

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE ELEKTRODİYALİZ, TERS
ELEKTRODİYALİZ, ELEKTRODEİYONİZASYON VE TERS
ELEKTRODEİYONİZASYON SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ELİF ÖZTEKİN

OCAK 2018

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE ELEKTRODİYALİZ, TERS
ELEKTRODİYALİZ, ELEKTRODEİYONİZASYON VE TERS
ELEKTRODEİYONİZASYON SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

ZONGULDAK

Ocak 2018

KABUL:

Elif ÖZTEKİN tarafından hazırlanan “Atıksulardan Ağır Metal Gideriminde Elektrodializ, Ters Elektrodializ, Elektrodeiyonizasyon ve Ters Elektrodeiyonizasyon Sistemlerinin Karşılaştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 22/01/2018

Danışman: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



Üye: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



Üye: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



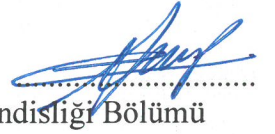
Üye: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKÇI

Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



Üye: Yrd. Doç. Dr. Eyüp ATMACA

Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2018



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Elif ÖZTEKİN

ÖZET

Doktora Tezi

ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE ELEKTRODİYALİZ, TERS ELEKTRODİYALİZ, ELEKTRODEİYONİZASYON VE TERS ELEKTRODEİYONİZASYON SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Elif ÖZTEKİN

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

Ocak 2018, 101 sayfa

Ağır metaller canlı yaşamı için toksik özellik taşımasının yanısıra ekonomik değere de sahiptir. Birçok endüstriyel faaliyetin atıksuyunda bulunabilen ağır metallerin alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucunda organizmaların bünyesinde birikerek canlı yaşamını tehdit edebilecek seviyelere ulaşabilir. Bu nedenle tüm metaller için alıcı sulara deşarj limitleri yönetmeliklerle düzenlenmiştir. Söz konusu deşarj limitlerini sağlayabilmek amacı ile ağır metallerin atıksulardan giderilmesi ve/veya yeniden bir proses içinde değerlendirilebilmesi günümüzde üzerinde önemle durulan konular arasındadır. Klasik olarak uygulanan metal giderme yöntemleri düşük derişimde metallerin sulardan ayrılması konusunda yetersiz kalmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda elektrokimyasal yöntemlerle ağır metal giderimi veya geri kazanımı dikkat çeken prosesler arasındadır.

ÖZET (devam ediyor)

Elektroliz prosesine iyon değiştirici membranlar yerleştirilerek tasarlanan elektrodializ (ED) prosesi seyreltik çözeltilerden iyonların ayrılması için en fazla çalışma yapılan elektrokimyasal prosestir. ED prosesi iki elektrot arasına amaca uygun olarak yerleştirilmiş iyon değiştirici membranlardan oluşur. ED prosesinde uygulanan doğrusal akımın etkisi altında iyonlar yüklerine bağlı olarak anot ve katoda doğru hareket ederek iyon değiştirici membranlardan kontrollü olarak geçerler. Böylece seyreltik çözeltideki tüm iyonlar konsantrasyon bölme taşınır.

ED proseslerinin iyi ayırma verimlerine karşılık membran tıkanması, konsantrasyon polarizasyonu, zamanla seyreltik bölmedeki iyon miktarının azalmasına bağlı olarak akım geçişinin zorlanması ile aşırı enerji tüketimi gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

ED prosesinde bazı değişiklikler yapılarak bu dezavantajların giderilmeye çalışıldığı birkaç yeni modifiye ED prosesi son yıllarda ilgi çekmektedir. Bu yeni prosesler membran tıkanmalarını önlemek amacıyla geliştirilen ters elektrodializ (EDR) prosesi, ED prosesinin bir iyon değiştirici reçine ilavesi ile desteklenmesi ile iyon transferininin sürekliliğini amaçlayan elektrodeiyonizasyon (EDI) prosesi ve EDI prosesinin ömrünü uzatmayı hedefleyen, ters elektrodeiyonizasyon (EDIR) prosesidir. Sözkonusu bu ayırma proseslerinin çalışma koşulları ve arıtılan suyun özellikleri bağlı olarak birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur.

Bu çalışma ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinin ayırma performanslarının Cu^{2+} içeren bir seyreltik çözeltiden, Cu^{2+} 'nin giderilmesi üzerinden karşılaştırılmasını amaçlamaktadır. Deneysel çalışmalar ticari olarak temin edilen bir ED hücresi kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle ED prosesi, sınırlayıcı akım yoğunluğu (LCD), uygulanan voltaj, başlangıç derişimi, akış hızı, elektrolit türü ve derişimini içeren işletme parametreleri açısından optimize edilmiştir. Prosesin performansı, giderim verimi (%), akım verimi (%) ve enerji ihtiyacı hesaplanarak belirlenmiştir. Sonraki adımda ise ED prosesi için uygulanan tüm deneyler EDR, EDI ve EDIR prosesleri için de tekrarlanmıştır.

