre hücresinde birikim %27 oranındadır.



Şekil 4.48: NaNO₃ ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde uygulanan gerilime karşılık fotoakım oluşumu ve aynı şartlar altında NaCl ile çalıştırılan sistemle karşılaştırılması (0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², 64 cm², Gerilim: 1V, Işık: Xenon Lamba)



Şekil 4.49: NaNO₃ ile çalıştırılan kesikli döngüsüz sistemde farklı gerilimlerde potansiyometri tarama değerleri ve aynı şartlar altında NaCl ile çalıştırılan sistemle karşılaştırılması (0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², 64 cm², Gerilim: 1V, Işık: Xenon Lamba)



Şekil 4.50: Döngüsüz kesikli sistemde ve solüsyon değişimi yapıldıktan sonra fotoakım oluşumu (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)



Şekil 4.51: Döngüsüz kesikli sistemde pH değişimi (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)



Şekil 4.52: Döngüsüz kesikli sistemde fotoanot, katot ve konsantre hücrelerinde konsantrasyon değişimi (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)



Şekil 4.53: Döngüsüz kesikli sistemde solüsyon değişimi yapıldıktan sonra konsantrasyon değişimi (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64cm²)

4.4.2.2.Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Farklı Membran Dizilimi ile Yapılan Giderim Çalışması

Farklı membran dizilimi ile sistemin nitrat gideriminin belirlenebilmesi için 0,0016 M (~1000 μ S/cm) NaNO₃ solüsyonu ile giderim çalışması yapılmıştır. Hazırlanan solüsyonun 1V gerilim şiddeti altında, Xenon ışıkla aydınlatma yapılırken kesikli döngüsüz sistemde arıtma çalışmaları yapılmış ve konsantrasyon değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 4.54). İletkenlik değişimleri karşılaştırıldığında fotoanot hücresinde iletkenliğin arttığı gözlemlenirken, dilüat hücresinde iletkenliğin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.55). Buna karşın katot hücresinde iletkenlik değişiminin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyon değişimi ile karşılaştırıldığında katot hücresindeki bu durum beklenen bir sonuçtur. 8 saatlik çalışma süresinin sonunda Na giderimi %11 civarında gerçekleşmiştir. Sistemde nitrat giderimi %10 mertebesindedir.



Şekil 4.54: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)



Şekil 4.55: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO3; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)

4.4.2.3.Xenon Lamba ile 1V Gerilim Altında Farklı Membran Diziliminde Solüsyon Değişimi ile Yapılan Giderim Çalışması

Fotoanot ve katot bölmelerindeki solüsyon değişiminin sistem üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için, sistemde 2 saatlik periyotlar halinde fotoanot ve katot bölmeleri arasında solüsyon değişimi yapılmıştır. Sisteme 0,0016 M'lık NaNO₃ solüsyonu verilmiş ve sistem 1V gerilim şiddeti altında, Xenon ışıkla aydınlatma yapılarak çalıştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen konsantrasyon değişimleri Şekil 4.56-4.62'de gösterilmiştir. Üç solüsyon döngüsü ile toplamda 8 saat çalıştırılan sistemde Na gideriminin %22 oranında olduğu belirlenmiştir. Solüsyon döngüsü olmayan çalışma ile karşılaştırıldığında verimin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum döngülü çalıştırılan sistemde daha iyi verim sonucu alındığının bir göstergesidir.



Şekil 4.56: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)



Şekil 4.57: Kesikli döngüsüz sistemde birinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen konsantrasyon değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)





Sistemde pH değişimi izlendiğinde solüsyon değişimi yapılmadan önce anot hücresinde pH'ın düşerken, katot hücresinde ise tam tersi bir durum gözlemlenmiştir (Şekil 4.59). Solüsyon değişimi yapıldıktan sonra da aynı değişimler gözlemlenmiştir (Şekil 4.60).



Şekil 4.59: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)



Şekil 4.60: Kesikli döngüsüz sistemde birinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen pH değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)

İletkenlik değerlerine bakıldığında sistemin ilk çalıştırıldığı döngüde bir önceki çalışmaya benzer bir şekilde fotoanot hücresinde iletkenliğin hızlıca arttığı, dilüat hücresinde ise hızlıca düştüğü gözlemlenmiştir. Katot hücresinde ise ciddi bir değişim gözlemlenememiştir (Şekil 4.61). Bununla birlikte birinci ve ikinci solüsyon değişiminden sonra katot hücresinde iletkenliğin artmaya başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.61-4.67).



Şekil 4.61: Kesikli döngüsüz sistemde solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)



Şekil 4.62: Kesikli döngüsüz sistemde birinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)



Süre, sa

Şekil 4.63: Kesikli döngüsüz sistemde ikinci solüsyon değişiminden sonra anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 1V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)

4.4.2.4.Xenon Lamba ile 5V Gerilim Altında Farklı Membran Dizilimi ile Yapılan Uzun Süreli Giderim Çalışması

Fotoanot ve katot bölmelerin yüksek gerilimin sistem üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için, sistem 14 saatlik boyunca çalıştırılılmıştır. Sisteme 0,0016 M'lık NaNO3 solüsyonu verilmiş ve sistem 5V gerilim şiddeti altında, Xenon ışıkla aydınlatma yapılarak çalıştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen iletkenlik değişimi Şekil 4.64'da gösterilmiştir.



Şekil 4.64: Kesikli döngüsüz sistemde anot ve katot hücrelerinde meydana gelen iletkenlik değişimleri (0,0016 M NaNO₃; E= 5V vs. SCE; Işık kaynağı Xenon Lamba; elektrot alanı=64 cm²)

4.5. ÇEVRİMLİ SİSTEMDE NACL GİDERİM VERİMİ

Kesikli çevrimli sistem veriminin incelenebilmesi için sistem 0,00525 M NaCl ile 1V gerilim altında, Xenon ışık kaynağı ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır. Elektrot boyutu 25 ve 64 cm²'lik alana sahip elektrotlar ile yapılan çalışmalarda Na⁺ giderim verimi sırasıyla %11,5 ve %24 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.65-70). Döngüsüz sistemin aksine, fotoanot ve katot hücrelerinde sürekli bir çevrim yapıldığından dolayı pH değerlerinde bir değişim gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte kesikli döngüsüz sistemin pH dengesine bağlı olarak çalışması ile açıklanabilir.