ÖZET (devam ediyor)

Elde edilen sonuçlarla çalışma aralıklarında işletme parametrelerinin her bir proses için etkisi ortaya konmuş, aynı zamanda da proseslerin birbirleri ile karşılaştırılması için kullanılmıştır. Literatürde ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinin işletme koşullarının ve performanslarının karşılaştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, tüm prosesler Cu^{2+} gideriminde belirli bir verime sahiptir. Aynı şartlarda (Cu^{+2} derişimi 100mg/L, akış hızı 80 mL/dk, elektrolit çözelti 0,3M K_2SO_4 , uygulanan voltaj 30V) çalışılan proseslerde en yüksek giderim verimi (%SP) % 89,76 ile EDIR prosesinde elde edilmiştir. Aynı koşullar altındaki ED, EDR ve EDI prosesinde elde edilen % SP değerleri ise %55,69, %66,63, %89,30'dur. Bu koşullardaki yüzde akım verimi değerleri ED, EDR, EDI ve EDIR prosesleri için sırası ile %67,46, %39,58, %25,13, %31,77 iken proseslerin enerji gereksinimleri ise (EC) 9,37, 22,03, 19,69 ve 14,69 watt.sa/m³'tür. Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde ise bütün proseslerin değişen işletme parametrelerine göre optimize edilmesinin proses verimini arttıracığı enerji maliyeti ile birlikte proses maliyetini düşüreceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodializ, Ters Elektrodializ, Elektrodeiyonizasyon, Ters Elektrodeiyonizasyon, Cu^{+2} Giderimi

Bilim Kodu: 615.01.00



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTEWATER USING ELECTRODIALYSIS, REVERSE ELECTRODIALYSIS, ELECTRODEIONIZATION AND REVERSE ELECTRODEIONIZATION PROCESS

Elif OZTEKİN

Bulent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sureyya ALTIN

January 2018, 101 pages

Heavy metals have economic value as well as toxic properties for living organisms. As a result of discharge of heavy metals which can be found in wastewater of many industrial activities into the receiving environment, heavy metals can accumulate in the organisms and threaten their living. For this reason, discharging limits for all metals are regulated by the regulations. The aim of these discharge limits is to remove heavy metals from wastewaters and / or to evaluate them again in a process. This is one of the issues that are emphasized today. Conventionally applied metal removal methods are insufficient to separate low-grade metals from water. However, in recent years, heavy metal removal or recovery by electrochemical methods has been one of the prominent processes.

Electrodialysis (ED) process, designed by placing ion-exchange membranes in the electrolysis process, is the most studied electrochemical process for separating ions from dilute solutions.

ABSTRACT (continued)

The ED process consists of ion exchange membranes suitably positioned between the two electrodes. Under the influence of the current applied in the ED process, the ions pass through the ion exchanger membranes controlledly by moving the anode and the cathode depending on their charge. Thus, all the ions in the dilute solution are transported to the concentrate compartment.

ED processes have some disadvantages versus good separation efficiency such as membrane fouling, concentration polarization, difficult to pass current due to the decrease in the amount of ions in the diluted compartment over time, and excessive energy consumption.

Several recent changes have been made in the ED process, and a few new modifications to the ED have been attracting interest in recent years. These new processes include the reverse electrodialysis (EDR) process, which is designed to prevent membrane fouling, electrodeionization (EDI) process aimed at the continuity of ion transfer by supporting the ED process by the addition of an ion exchange resin, and the EDIR process which aimed at extending the life of the EDI process. These separation processes have advantages and disadvantages relative to each other, depending on the operating conditions and properties of the treated water.

This study aims to compare the separation performances of the ED, EDR, EDI and EDIR processes over the removal of Cu^{2+} from a dilute solution containing Cu^{2+} . Experimental studies were carried out using a commercially available ED cell. First, the ED process is optimized in terms of operating parameters including limiting current density (LCD), applied voltage, initial concentration, flow rate, electrolyte type and electrolyte concentration. The performance of the process was determined by calculating separation efficiency (SP %), current efficiency (CE %) and energy requirement (EC). In the next step, all experiments for the ED process are repeated for the EDR, EDI and EDIR processes.

With the results obtained, the effect of the operating parameters for each process was determined at the working intervals and the results have been used to compare processes with each other. In literature, no study comparing the operating conditions and performances of ED, EDR, EDI and EDIR processes was found.

ABSTRACT (continued)

According to the results obtained, all the processes have a certain rate of Cu^{2+} removal. In the same conditions (Cu^{2+} concentration 100mg / L, flow rate 80 mL / min, electrolyte solution 0.3M K_2SO_4 , applied voltage 30V), the highest SP % was achieved in the EDIR process with 89.76%. The SP % values obtained in ED, EDR and EDI processes under the same conditions are 55.69%, 66.63%, 89.30%. In this condition, the CE % values are 67.46%, 39.58%, 25.13%, 31.77% for the ED, EDR, EDI and EDIR processes, while the energy requirements of the processes are 9.37, 22.03, 19.69 and 14.69 watt.h/m³. When all the results obtained are evaluated, it is predicted that optimizing all the processes according to changing operating parameters will decrease the process cost together with the energy cost which will increase the efficiency of the process.

Keywords: Electrodialysis, Reverse Electrodialysis, Electrodeionization, Reverse Electrodeionization, Cu^{+2} Removal.

Science Code: 615.01.00



TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince beni yœnlendiren, değerli bilgilerini benimle paylaőan, bu çalışmayı yapabilmem için her tũrlũ olanağı sağlayan, yardım ve desteğini çalıőmalarım boyunca esirgemeyen tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. Sũreyya ALTIN' a sonsuz saygı ve teőekkũrlerimi sunarım.

Tez çalıőmamda tecrũbeleriyle çalıőmalarıma yœn veren tez izleme komite ũyeleri Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTIN' a ve Prof. Dr. Tũrkan KOPAÇ' a sonsuz saygı ve teőekkũrlerimi sunarım.

Doktora çalıőmalarımın en başından itibaren her konuda desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin AYTAÇ, Yrd. Doç. Dr. Gũlin Demirel BAYIK, ve Arő. Gœr. Candan ERYILMAZ baőta olmak ũzere tũm mesai arkadaőlarım teőekkũr ederim

Benden maddi ve manevi desteğini ve bana olan gũvenini esirgemeyen çok değerli eőim Emrah ÖZTEKİN ve aileme içtenlikle teőekkũr ederim. Ayrıca çalıőmalarım esnasında heyecanımı hissedip dũnyaya ũ ay erken gelen oğlum Toprak'a bana verdiği gũten dolayı sonsuz sevgilerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 ATIKSULARDA METAL KİRLİLİĞİ	2
1.1.1 Atıksulardan Ağır Metal Giderimi	4
1.1.2 Bakır	6
1.2 MEMBRAN PROSESLER	7
1.2.1 İyon Değişim Membranları	10
1.2.2 İyon Değiştirici Reçineler	11
1.2.3 Elektrot ve Elektrot Reaksiyonları	11
1.2.4 Konsantrasyon Polarizasyonu	12
1.2.5 Elektromembran Proseslerinde Tıkanma Problemi.....	14
1.3 ELEKTRODİYALİZ PROSESİ	14
1.4 TERS ELEKTRODİYALİZ PROSESİ.....	17
1.5 ELEKTRODEİYONİZASYON PROSESİ.....	18
1.6 TERS ELEKTRODEİYONİZASYON PROSESİ.....	22
1.7 ED, EDR, EDI VE EDİR PROSESLERİNDE PERFORMANSI ETKİLEYEN PARAMETRELER	23
1.7.1 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu (LCD)	24
1.7.2 Uygulanan Voltaj	27

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.7.3 Akış Hızı	27
1.7.4 Metal Başlangıç Derişimi.....	28
1.7.5 Elektrolit Türü ve Derişimi	29
BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOD.....	31
2.1 ELEKTRODİYALİZ HÜCRESİ	31
2.1.1 Elektrot, Çerçeve ve Contalar	32
2.2 ANYON VE KATYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI VE ÖN İŞLEMLER.....	33
2.3 İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER VE ÖN İŞLEMLER.....	36
2.4 KULLANILAN ÇÖZELTİLER.....	38
2.5 DENEY DÜZENİĞİ VE DENEYLERİN YAPILIŞI.....	38
2.6 ANALİZ YÖNTEMİ.....	40
2.7 PERFORMANS DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ.....	41
BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
3.1 ED, EDR, EDI VE EDİR PROSESLERİNDE İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİLERİNİN BAKIR GİDERİMİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ	43
3.1.1 LCD Belirlenmesi	43
3.1.2 Uygulanan Voltajın Etkisi.....	47
3.1.3 Metal İyonu Başlangıç Derişiminin Etkisi	52
3.1.4 Akış Hızının Etkisi	57
3.1.5 Elektrolit Derişiminin Etkisi	63
3.1.6 Elektrolit Türünün Etkisi.....	68
3.2 ED, EDR, EDI VE EDİR SİSTEMLERİNİN BİRBİRLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI	74
3.2.1 Uygulanan Voltajın Etkisi.....	74
3.2.2 Başlangıç Ağır Metal Konsantrasyonunun Prosesler Üzerine Etkisi.....	77
3.2.3 Akış Hızının Prosesler Üzerine Etkisi.....	81

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.4 Elektrolit Derişiminin Sistemler Üzerine Etkisi.....	83
3.2.5 Elektrolit Türünün Sistemler Üzerine Etkisi.....	84
BÖLÜM 4 DEĞERLENDİRME	87
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ	101