Şekil 4.65: Kesikli döngülü sistemde Na⁺ konsantrasyon değişimi (0,00525 M NaCl; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.66. Kesikli döngülü sistemde Na⁺ konsantrasyon değişimi (0,00525 M NaCl; Elektrot Alanı: 64 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

4.6. PH TAMPONU VARLIĞINDA SİSTEM VERİMİ

Reaktörde pH değişiminin engellenmesi ile birlikte sistemde meydana gelebilecek etkilerin değerlendirilebilmesi için kesikli döngüsüz sistem pH tamponu varlığında çalıştırılmıştır. pH değişiminin gerçekleştiği hücreler olan fotoanot ve katot hücrelerine 0,0025 M Na₂CO₃ eklenerek sistemde 0,0064 M NaNO₃ giderimi çalışılmıştır. Konsantre hücresine 0,0016 M NaNO₃ eklenmiştir. Sistem 1V gerilim altında, xenon lamba ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır. Sistemden elde edilen konsantrasyon değişimleri Şekil 4.67-72'te verilmiştir. Sistemde toplam Na⁺ giderimi %32 civarında bulunmuştur. Her iki döngüde de sistemin pH'ı dalgalı bir sonuç vermiştir (Şekil 4.69-74). Anyon giderimleri ve birikimleri karşılaştırıldığında fotoanot hücresinde kümülatif NO₃⁻ giderimi %20, konsantre hücresinde birikim ise %24 oranında tespit edilmiştir.



Şekil 4.67: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında konsantrasyon değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.68: Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot-katot sölüsyon çevriminden sonra pH tamponu varlığında konsantrasyon değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.69: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında pH değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.70: Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot-katot sölüsyon çevriminden sonra pH tamponu varlığında pH değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

Fotoanot ve katot hücreleri arasında solüsyon değişimi yapılmadan önce katot hücresinde iletkenlik değerlerinde herhangi bir değişiklik görülmezken, fotoanot hücresinde iletkenliğin azaldığı ve buna bağlı olarak konsantre hücresinde arttığı görülmektedir (Şekil 4.71). Fotoanot ve katot hücreleri arasında solüsyon değişimi yapıldıktan sonra katot hücresinde iletkenliğin düştüğü gözlemlenmiş, bununla birlikte anot hücresinde ciddi bir değişim gözlemlenmemiştir. Konsantre hücresi katot hücresindeki azalmaya bağlı olarak yükselmektedir (Şekil 4.72).



Şekil 4.71: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.72: Kesikli döngüsüz sistemde fotoanot-katot sölüsyon çevriminden sonra pH tamponu varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot-katot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

4.7. PH TAMPONU VE KUVVETLİ ASİT VARLIĞINDA SİSTEM VERİMİ

Reaktörde pH değişiminin engellenmesi ile birlikte sistemde meydana gelebilecek etkilerin değerlendirilebilmesi için kesikli döngüsüz sistem pH tamponu ve kuvvetli asit varlığında çalıştırılmıştır. pH değişiminin gerçekleştiği hücreler olan fotoanot hücresine 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, katot hücresine ise 0,0025 M HCl ve 0,0064 M NaNO₃ eklenmiştir. Konsantre hücresine 0,0016 M NaNO₃ konularak 1V gerilim altında, Xenon lamba ile aydınlatma yapılarak giderim çalışması yürütülmüştür (Şekil 4.73-4.78). Çalışma sonucunda Na giderimi %21 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.73: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 0,0025 M HCl Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.74: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu varlığında pH değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃ ve 0,0064 M NaNO₃, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 0,0025 M HCl Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm2, Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

4.8. ORGANİK MADDE GİDERİMİ

4.8.1. Kesikli Döngüsüz Sistemde Hümik Asit Giderimi

Sistemin organik madde gideriminin ölçülebilmesi için hümik asit kullanılmıştır. 24 mg/L olarak hazırlanan hümik asit solüsyonu içerisine uygun miktarda NaNO₃ eklenerek nihai molaritenin 0,0064 M olması sağlanmıştır. Fotoanot üzerindeki organik madde giderimi araştırıldığı için hazırlanan solüsyon fotoanot bölgesine konulmuştur. Katot içerisinde 0,0064 M NaNO₃, konsantre içerisinde de 0,0016 M NaNO₃ bulunmaktadır. İçerisinde 64 cm² çalışma alanına sahip elektrotlar bulunan sistem 1V gerilim altında Xenon lamba ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır. Yapılan iyon ölçümlerinde Na⁺ giderim verimi %13 olarak belirlenmiştir. Buna karşın TOK miktarında %56'lık azalma elde edilmiştir (Şekil 4.75-4.82).



Şekil 4.75: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.76: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında pH değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.77: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında absorbans değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.78: Kesikli döngüsüz sistemde organik madde varlığında TOK değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit, Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

4.8.2. Kesikli Döngüsüz Sistemde pH Tamponu Varlığında Hümik Asit Giderimi

pH tamponu varlığında sistemin organik madde gideriminin ölçülebilmesi için daha önce kullanılan hümik asit solüsyonu içerisine 0,0064 M NaNO₃ ve 0,0025 M Na₂CO₃ eklenmiştir. Katot içerisinde 0,0064 M NaNO₃ ve 0,0025 M H₂SO₄, konsantre içerisinde de 0,0016 M NaNO₃ bulunmaktadır. İçerisinde 64 cm² çalışma alanına sahip elektrotlar bulunan sistem 1V gerilim altında Xenon lamba ile aydınlatılarak çalıştırılmıştır. Yapılan iyon ölçümlerinde Na⁺ giderim verimi %38 olarak belirlenmiştir. Bununla beraber TOK giderimi %41 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.79-4.82). NaNO₃ varlığında iyon geçişinin arttığı, bununla beraber organik madde gideriminin azaldığı hem TOK ölçümlerinde hem de absorbans ölçümlerinde görülmektedir. Bu durum NaNO₃'ün serbest radikal tutucu özelliğinden kaynaklanmaktadır (Mehrvar ve diğ., 2001).