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Membran Ayırma Prosesinin Gelişimi 1960-2010.....	8
Şekil 1.2	Farklı membran şekilleri	9
Şekil 1.3	İyon Değişim Membran (a) Katyon değiştirici membran (b) anyon değiştirici membran.....	10
Şekil 1.4	ED hücresinde membranlarda oluşan derişim farkı	13
Şekil 1.5	ED Prosesi	15
Şekil 1.6	EDR prosesinde polarite değişimi	17
Şekil 1.7	EDI prosesi	20
Şekil 1.8	EDIR hücresi (a) Polarite değişimi öncesi (b) Polarite değişimi sonrası	23
Şekil 1.9	Elektromembran hücrelerinde sınırlayıcı ve sınırı aşan akım	25
Şekil 2.1	Beş bölmeli ED hücresi	31
Şekil 2.2	(a) Elektrot, (b) Conta, (c) Çerçeve	32
Şekil 2.3	a) ED prosesi proses dizaynı b) EDR prosesi proses dizaynı c) EDI prosesi proses dizaynı d) EDIR prosesi proses dizaynı (ACM: Anyon değiştirici membran KCM: Katyon değiştirici membran)	33
Şekil 2.4	Reçinenin çerçeveye yerleştirilmesi	36
Şekil 2.5	EDI ve EDIR Prosesi.....	37
Şekil 2.6	Deney düzeneği (1-DC Güç Kaynağı, 2-İletkenlik Ölçer, 3-Karıştırıcı, 4-Seyreltik su toplama rezervuarı, 5-Konsantre su toplama rezervuarı, 6-Elektrolit çözelti rezervuarı, 7-Multimetre, 8-Peristaltik pompa, 9-ED hücresi)	39
Şekil 2.7	Çalışmalarda kullanılan AAS cihazı	40
Şekil 2.8	Bakır analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 3.1	Sınırlayıcı akım yoğunluğunun belirlenmesi için yapılan farklı akış hızı çalışmalarında zamanla (a) pH, (b) iletkenlik değişimi.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3.2	Farklı akış hızlarında çalıştırılan ED prosesinde a) akım yoğunluğu ve uygulanan voltaj grafiği, b) sınırlayıcı akım yoğunluğunun (LCD) akış hızı ile değişimi	44
Şekil 3.3	Sınırlayıcı akım yoğunluğunun belirlenmesi için yapılan farklı başlangıç derişimi çalışmalarında zamanla (a) pH, (b) iletkenlik değişimi	45
Şekil 3.4	Farklı derişimlerde besleme çözeltileri kullanılan ED prosesinde a)sınırlayıcı akım yoğunluğu- voltaj grafiği b) sınırlayıcı akım yoğunluğunun (LCD) derişimle değişimi.....	45
Şekil 3.5	Farklı akış hızlarında kullanılan EDR prosesinde a)sınırlayıcı akım yoğunluğu- voltaj grafiği b) sınırlayıcı akım yoğunluğunun (LCD) derişimle değişimi.....	46
Şekil 3.6	Uygulanan voltajın değişimi ile proseslerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	47
Şekil 3.7	Uygulanan voltajlara göre zamana bağlı Cu^{+2} değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	48
Şekil 3.8	Uygulanan voltajlara göre %SP, %CE ve EC değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	50
Şekil 3.9	Uygulanan başlangıç Cu^{+2} derişiminin değişimi ile proseslerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi .	52
Şekil 3.10	Uygulanan başlangıç Cu^{+2} derişiminin değişimi ile proseslerdeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	54
Şekil 3.11	Uygulanan başlangıç Cu^{+2} derişiminin değişimi ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	55
Şekil 3.12	Uygulanan farklı akış hızları ile proseslerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	57
Şekil 3.13	Uygulanan farklı akış hızları ile proseslerdeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	60
Şekil 3.14	Uygulanan farklı akış hızları ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	61
Şekil 3.15	Uygulanan farklı elektrolit derişimlerindeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	63
Şekil 3.16	Uygulanan farklı elektrolit derişimlerindeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.17 Uygulanan farklı elektrolit derişimleri ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi a) ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	67
Şekil 3.18 Uygulanan farklı elektrolit türlerindeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	69
Şekil 3.19 Uygulanan farklı elektrolit türlerindeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi	71
Şekil 3.20 Uygulanan farklı elektrolit türleri ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi.....	73
Şekil 3.21 Farklı voltajlarda 300dk sonunda ED, EDR, EDI ve EDİR prosesleri için %SP, %CE ve EC değerleri.	75
Şekil 3.22 Farklı besleme konsantrasyonlarında 300dk çalışma süresi sonunda ED, EDR, EDI ve EDİR prosesleri için %SP, %CE ve EC değerleri.	78
Şekil 3.23 Farklı akış hızlarında 300dk çalışma süresi sonunda ED, EDR, EDI ve EDİR prosesleri için %SP, %CE ve EC değerleri	81
Şekil 3.24 Farklı elektrolit konsantrasyonlarında 300 dk çalışma süresi sonunda ED, EDR, EDI ve EDİR sistemleri için %SP, %CE ve EC değerleri	83
Şekil 3.25 Farklı elektrolit türünün 300 dk sonunda ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde %SP, %CE ve EC üzerine etkisi.	85



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Bazı sektörlerin ağır metal deşarj limit değerleri.....	3
Çizelge 1.2 Bakır ağır metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 1.3 Bakır bileşikleri, formülleri ve kullanım alanları.....	7
Çizelge 1.4 Sürücü kuvvetlerine göre membran prosesler.....	9
Çizelge 1.5 Elektrodializ prosesinin avantaj ve dezavantajları.....	16
Çizelge 1.6 EDI prosesinin gelişimi.....	21
Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan ED hücresinin teknik özellikleri ve değerleri.....	32
Çizelge 2.2 Çalışmada kullanılan anyon ve katyon değiştirici membranların teknik özellikleri	35
Çizelge 2.3 Çalışmada kullanılan iyon değiştirici reçinenin teknik özellikleri.....	37
Çizelge 2.4 ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerine uygulanan işletme parametreleri.....	39
Çizelge 3.1 Farklı voltaj uygulamalarında ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri.....	77
Çizelge 3.2 Farklı besleme derişimleri uygulandığında ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri.....	80
Çizelge 3.3 Farklı akış hızı uygulamalarında ED, EDR, EDI ve EDİR sistemlerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri.....	82
Çizelge 3.4 Farklı elektrolit derişimlerinde ED, EDR, EDI ve EDİR sistemlerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri.....	84
Çizelge 3.5 Farklı elektrolit türünde (Na ₂ SO ₄) ED, EDR, EDI ve EDİR sistemlerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri.....	85
Çizelge 4.1 ED sisteminde elde edilen en iyi sonuçlara sahip parametrelerin EDR, EDI ve EDİR sistemleri ile karşılaştırılması (Uygulanan voltaj:30V, Başlangıç Cu ⁺² Derişimi: 100 mg/L, Akış hızı:80mL/dk, Elektrolit: 0,3M K ₂ SO ₄).....	88



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

J	= Akı ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sn}$)
C	= Derişim
J^{mig}	= Akı transferi
J^{diff}	= Difüzyon
C^{d}	= Seyreltik çözelti
C^{c}	= Konsantre çözelti
${}^{\text{b}}C$	= Yoğun faz
${}^{\text{m}}C$	= Membran yüzeyi
%SP	= Yüzde Ayırma verimi
C_0	= Başlangıç metal derişimi (mol L^{-1})
C_i	= Metalin t anındaki derişimi (mol L^{-1})
z_X	= X iyonunun yükü
F	= Faraday Sabiti ($96485 \text{ A} \cdot \text{sa} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Δn	= Giderilen madde miktarı (mol)
N	= Hücre sayısı
I	= Akım (Amper)
Δt	= İki zaman dilimi arasındaki fark (sn)
EC	= Enerji gereksinimi ($\text{watt} \cdot \text{sa} / \text{m}^3$)
E	= Uygulanan potansiyel (volt)
V	= Hacim (m^3)
M	= Molar Değişim

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KISALTMALAR

- AAS = Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
ADM = Anyon değiştirici membran
CE = Akım verimi
DC = Doğru akım
ED = Elektrodializ
EDI = Elektrodeiyonizasyon
EDIR = Ters Elektrodeiyonizasyon
EDR = Ters elektrodializ
EPDM = Etilen propilen dien monomer
FPM = Florokarbon
KDM = Katyon değiştirici membran
KDR = Katyon değiştirici reçine
PTFE = Politetrafloretilen

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsan nüfusunun hızla artışı, kentleşme, teknolojik gelişmeler gibi birçok etken doğal kaynakların azalmasına ve canlılar için hayati önem taşıyan temiz suya ulaşmada zorluklara neden olmaktadır. Sanayileşmedeki artış doğal ortamların endüstriyel atıklar ile kirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Ağır metaller, biyolojik olarak bozulmamaları ve besin zincirine girerek canlı yaşamını tehdit etmeleri gibi nedenler ile en tehlikeli kirleticilerden birisidir. Metal işleyen birçok işletme, atıksu arıtma tesisine sahip olmadığından atıksular alıcı ortamlara deşarj edilmekte veya genel atıksu arıtma tesisine gönderilmektedir. Bunun yanı sıra atıksuların yeraltı sularına sızması durumunda da ağır metaller topraktaki bazı gözeneklerden geçemeyerek birikmelere neden olmaktadır (Jablonska and Siedlecka 2015).

Metal içeren atıkların çevreye ve canlılara verdiği zararların artması sonucunda yapılan yasal düzenlemeler ile alıcı sulara olan deşarj limitleri belirlenmiş, yüksek kalitede su elde edilmesi ve ekolojik dengenin korunmasına yönelik birtakım düzenlemeler yapılmıştır. Bu düzenlemeler ile ağır metal giderim ve geri kazanım prosesleri önem kazanmıştır (Jablonska and Siedlecka 2015).

Membran prosesler son yıllarda yaygın olarak kullanılan arıtma yöntemlerinden birisi olarak dikkat çekmektedir. Membran proseslerinin cihaz kurulum alanının küçük olması, kimyasal kullanımını azaltması, geniş bir sıcaklık aralığında çalıştırılabilmesi, yüksek kalitede ürün eldesi ve çevresel olumsuz etkilerinin olmayışı gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Enerji ihtiyacı ise ihtiyaç duyulan suların arıtımında ve uygun alanlarda kullanıldığı sürece büyük bir dezavantaj olmamaktadır. Elektrodializ (ED) prosesi, iyon hareketliliği için elektriksel akımın kullanıldığı bir membran prostestir. ED prosesinin yanı sıra ters elektrodializ (EDR), elektrodeiyonizasyon (EDI) ve ters elektrodeiyonizasyon (EDIR) prosesleri üzerinde de önemli çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle düşük derişimli ağır metal içeren sulardan başarılı

giderim verimleri sağlayan bu dört prosesten, işletme Şartları optimize edildiğinde mit verici sonuçlar elde edilmektedir.

Bu çalışmada metal ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak önemli bir yere sahip olan ED prosesi ve elektrodializi geliştirmek üzere proseste yapılan modifikasyonlarla oluşturulan EDR, EDI ve EDIR proseslerinin ayırma performansı incelenmiştir. Proseslerin ayırma performansının belirlenmesinde ayırma verimi, akım verimi ve enerji tüketimi her bir işletme parametresi için hesaplanmıştır. İşletme parametreleri olarak uygulanan voltajın etkisi, metal başlangıç derişiminin etkisi, akış hızının etkisi ve elektrolit çözeltisinin etkisi dikkate alınmıştır. Tüm prosesler aynı işletme aralıklarında çalıştırılarak hem işletme parametrelerinin her bir proses için etkisi belirlenmiş, hem de proseslerin ayırma performansları karşılaştırılmıştır. Böylece işletme parametrelerinin her bir prosesi nasıl etkilediği ortaya konulmuş, farklılıklar açıklanmaya çalışılmış, proseslerin birbirlerine göre olan üstünlükleri veya zayıflıkları belirlenerek öneriler sunulmuştur.

Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde daha önce ED temelinde oluşturulan bu proseslerin aynı anda değerlendirildiği bir çalışma bulunmaması, yapılan çalışmanın önemini arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar metal ayırma veya zenginleştirme prosesi olarak uygun proses seçiminin yapılmasını kolaylaştırmaktadır.

1.1 ATIKSULARDA METAL KİRLİLİĞİ

Tehlikeli atıklar dünyadaki tüm atıkların yaklaşık %2-20'sini oluşturmaktadır. Sıvı organik kimyasallar, solventler ve ağır metaller tehlikeli atıkların en önemlileri arasındadır. Ağır metallerin endüstriyel faaliyetlerde kullanımı sonucu oluşan atıksular evre ve halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır (Mohammadi et al. 2004). Metal kaplama, madencilik, gübre, pil, kağıt, pestisit gibi çeşitli endüstrilerin oldukça hızlı gelişmeleriyle bu endüstrilerin ağır metal içeren atıksuları özellikle gelişmekte olan ülkelerde direk veya dolaylı olarak alıcı sulara karışmaktadır.

Atıksularda kirliliğe neden olan başlıca metaller; krom, kurşun, bakır, civa, kadmiyum, demir, nikel ve arsenik olarak sıralanabilir. Ağır metaller organik kirleticiler gibi biyolojik olarak bozunmaya uğramamakta ve doğal ortamlarda bulunmaları halinde besin zincirine katılarak canlı vücudunda birikme yapabilmektedirler. Toksik etkilerinden dolayı ağır metal içeren

atıksular alıcı ortamlara verilmeden önce deşarj limit değerlerinin (Çizelge 1.1) altına düşürülmelidir (Fu and Wang 2011, Ghosh et al. 2011, Polat 2007, Resmigazete 2004, Srivastava and Majumder 2008).

Çizelge 1.1 Bazı sektörlerin ağır metal deşarj limit değerleri

Kompozit Numune 2 saatlik (mg/L)	Kurşun	Toplam Siyanür	Demir	Çinko	Civa	Kadmiyum	Bakır
Maden Sanayii	0,5	0,1	3	3	-	-	5
Petrol Sanayii	1	1	10	1	-	0,15	1
Kimya Sanayii	1	1	-	1	-	0,15	1
Metal Sanayii (Hazırlama ve işleme)	2	0,5	3	5	0,05	0,5	3
Metal Sanayii (Galvanizleme)	1	0,2	3	5	-	0,5	2
Metal Sanayii (Akü)	2	-	3	-	0,05	-	2
Taşıt Fabrikaları	0,3	-	3	2	0,005	0,05	0,3
Küçük ve büyük organize sanayi böl.	2	1	10	5	-	0,1	3

Dünya çapında büyük çevre sorunlarına neden olan ve insan sağlığına olumsuz etkilerinin çok fazla olduğu bilinen ağır metaller için her ülkenin ayrı bir yasal düzenlemesi bulunmaktadır. Ülkemizde de yayımlanan “ Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ” incelendiğinde farklı sektörler için belirlenmiş ağır metal deşarj limit değerlerinin (Çizelge 1.1) olduğu görülmektedir (Karabacakoğlu 2001).

Ağır metal kirliliğinin atıksulardan ileri arıtım yöntemleri olmaksızın giderilmesi oldukça zordur. Madencilik, metal kaplama tesisleri, enerji üretim tesisleri, elektronik cihaz üretimi gibi bazı endüstriler metal deşarj limitlerine yakın atıksu üretmektedir. Bu atıksular genellikle krom, kadmiyum, kurşun, bakır ve nikel gibi toksik ağır metalleri içermektedir. Kimyasal çöktürme, oksidasyon/redüksiyon, mekanik filtrasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler toksik ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Nataraj et al. 2007a). Ancak metal gideriminde yüksek verim elde edilen bu metotlarda kullanılan kimyasallar, proses sonucu oluşan ağır metal içeren çamur ve bu çamurun bertaraf süreçleri de maliyeti arttırmaktadır. Bu nedenle maliyeti düşük yeni yöntemler geliştirilmelidir (Fu and Wang 2011, Ghosh et al. 2011, Jablonska and Siedlecka 2015).

1.1.1 Atıksulardan Ağır Metal Giderimi

Ağır metallerin yoğun olarak kullanıldığı çoğu proseste metalin sadece % 30-40'luk kısmı kullanılırken, atık olan kısmı çevrede ağır metal kirliliğine sebep olmaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren atıksuların deşarj limitlerini sağlayacak seviyede arıtımı oldukça önemlidir (Feng et al. 2008).