Şekil 4.79: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında iletkenlik değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃, 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃, 0,0025 M; H₂SO₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.80: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında pH değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃, 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃, 0,0025 M; H₂SO₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.81: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında absorbans değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃, 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃, 0,0025 M; H₂SO₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)



Şekil 4.82: Kesikli döngüsüz sistemde pH tamponu ve organik madde varlığında TOK değişimi (Fotoanot hücresi: 0,0025 M Na₂CO₃, 0,0064 M NaNO₃ ve 24 mg/L Hümik Asit; Katot hücresi: 0,0064 M NaNO₃, 0,0025 M; H₂SO₄ Konsantre hücresi: 0,0016 M NaNO₃; Elektrot Alanı: 25 cm², Gerilim: 1V vs SCE., Işık kaynağı: Xenon Lamba)

4.8.3. Organik Madde Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

Organik madde giderimleri karşılaştırıldığında pH tamponu içeren çalışmadan elde edilen TOK ve absorbans ölçümleri organik madde gideriminin daha düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 4.83-4.84). pH tamponu olarak kullanılan Na₂CO₃ aynı zamanda serbest radikal tutucusudur ve fotokatalitik sistemlerde giderimi azalttığı bilinmektedir (Mehrvar ve diğ., 2001).



Şekil 4.83: Toplam organik karbon giderimlerinin karşılaştırılması


Şekil 4.84: Absorbans değişiminin karşılaştırılması

4.9. DETOKSİFİKASYON ÇALIŞMALARI

Detoksifikasyon çalışmaları, hümik asit ile yapılan çalışmalar ile eşzamanlı olarak yürütülmüştür. Hümik asit giderimi ile birlikte meydana gelen toksisite değişimleri Microtox M500 toksisite cihazı ile ölçülmüştür. 24 g/L konsantrasyona sahip hümik asit çözeltisi ile yapılan toksisite ölçümlerinde EC50 değeri %7,30 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.85).



Şekil 4.85: Hümik asit toksisite sonuçları

Kesikli döngüsüz sistemde 24 mg/L hümik asit ve 0,0064 M NaNO₃ varlığında yapılan çalışmada saatlik olarak numune alınarak toksisite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.86). Yapılan ölçümler sonucunda 1 saat sonunda EC50 değerinin %29'a çıktığı gözlemlenmiştir. 2 saat ve sonrasında yapılan ölçümlerde toksik etki tespit edilememiştir.



Şekil 4.86: Kesikli döngüsüz sistemde 24 mg/L hümik asit ve 0,0064 M NaNO₃ varlığında yapılan toksisite ölçüm sonuçları. (a) 1 sa; (b) 2 sa; (c) 3 sa; (d) 6 sa

pH tamponu varlığında 6 saatlik çalışma sonucunda EC50 değeri %48 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.87). Yapılan TOK ve absorbans ölçümlerinde tampon çözelti varlığında organik madde gideriminin düşük olduğu görülmektedir. Organik madde ve buna bağlı olarak toksisite

gideriminin düşük olması, aynı zamanda güçlü bir radikal iyon tutucusu olan Na₂CO₃ nedeniyle meydana gelmektedir.



Şekil 4.87: Kesikli döngüsüz sistemde 6 saat sonunda 24 mg/L hümik asit, pH tamponu ve 0,0064 M NaNO₃ varlığında yapılan toksisite ölçüm sonuçları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, elektrodiyaliz ve fotoelektrokataliz sistemlerini birleştiren kesikli döngüsüz ve kesikli döngülü olmak üzere iki yeni arıtma sistemi geliştirilmiş ve arıtma denemeleri yapılmıştır. Yeraltı sularında bol miktarda bulunabilen NaCl ve NaNO₃ kimyasalları seçilerek, arıtma çalışmaları yürütülmüştür. Geliştirilen sistemde fotoakım oluşumu, gerilim değişimine karşı sistemin verdiği tepki, sodyum iyonlarının sistem içerisindeki hareketi, organik madde giderimi, toksisite, pH ve iletkenlik değişimleri takip edilmiştir.

Geliştirilen sistem UV ışığı altında TiO₂ NP'lerinin uyarılarak su içerisinde fotoakım oluşturulması ve iyon seçici membranlar yardımı ile iyonların ortamdan uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. İyonların ayrılmasına eş zamanlı olarak fotoanot hücresinde meydana gelen fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda oluşan serbest radikaller ile organik maddelerin parçalanması sağlanmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda sistemde pH değişiminin önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Kesikli döngüsüz sistemlerde yapılan giderim çalışmalarında fotoanot hücresinde pH değerinin düşmesi ile birlikte sistemde iyon transfer verimin düştüğü görülmüştür. Bu nedenle fotoanot ve katot hücrelerinde meydana gelen iyon değişimlerinin dengelenebilmesi amacıyla belirli periyotlarda iki hücre arasında solüsyon değişimi yapılmıştır. Solüsyon değişimi ile birlikte verimin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, aynı zamanda kesikli döngülü sistemin daha verimli olacağının bir göstergesidir. Çalışmada uygulanan farklı membran dizilimlerinde fotoanot hücresi pH değeri, sistemin çalıştırılmaya başlamasıyla birlikte ilk yarım saat içerisinde hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu durum fotoanot ve konsantre hücresinin arasında katyon seçici membran olduğunda, katyonların konsantre hücresine hareketi sonucunda meydana gelmektedir. Fotoanot ve dilüat hücresi arasındaki anyon seçici membran da, fotoanot hücresine anyonların geçişini sağlamaktadır. Her iki durumda da fotoanot hücresinde katyon miktarının azalması ve fotokatalitik reaksiyonların oluşması ile birlikte H⁺ iyonu ile bağ yaparak asit oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum pH değerinin hızlı bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle fotoanot ve katot hücreleri arasında döngü yapılması verimin arttırılabilmesi için gereklidir. pH'ın tampon bir madde ile dengelendiği durumlarda sistemin daha uzun bir süre çalışabildiği gözlemlenmiştir.

Işık şiddeti, sistemin çalışmasını doğrudan etkilemektedir. Karanlık ortam ile yapılan karşılaştırmalarda en yüksek fotoakım değerini Xenon lambanın verdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Suntest güneş simülatörü ile yapılan çalışmalarda da solüsyon çevrimi yapılmadan önce ve yapıldıktan sonra sırasıyla %6 ve %10 oranında sodyum giderimi yapıldığı görülmüştür. Xenon lamba ile aynı şartlarda yapılan çalışmalarda bu oranların sırasıyla %9 ve %23 olduğu görülmektedir. Her ne kadar Xenon lamba ile yapılan çalışmanın verimi yüksek olsa da, enerji maliyeti olarak bakıldığında Suntest'in güneş ışınlarını simüle ettiği için daha uygun bir yöntem olabileceği düşünülmektedir.

Sodyum klorür ile yapılan çalışmalara benzer şartlarda yapılan sodyum nitrat ile yapılan çalışmalarda aynı iletkenliğe sahip farklı sodyum tuzları kullanıldığında fotoakım oluşumunda biraz daha iyi sonuç verebildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte verimler karşılaştırıldığında büyük farklar elde edilememiştir. Bu durum mevcut iyonların transfer katsayılarının birbirine yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

Sistemde solüsyon değişimi yapılmadığında nitrat giderimi 8 saatte %10 olarak elde edilmiştir. Buna karşın periyodik olarak iki saatte bir fotoanot ve katot solüsyonlarındaki solüsyonlar değiştirildiğinde verimin %22'ye çıktığı görülmektedir. Bu durum sistemde değişen pH değerinin bir etkisidir. Fotoanot ve katot hücrelerinde pH değerinin sırasıyla düşmesi ve yükselmesi ile birlikte membranlardan proton geçişinin arttığı ve bunun verimi düşürdüğü düşünülmektedir. Tampon çözelti varlığında, sistemdeki pH değişimi dengelendiğinde de benzer verimler elde edilmiştir. Bu durum çok daha detaylı bir şekilde irdelenmesi gereken bir durumdur. Bununla birlikte döngü yapıldığında verimin yükselmesi, bu durumun kesikli döngülü bir sistemle engellenebileceğini göstermektedir. Konsantre hücresinde meydana gelen birikimler göz önüne alındığında, 1V gerilim altında %42, 5V gerilim altında ise %60'a yakın birikim olduğu görülmektedir.

Membran dizilimi iyon hareketi reaktörün içinden dışına olacak şekilde değiştirildiğinde sistemdeki giderim verimi %33 olarak bulunmuştur. Bu membran diziliminde solüsyon fotoanot ve katot bölmesi arasında bulunan diluat bölmesinde yer almaktadır. Her ne kadar giderim aynı şartlarda diğer membran dizilimine göre daha yüksek olsa da, diluat bölmesinde fotoanot reaksiyonları elde edilemediği için organik madde gideriminden söz edilememekte olup, sistem ışık altında çalışan bir elektrodiyaliz sistemi gibi davranmaktadır.

Sistem içerisinde organik madde miktarının ve toksisitenin fotokatalitik reaksiyonlara bağlı olarak düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte, kesikli döngüsüz olarak çalıştırılan sistemde sodyum klorür ile yapılan çalışmalarda, fotoanot hücresinde serbest klor oluşumu gözlemlenmiştir. İçme suyu arıtımı söz konusu olduğunda, özellikle dezenfeksiyona katkıda bulunabilir fakat bununla birlikte organik madde içeriği ile birlikte yan ürün oluşumuna dikkat edilmelidir (Glaze ve diğ., 1993). Fotokatalitik reaksiyonların meydana geldiği hücrede organik maddenin parçalanması sonucu oluşabilecek son ürünler ve serbest klor oluşumuna bağlı olarak yan ürün oluşumu ayrıca detaylı olarak incelenmesi gereken bir durumdur.

Genel olarak elde edilen veriler karşılaştırıldığında reaktörün verimli bir şekilde çalışmadığı görülmektedir. Bu durum reaktör içerisinde gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için reaktör boyutunun büyük tutulmasından kaynaklanmaktadır. Elektrodiyaliz ve fotokataliz sistemlerinin birleştirilerek çalıştırıldığı sistem, elektrotlar arasında 6 cm'lik bir mesafeye sahiptir ve bir hücrenin genişliği 2 cm civarındadır. Günümüzde kullanılan ticari elektrodiyaliz sistemlerinde bu mesafe 1-3 mm arasında değişmektedir. Bu nedenle sistem boyutunun elektrodiyaliz hücresi kriterleri değerlendirilerek optimize edilmesi gerekmektedir.

Fotokatalitik elektrodiyaliz prosesi yeni geliştirilmekte olan bir teknolojidir ve yapılan ön çalışmalarda sistemin çalışma prensipleri ve uygulanabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sistem boyutları optimize edilmediği halde kabul edilebilir seviyede giderim verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle sistemin geliştirilmesi ve optimizasyonu için daha pek çok çalışma yapılması gerekmektedir. Gerekli çalışmalar ve düzenlemeler yapıldığı taktirde fotokatalitik elektrodiyaliz prosesinin güneş enerjisi ile çalışabilen bir arıtma metodu olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abou-Shady, A. 2017. Recycling of polluted wastewater for agriculture purpose using electrodialysis: Perspective for large scale application. *Chemical Engineering Journal*, 323, 1-18.
- Akpan, U. ve Hameed, B. 2010. The advancements in sol-gel method of doped-TiO 2 photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375, 1-11.
- Akple, M. S., Low, J., Qin, Z., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J. ve Liu, S. 2015. Nitrogendoped TiO2 microsheets with enhanced visible light photocatalytic activity for CO2 reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 2127-2134.
- Al-Amoudi, A. S. 2010. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: a review. *Desalination*, 259, 1-10.
- Arnell, N. W. 2004. Climate change and global water resources: SRES emissions and socioeconomic scenarios. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions*, 14, 31-52.
- Asano, T. 2007. *Water reuse : issues, technologies, and applications,* New York ; London, McGraw-Hill.
- Atkins, P. ve De Paula, J. 2010. Atkins' Physical Chemistry, OUP Oxford.
- Bacher, L. E., De Oliveira, C., Giacobbo, A., Benvenuti, T., Lacerda, A. B., Bernardes, A. M. ve Rodrigues, M. a. S. 2017. Coupling coagulation using tannin-based product with electrodialysis reversal to water treatment: A case study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 6008-6015.
- Bahnemann, D. 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar energy*, 77, 445-459.
- Bedford, N. ve Steckl, A. 2010. Photocatalytic self cleaning textile fibers by coaxial electrospinning. ACS applied materials & interfaces, 2, 2448-2455.
- Benvenuti, T., Rodrigues, M. a. S., Bernardes, A. M. ve Zoppas-Ferreira, J. 2017. Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. *Journal of Cleaner Production*, 155, 130-138.
- Bernardes, A. M., Rodrigues, M. a. S. ve Ferreira, J. Z. 2013. *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*, Springer Berlin Heidelberg.
- Bittencourt, S. D., Marder, L., Benvenuti, T., Ferreira, J. Z. ve Bernardes, A. M. 2017. Analysis of different current density conditions in the electrodialysis of zinc electroplating process solution. *Separation Science and Technology*, 52, 2079-2089.
- Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K. ve Nishihama, S. 2017. Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Desalination*, 416, 10-15.
- Butterfield, I., Christensen, P., Hamnett, A., Shaw, K., Walker, G., Walker, S. ve Howarth, C. 1997. Applied studies on immobilized titanium dioxide films ascatalysts for the

photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of applied electrochemistry*, 27, 385-395.