Atıksulardan ağır metal gideriminde işletme maliyetinin düşük olması ve uygulamanın kolaylığı açısından kimyasal çöktürme prosesi yaygın olarak kullanılan bir metottur (Abo-Farha et al. 2009, Ghosh et al. 2011). Proseze eklenen kimyasallar ile ağır metaller reaksiyona girerek çözünmeyen çökeltiler oluşturmaktadır. Sonrasında ise sedimentasyon veya filtrasyon ile sudan ayrılırlar. Arıtılan su ise deşarj limit değerlerine ulaştığında alıcı ortama verilir veya başka bir proseste tekrar kullanılabilir. Kullanılan en yaygın çöktürme yöntemi hidroksit çöktürmesi olup, düşük maliyetlidir ve pH kontrolü kolaydır. Ancak prosesin sonunda düşük yoğunluklu çamur oluşumu önemli bir dezavantajdır. Ayrıca bazı metaller pH değişimi ile çökebilir türler oluşturmazlar. Tüm bunlara ek olarak sularda kompleksleştirici ajanların olması metal hidroksit çökmesini engelleyebilmektedir. Diğer bir etkili proses de sülfid çöktürmesidir. Bu prosesin avantajı; metal sülfid çökeltilerinin çözünürlükleri, hidroksit çökeltilerinden daha düşüktür. Elde edilen çamur da incelik ve kurutma bakımından metal hidroksit çamurlarına göre daha iyidir. Ancak ağır metallerin genellikle asidik koşullarda olması çökelti ile zararlı H₂S gazının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Maliyetinin düşük olmasına rağmen çöktürme işlemi yüksek derişimde ağır metal içeren atıksular için uygundur. Düşük derişimli ağır metal içeren atıksular için çöktürme işlemi verimli değildir (Fu and Wang 2011, Marder et al. 2004).

Ağır metal giderim yöntemlerinden birisi olan iyon değişim prosesi yüksek arıtma kapasitesi ve yüksek giderme verimi bakımından birçok avantaja sahiptir. İyon değiştirici reçinelerin katyonları atıksudaki metallerle yer değişebilmek için belirli bir kapasiteye sahiptir. İyon değişimi pH, sıcaklık ve başlangıç metal derişiminden etkilenmektedir (Fu and Wang 2011). Yapılan deneysel çalışmalarda ağır metal giderimi için iyon değişim prosesi çöktürme prosesi ile birlikte kullanıldığında giderim veriminin arttığı görülmüştür (Papadopoulos et al. 2004). Ancak iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonunda kimyasal kullanımı gerekmektedir ve bu durum da ikinci bir kirliliğe neden olmaktadır. Düşük derişimlerde ağır metal içeren yüksek

miktarlı atıksularda ise bu giderim yöntemlerini kullanmak, maliyeti oldukça arttırmaktadır (Fu and Wang 2011, Jablonska and Siedlecka 2015).

Adsorpsiyon, ağır metal gideriminde etkili ve ekonomik bir metottur. Ancak proste kullanılan adsorbentlerin yüksek maliyetli olması düşük maliyetli adsorbent arayışını başlatmıştır. Bazı tarımsal atıkların iyi bir adsorbent olduğunun belirtilmesinin yanında alg biyokütlesi, mikrobiyolojik biyokütle, bakteri ve mantarlar gibi biyoadsorbentler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Fu and Wang 2011).

Flotasyon, ağır metallerin sulu fazdan kabarcıklara bağlanma ile giderilme yöntemidir. Çözünmüş hava flotasyonu, iyon flotasyonu ve çöktürme flotasyonu ağır metal gideriminde kullanılan başlıca flotasyon yöntemleridir. Flotasyonun yüksek metal seçiciliği, yüksek giderim verimi, düşük alıkonma periyotları, düşük işletme maliyeti ve yüksek derişimli çamur üretimi gibi bazı avantajları vardır. Yüksek işletme ve bakım maliyetleri ise dezavantajlar arasında sayılabilir (Fu and Wang 2011).

Membran prosesler, ağır metal gideriminde oldukça ümit verici bir prostedir. Yüksek giderim verimi, düşük arazi ihtiyacı, kolay işletimi gibi birçok avantaj bulunmaktadır. İtici kuvvet olarak elektriksel akımın kullanıldığı bir membran yöntem olan elektrodializ (ED) prosesinin ise seçici iyon giderimi, düşük kimyasal kullanımı, atıksu geri kazanımı gibi birçok avantajı bulunmaktadır. ED prosesleri deniz, yüzey ve yeraltı sularının tuzsuzlaştırılması, enerji üretimi, peynir altı suyu tuzsuzlaştırma, basınçlı membranları konsantre sularının artımı gibi geniş bir alanda yüksek performans göstermektedir. Bunun yanında birçok çalışmada ED prosesi ile bakır, krom, kurşun, çinko, nikel ve gümüş gibi ağır metallerin giderimi de yapılmıştır (Marder et al. 2003, Rodrigues et al. 2008, Spoor et al. 2001). Bir başka elektrik akımının kullanıldığı membran proses olan EDI prosesi ise durulama sularından kimyasal maddelerin geri kazanılabildiği önemli bir metottur. Seyreltik ağır metalin konsantre hale getirilebilmesi ve diğer yandan da iyonların giderilmesi ile suyun tekrar kullanılabilirliği açısından ED ve EDI prosesleri büyük bir avantaja sahiptir. Ancak membran kirliliğinin oluşmasını hızlandırdığı için derişik sularda çok uygun bir giderim yöntemi değildir (Peng et al. 2011).

Atıksu arıtımında uygun metodun seçimi başlangıç ağır metal derişimi, atıksu miktarı ve içeriği, metodun işletme ve yatırım maliyetleri, kullanım rahatlığı ve çevresel faktörler gibi birtakım parametrelere bağlıdır.