- Cahill, D. G. ve Allen, T. H. 1994. Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO2 and TiO2 optical coatings. *Applied Physics Letters*, 65, 309-311.
- Carmo-Silva, A. E., Keys, A. J., Beale, M. H., Ward, J. L., Baker, J. M., Hawkins, N. D., Arrabaca, M. C. ve Parry, M. a. J. 2009. Drought stress increases the production of 5hydroxynorvaline in two C-4 grasses. *Phytochemistry*, 70, 664-671.
- Červenková, M., Chromíková, J., Heviánková, S. ve Wranová, Z. 2017. The application of electrodialysis for the recovery of phosphorus from wastewater sludge liquid discharge. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 92, 012007.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. ve Saint, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44, 2997-3027.
- Coleman, R. N. ve Qureshi, A. A. 1985. Microtox and Spirillum-Volutans Tests for Assessing Toxicity of Environmental-Samples. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 35, 443-451.
- Daghrir, R., Drogui, P. ve Robert, D. 2012. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 41-52.
- Dhatshanamurthi, P., Shanthi, M. ve Swaminathan, M. 2017. An efficient pilot scale solar treatment method for dye industry effluent using nano-ZnO. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 28-34.
- Doganli, G., Yuzer, B., Aydin, I., Gultekin, T., Con, A. H., Selcuk, H. ve Palamutcu, S. 2016. Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO2 coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13, 257-265.
- El-Morsi, T. M., Budakowski, W. R., Abd-El-Aziz, A. S. ve Friesen, K. J. 2000. Photocatalytic degradation of 1, 10-dichlorodecane in aqueous suspensions of TiO2: a reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals. *Environmental science & technology*, 34, 1018-1022.
- Faust, S. D. ve Aly, O. M. 2013. Adsorption processes for water treatment, Elsevier.
- Fernandez-Gonzalez, C., Dominguez-Ramos, A., Ibañez, R. ve Irabien, A. 2015. Sustainability assessment of electrodialysis powered by photovoltaic solar energy for freshwater production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 604-615.
- Ferraz, E., Oliveira, G., Grando, M., Lizier, T., Zanoni, M. V. B. ve Oliveira, D. 2013. Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO 2 nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. *Journal of environmental management*, 124, 108-114.
- Firdaus, C., Rizam, M. S., Rusop, M. ve Hidayah, S. R. 2012. Characterization of ZnO and ZnO: TiO2 thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique. *Procedia Engineering*, 41, 1367-1373.

- Fujihara, K., Kumar, A., Jose, R., Ramakrishna, S. ve Uchida, S. 2007. Spray deposition of electrospun TiO2 nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology*, 18, 365709.
- Gaya, U. I. 2013. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Netherlands.
- Glaze, W. H., Kenneke, J. F. ve Ferry, J. L. 1993. Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water. *Environmental science & technology*, 27, 177-184.
- Gonzalez, A., Grágeda, M. ve Ushak, S. 2017. Assessment of pilot-scale water purification module with electrodialysis technology and solar energy. *Applied Energy*, 206, 1643-1652.
- Guaraldo, T., Pulcinelli, S. H. ve Zanoni, M. B. 2011. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO 2 thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217, 259-266.
- Gupta, S. M. ve Tripathi, M. 2011. A review of TiO2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56, 1639.
- Hachisu, T., Shi, K., Yokoshima, T., Sugiyama, A., Kuroiwa, S., Osaka, T., Nakajima, N. ve Yoshino, M. 2016. Preparation of anatase phase titanium dioxide film by non-aqueous electrodeposition. *Electrochemistry Communications*, 65, 5-8.
- Hosono, E., Matsuda, H., Honma, I., Ichihara, M. ve Zhou, H. 2007. Synthesis of a perpendicular TiO2 nanosheet film with the superhydrophilic property without UV irradiation. *Langmuir*, 23, 7447-7450.
- Huang, C. ve Xu, T. 2006. Comparative Study on the Regeneration of Flue-Gas Desulfurizing Agents by Using Conventional Electrodialysis (ED) and Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED). *Environmental Science & Technology*, 40, 5527-5531.
- Huang, C., Xu, T. ve Yang, X. 2007. Regenerating Fuel-Gas Desulfurizing Agents by Using Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED): Effect of Molecular Structure of Alkanolamines on the Regeneration Performance. *Environmental Science & Technology*, 41, 984-989.
- Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A. M. ve Ortiz, I. 2013. Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates. *Desalination*, 309, 165-170.
- İlhan, F. 2012. Sızıntı Sularının Elektrodiyaliz Prosesiyle Arıtılabilirliğinin ve Geri Kazanım Amaçlı Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Kabra, K., Chaudhary, R. ve Sawhney, R. L. 2004. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696.
- Khoshrou, I., Jafari Nasr, M. R. ve Bakhtari, K. 2017. New opportunities in mass and energy consumption of the Multi-Stage Flash Distillation type of brackish water desalination process. *Solar Energy*, 153, 115-125.

- Kim, D. H. ve Anderson, M. A. 1994. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous titanium dioxide thin-film electrode. *Environmental science & technology*, 28, 479-483.
- Kisch, H. 2014. Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications, Wiley.
- Kobya, M., Can, O. T. ve Bayramoglu, M. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of hazardous materials*, 100, 163-178.
- Kobya, M., Demirbas, E. ve Akyol, A. 2009. Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes. *Water science and technology*, 60, 2261-2270.
- Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A. 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 319-335.
- Lan, Y., Lu, Y. ve Ren, Z. 2013. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2, 1031-1045.
- Lee, H.-J., Oh, S.-J. ve Moon, S.-H. 2003. Recovery of ammonium sulfate from fermentation waste by electrodialysis. *Water Research*, 37, 1091-1099.
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. ve Juan, J. C. 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88, 428-448.
- Lee, S.-A., Choo, K.-H., Lee, C.-H., Lee, H.-I., Hyeon, T., Choi, W. ve Kwon, H.-H. 2001. Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO2 photocatalysts in drinking water treatment. *Industrial & engineering chemistry research*, 40, 1712-1719.
- Lianos, P. 2011. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuelcell: a review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 575-590.
- Lin, J., Ye, W., Huang, J., Ricard, B., Baltaru, M.-C., Greydanus, B., Balta, S., Shen, J., Vlad, M., Sotto, A., Luis, P. ve Van Der Bruggen, B. 2015. Toward Resource Recovery from Textile Wastewater: Dye Extraction, Water and Base/Acid Regeneration Using a Hybrid NF-BMED Process. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3, 1993-2001.
- Lin, Y., Wu, G., Yuan, X., Xie, T. ve Zhang, L. 2003. Fabrication and optical properties of TiO2 nanowire arrays made by sol-gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 2917.
- Long, M., Cai, W., Cai, J., Zhou, B., Chai, X. ve Wu, Y. 2006. Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co3O4/BiVO4 composite under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 20211-20216.
- Malek, P., Ortiz, J. ve Schulte-Herbrüggen, H. 2016. Decentralized desalination of brackish water using an electrodialysis system directly powered by wind energy. *Desalination*, 377, 54-64.

- Mehrvar, M., Anderson, W. A. ve Moo-Young, M. 2001. Photocatalytic degradation of aqueous organic solvents in the presence of hydroxyl radical scavengers. *International Journal of Photoenergy*, 3.
- Mei, Y. ve Tang, C. Y. 2018. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination*, 425, 156-174.
- Momeni, M. M., Hakimian, M. ve Kazempour, A. 2015. In-situ manganese doping of TiO2 nanostructures via single-step electrochemical anodizing of titanium in an electrolyte containing potassium permanganate: A good visible-light photocatalyst. *Ceramics International*, 41, 13692-13701.
- Morgado Jr, E., Jardim, P., Marinkovic, B. A., Rizzo, F. C., De Abreu, M. A., Zotin, J. L. ve Araújo, A. S. 2007. Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO2-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials. *Nanotechnology*, 18, 495710.
- Muñoz, F. ve Becerril, L. A. 2014. Low-capacity Reverse Osmosis Solar Desalination Plant. *Energy Procedia*, 57, 2787-2793.
- Nayar, K. G., Sundararaman, P., O'connor, C. L., Schacherl, J. D., Heath, M. L., Gabriel, M. O., Shah, S. R., Wright, N. C. ve Winter, V. a. G. 2017. Feasibility study of an electrodialysis system for in-home water desalination in urban India. *Development Engineering*, 2, 38-46.
- Nowotny, J. ve Nowotny, M. K. 2010. Solid state chemistry and photocatalysis of titanium dioxide : special topic volume with invited peer reviewed papers only, Switzerland ; United Kingdom, Trans Tech.
- Onorato, C., Banasiak, L. J. ve Schäfer, A. I. 2017. Inorganic trace contaminant removal from real brackish groundwater using electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 187, 426-435.
- Onotri, L., Race, M., Clarizia, L., Guida, M., Alfè, M., Andreozzi, R. ve Marotta, R. 2017. Solar photocatalytic processes for treatment of soil washing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 318, 10-18.
- Pca. 2018. *Electrodialysis: Moving Ions in Water by Electric Current*. Available: http://www.pca-gmbh.com/appli/ed.htm [Erişim Tarihi 10.12.2017].
- Pilat, B. 2001. Practice of water desalination by electrodialysis. *Desalination*, 139, 385-392.
- Pirsaheb, M., Khosravi, T., Sharafi, K. ve Mouradi, M. 2016. Comparing operational cost and performance evaluation of electrodialysis and reverse osmosis systems in nitrate removal from drinking water in Golshahr, Mashhad. *Desalination and Water Treatment*, 57, 5391-5397.
- Pletcher, D. 2013. Industrial Electrochemistry, Springer Netherlands.
- Pongwan, P., Wetchakun, K., Phanichphant, S. ve Wetchakun, N. 2016. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO2 nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 2815-2830.

- Qian, L. ve Hinestroza, J. P. 2004. Application of nanotechnology for high performance textiles. *Journal of textile and apparel, technology and management,* 4, 1-7.
- Quteishat, K. ve Abu-Arabi, M. 2006. Promotion of solar desalination in the MENA region. Middle East Desalination Centre, Muscat, Oman-http://www.menarec.com/docs/Abu-Arabi. pdf [accessed March 28, 2006].
- Rahaoui, K., Ding, L. C., Tan, L. P., Mediouri, W., Mahmoudi, F., Nakoa, K. ve Akbarzadeh, A. 2017. Sustainable Membrane Distillation Coupled with Solar Pond. *Energy Procedia*, 110, 414-419.
- Rahmani, E., Ahmadpour, A. ve Zebarjad, M. 2011. Enhancing the photocatalytic activity of TiO 2 nanocrystalline thin film by doping with SiO 2. *Chemical Engineering Journal*, 174, 709-713.
- Rengaraj, S., Yeon, K.-H. ve Moon, S.-H. 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 87, 273-287.
- Ryu, J. ve Choi, W. 2007. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO2 and multiactivity test for water treatment application. *Environmental science & technology*, 42, 294-300.
- Selcuk, H. 2010. Disinfection and formation of disinfection by-products in a photoelectrocatalytic system. *Water Research*, 44, 3966-3972.
- Selcuk, H. ve Anderson, M. A. 2005. Effect of pH, charge separation and oxygen concentration in photoelectrocatalytic systems: active chlorine production and chlorate formation. *Desalination*, 176, 219-227.
- Selcuk, H. ve Bekbolet, M. 2008. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO2 coated photoanode. *Chemosphere*, 73, 854-858.
- Selcuk, H., Sene, J., Sarikaya, H., Bekbolet, M. ve Anderson, M. 2004a. An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances. *Water Science and Technology*, 49, 153-158.
- Selcuk, H., Sene, J. J. ve Anderson, M. A. 2003. Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic ions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 979-984.
- Selcuk, H., Sene, J. J., Zanoni, M. V. B., Sarikaya, H. Z. ve Anderson, M. A. 2004b. Behavior of bromide in the photoelectrocatalytic process and bromine generation using nanoporous titanium dioxide thin-film electrodes. *Chemosphere*, 54, 969-974.
- Selcuk, H., Zaltner, W., Sene, J., Bekbolet, M. ve Anderson, M. 2004c. Photocatalytic and photoelectrocatalytic performance of 1% Pt doped TiO2 for the detoxification of water. *Journal of applied electrochemistry*, 34, 653-658.
- Sharan, P. ve Bandyopadhyay, S. 2017. Solar assisted multiple-effect evaporator. *Journal of Cleaner Production*, 142, 2340-2351.
- Shephard, G. S., Stockenstrom, S., De Villiers, D., Engelbrecht, W. J. ve Wessels, G. F. S. 2002. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research*, 36, 140-146.
- Snoeyink, V. L. ve Jenkins, D. 1980. Water chemistry, New York, Wiley.

- Strathmann, H. 2004. Ion-exchange membrane separation processes, Amsterdam ; Boston, Elsevier.
- Strathmann, H. 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264, 268-288.
- Strathmann, H. 2016. *Ion-exchange membrane processes : their principle and practical applications*, Hopkinton 01748, MA, Balaban Desalination Publications.
- Sui, D. D., Yin, X. H., Dong, H. Z., Qin, S. Y., Chen, J. S. ve Jiang, W. L. 2012. Photocatalytically Reducing CO2 to Methyl Formate in Methanol Over Ag Loaded SrTiO3 Nanocrystal Catalysts. *Catalysis Letters*, 142, 1202-1210.
- Tanaka, K., Abe, K. ve Hisanaga, T. 1996. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO2 combined with ozonation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 101, 85-87.
- Tedesco, M., Cipollina, A., Tamburini, A., Micale, G., Helsen, J. ve Papapetrou, M. 2015. REAPower: use of desalination brine for power production through reverse electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 53, 3161-3169.
- Thamilselvan, A., Nesaraj, A. S. ve Noel, M. 2016. Review on carbon-based electrode materials for application in capacitive deionization process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 2961-2976.
- Tomkiewicz, M. 2000. Scaling properties in photocatalysis. Catalysis Today, 58, 115-123.
- Tongwen, X. 2002. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 37, 1-22.
- Tufa, Ramato a., Curcio, E., Brauns, E., Van Baak, W., Fontananova, E. ve Di Profio, G. 2015. Membrane Distillation and Reverse Electrodialysis for Near-Zero Liquid Discharge and low energy seawater desalination. *Journal of Membrane Science*, 496, 325-333.
- Valero, D., García-García, V., Expósito, E., Aldaz, A. ve Montiel, V. 2015. Application of electrodialysis for the treatment of almond industry wastewater. *Journal of Membrane Science*, 476, 580-589.
- Vasilache, T., Lazar, I., Stamate, M., Nedeff, V. ve Lazar, G. 2013. Possible Environmental Risks of Photocatalysis used for Water and Air Depollution - Case of Phosgene Generation. APCBEE Procedia, 5, 181-185.
- Vorosmarty, C. J., Fekete, B. M., Meybeck, M. ve Lammers, R. B. 2000. Geomorphometric attributes of the global system of rivers at 30-minute spatial resolution. *Journal of Hydrology*, 237, 17-39.
- Waldner, G., Krýsa, J., Jirkovský, J. ve Grabner, G. 2003. Photoelectrochemical properties of sol-gel and particulate TiO2 layers. *International Journal of Photoenergy*, 5, 115-122.
- Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Hashimoto, K. ve Fujishima, A. 1999. Photocatalytic air treatment process under room light. Google Patents.
- Wei, K., Shen, C., Han, W., Li, J., Sun, X., Shen, J. ve Wang, L. 2017. Advance treatment of chemical industrial tailwater by integrated electrochemical technologies:

Electrocatalysis, electrodialysis and electro-microfiltration. *Chemical Engineering Journal*, 310, 13-21.

- Wei, Y., Li, C., Wang, Y., Zhang, X., Li, Q. ve Xu, T. 2012. Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED). Separation and Purification Technology, 86, 49-54.
- Wei, Y., Wang, Y., Zhang, X. ve Xu, T. 2013. Comparative study on regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) and electro-electrodialysis (EED). Separation and Purification Technology, 118, 1-5.
- Wenderich, K. ve Mul, G. 2016. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review. *Chemical reviews*, 116, 14587-14619.
- Yan, H. Y., Wu, C. M. ve Wu, Y. H. 2015. Separation of alumina alkaline solution by electrodialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments. *Separation and Purification Technology*, 139, 78-87.
- Yao, J., Wen, D., Shen, J. ve Wang, J. 2016. Zero discharge process for dyeing wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 98-103.
- Yeung, K. ve Lam, Y. 1983. A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO2 films. *Thin Solid Films*, 109, 169-178.
- Yuranova, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D. ve Kiwi, J. 2006. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO2/TiO2 coating. *Journal of Molecular Catalysis* A: Chemical, 244, 160-167.
- Zanoni, M. V. B., Sene, J. J., Selcuk, H. ve Anderson, M. A. 2004. Photoelectrocatalytic production of active chlorine on nanocrystalline titanium dioxide thin-film electrodes. *Environmental science & technology*, 38, 3203-3208.
- Zhang, P., Tachikawa, T., Fujitsuka, M. ve Majima, T. 2016. In Situ Fluorine Doping of TiO2 Superstructures for Efficient Visible-Light Driven Hydrogen Generation. *ChemSusChem*, 9, 617-623.
- Zhang, X., Li, C., Wang, Y., Luo, J. ve Xu, T. 2011. Recovery of acetic acid from simulated acetaldehyde wastewaters: Bipolar membrane electrodialysis processes and membrane selection. *Journal of Membrane Science*, 379, 184-190.
- Zhang, X., Zhang, T., Ng, J. ve Sun, D. D. 2009. High-Performance Multifunctional TiO2 Nanowire Ultrafiltration Membrane with a Hierarchical Layer Structure for Water Treatment. Advanced Functional Materials, 19, 3731-3736.
- Zhang, Y., Sivakumar, M., Yang, S., Enever, K. ve Ramezanianpour, M. 2018. Application of solar energy in water treatment processes: A review. *Desalination*, 428, 116-145.
- Zhong, L. S., Hu, J. S., Liang, H. P., Cao, A. M., Song, W. G. ve Wan, L. J. 2006. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, 18, 2426-2431.
- Zhou, Z., Wang, Z. ve Lin, L. 2012. *Microsystems and Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler		
Adı Soyadı	Muhammed İberia AYDIN	
Doğum Yeri	Bolu	
Doğum Tarihi	24.06.1987	
Uyruğu	☑ T.C. ☐ Diğer:	
Telefon	0555 599 00 36	
E-Posta Adresi	iberiaaydin@gmail.com	
Web Adresi	http://www.iberiaaydin.com	



Eğitim Bilgileri		
Lisans		
Üniversite	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Fakülte	İnşaat Fakültesi	
Bölümü	Çevre Mühendisliği Bölümü	
Mezuniyet Yılı	22.06.2010	

Yüksek Lisans		
Üniversite	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü	
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
Programi	Çevre Mühendisliği Bölümü	
Mezuniyet Tarihi	22.06.2012	

Doktora		
Üniversite	İstanbul Üniversitesi	
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü	
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı	
Programı	Program Adı	
Mezuniyet Tarihi	25.12.2017	

Makale ve Bildiriler

SCI Kapsamında Yayınlanan Makaleler

Doganli G., Yüzer B., Aydin M.İ., Gultekin T., Con A.H., Selçuk H., et al., "Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO2 coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement", *Journal Of Coatings Technology And Research*, vol.13, pp.257-265, 2016

Yüzer B., Guida M., Ciner F., Aktan B., Aydin M.İ., Meriç S., et al., "A multifaceted aggregation and toxicity assessment study of sol-gel-based TiO₂

nanoparticles during textile wastewater treatment", *Desalination And Water Treatment*, vol.0, pp.1-8, 2015

- Yüzer B., Aydin M.İ., Selçuk H., Bulut F.B., Bekbölet M., Pak S., Palamutcu S., Emer Ü., "Reuse Of The Treated Textile Wastewater And Membrane Brine In The Wet Textile Processes: Distorting Effects On The Cotton Fabric", *Desalination And Water Treatment*, vol.1, pp.1-13, 2014(Link)
- Ormancı T., Türkoğlu Demirkol G., Aydin M.İ., Tüfekçi N., "An Experimental Study On Manganese(Ii) Removal With Manganese Dioxide Recycling", *Desalination And Water Treatment*, vol.51, pp.2223-2230, 2013

Uluslararası Sempozyumlarda Sunulan Bildiriler

- Aydin M.I., Köse İmer D., Türkoğlu Demirkol G., Temelli Çoban T.Y., Tüfekçi N., "Influence Of Ageing On The Catalytic Activity Of Mno2 Sludge For Oxidation Of Mn(Ii)", *1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit*, Birleşik Arap Emirlikleri, 29 Ekim-1 Kasım 2011
- Ormancı T., Türkoğlu Demirkol G., Aydin M.İ., Temelli Çoban T.Y., Tüfekçi N., "The Effect Of Manganese Dioxide On The Oxygenation Of Manganous Ions And On The Aeration Tank Volume", *1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit*, Kanada, 29 Ekim-1 Kasım 2011
- Emrah E.T., Yüzer B., Aydin M.İ., Ökten H.E., Selçuk H., "Recovery of Biologically Treated Textile Wastewater by Ozonation and Subsequent Electrodialysis Membrane Desalination System ", 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Prag, Çek Cumhuriyeti, 25-29 Haziran 2017, pp.1-1
- Öktem Y.A., Yüzer B., Aydin M.İ., Ökten H.E., Meriç S., Selçuk H., "Tackling Toxicity in Ozonated Textile Wastewater for Enhanced Biological Treatment", 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Prag, Çek Cumhuriyeti, 25-29 Haziran 2017, pp.1-1
- Aydin M.İ., Yüzer B., Yıldız H., Erdem B., Selçuk H., "Pilot scale Application of Ion Exchange and Nanofiltration Membrane Processes for Zero Waste Approach in Aluminum Industry", 3rd International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul, Türkiye, 28-30 Eylül 2016, pp.178-178
- Yüzer B., Aydin M.İ., Meriç S., Selçuk H., "Color Removal and Detoxification of Textile Wastewater by Using Polymer Based Coagulation and Ozonation Processes", 3rd International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul, Türkiye,28-30 Eylül 2016, pp.180-180
- Yüzer B., Aydin M.I., Selçuk H., "Investigation Design and Cost Analysis of Efficient Reverse Osmosis System RO for the Marmara Sea Water", 3rd *International*

Conference on Recycling and Reuse, İstanbul, Türkiye, 28-30 Eylül 2016, pp.312-312

- Aydin M.İ., Yüzer B., Selçuk H., "Copper Doping on TiO2 Nanoparticles for Development of Self Cleaning and Anti Bacterial Cotton Fabric", *Smart and Green Interfaces 2016*, Atina, Yunanistan, 28-30 Eylül 2016, pp.80-81 (Link)
- Aydin M.İ., Yüzer B., Yurdakul B., Öngen A., Selçuk H., "Color Removal From Biologically Treated Textile Wastewater And Cost Analysis", 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Atina, Yunanistan, 21-24 Ekim 2015, pp.1-1
- Aydin M.İ., Yüzer B., Öngen A., Yıldız H., Bekbölet M., Selçuk H., "Acid Recovery From Aluminium Anodizing Process Via Ion Change Resin", 2nd International Conference On Recycling And Reuse, İstanbul, Türkiye, 4-6 Haziran 2014, pp.319-319
- Yüzer B., Yurdakul B., Aydin M.İ., Öngen A., Selçuk H., "Application Of Nanofiltration Membrane Process For Recovery And Reuse Of Salt In The Segregated Reactive Dyeing Wastewater", 2nd International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul, Türkiye, 4-6 Haziran 2014, vol.1, no.1, pp.185-186
- Yüzer B., Kursuncu I., Aydin M.İ., Selçuk H., "Caustic Recovery In Textile Industry By Using Nanofiltration And Evaporation Processes", 2nd International Conference On Recycling And Reuse, İstanbul, Türkiye, 4-6 Haziran 2014, pp.317-317
- Aydin M.İ., Yaman F.B., Elcik H., Karadağ D., Çakmakcı M., Özkaya B., "Biochemical Methane Potential Of Membrane Concentrates: A Case Study Of Textile Wastewaters", *International Conference on Recycling and Reuse*, *R&R 2012*, İstanbul, Türkiye, 1-4 Haziran 2012, vol.1, pp.55-55