1.1.2 Bakır

Bakır ekonomik ve sosyal gelişmede gerekli olan önemli metallere birisidir. Elektrik ve sıcaklık iletkenliği, güçlü kimyasal kararlılığı, korozyona karşı dirençli oluşu, esnek ve yumuşak olması birçok alanda gerekliliğini arttırmıştır (Li et al. 2017).

Uzun yıllardır kullanılmakta olan bakır metali birçok endüstri ve özellikle elektrokaplama endüstrisinde yoğun olarak üretilmektedir. Bakırın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir (DPT 2001).

Çizelge 1.2 Bakır ağır metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Madde hali	Katı
Simgesi	Cu
Sertliği	2,5-3
Yoğunluğu	8,93 gr/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluk	8,02 gr/cm ³
Ergime Noktası	1083°C
Kaynama Noktası	2300°C
Kristal Şekli	Kübik
Atom Ağırlığı	63
Spesifik Direnci	0,0178 Ohm/mm ²

Birçok endüstride yaygın olarak kullanılan bakır, elektrokaplama endüstrisinde elektrokaplama ve asit-alkali yıkama sularından yoğun miktarda atıksulara karışmaktadır. Maden, metalurji, kaplama gibi endüstri atıksuları tehlikeli bir ağır metal olan bakırın yüksek miktarlarda içermektedir (Huang et al. 2014). Bazı bakır bileşikleri ve kullanım alanları ise Çizelge 1.3’te verilmiştir (Harman 2010).

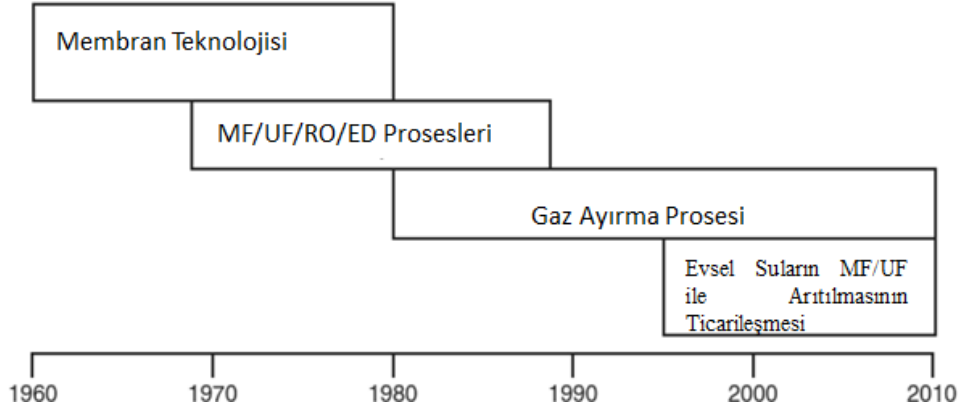
Çizelge 1.3 Bakır bileşikleri, formülleri ve kullanım alanları

Adı	Formülü	Kullanım Alanı
Bakır Sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tarım ilacı, antiseptik
Bazik Küprit Asetat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Organik bileşik üretiminde katalizör
Bazik Kuprik Karbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Tarım ilacı
Bordo Bulamacı	$3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$	Tarım ilacı
Kuproklorür	CuCl	Katalizör, sabun ve yağ üretiminde yoğunlaştırıcı
Bakır Siyanür	CuCN	Katalizör, tarım ilacı
Kuprik Klorür	CuCl_2	Civa üretimi
Bakır Nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Tarım ilacı
Kupro Oksit	Cu_2O	Tarım ilacı, boya sanayii.
Kuprik Oksit	CuO	Seramik katalizör

Atıksularda Cu^{2+} iyonu halinde bulunan bakır, doğal çevrede çeşitli kaynaklarda birikip farklı bileşiklere de dönüşebilir. Bakır alıcı sulara karıştığında canlı mikroorganizmalar, hayvanlar, algler ve bitkiler üzerinde toksik etkileri bulunmaktadır. İnsanların aşırı Cu^{2+} 'ye maruz kalması gözlerde ve karaciğerde hasarlara, alzheimer ve parkinson gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Türkiye’de uygulanan ‘‘Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’’ne göre bakır metalinin alıcı sulara deşarj limiti 2 mg/L’dir. Dünya Sağlık Örgütü’nün ise içme suları için belirtmiş olduğu limit değer 1,5 mg/L’dir. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı’nın endüstriler için izin verilen Cu^{+2} deşarj limiti 1,3 mg/L iken Çin’de ise 0,5 mg/L’dir. (Hu et al. 2017). Bu deşarj limit değerlerini sağlayabilmek amacı ile çeşitli ayırma proseslerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir

1.2 MEMBRAN PROSESLER

Membran proseslerinin, karışım içindeki bir bileşenin diğer bileşenlerden kolaylıkla ayrılabilmesi bakımından günümüzde arıtma prosesleri arasında önemli bir yeri vardır. Kimyasal madde türleri ve ürünün membran boyunca akışının kontrol altında tutulabilmesi prosesin en önemli özelliklerindedir. 1900’lü yıllarda başlayan membran proseslerin kullanımı günümüze kadar gelişerek devam etmiştir ve günümüzde de çeşitli modifikasyonlar ile gelişimi sürdürülmektedir. Modern membran proseslerinin gelişimi Şekil 1.1’de gösterilmektedir (Baker 2012).



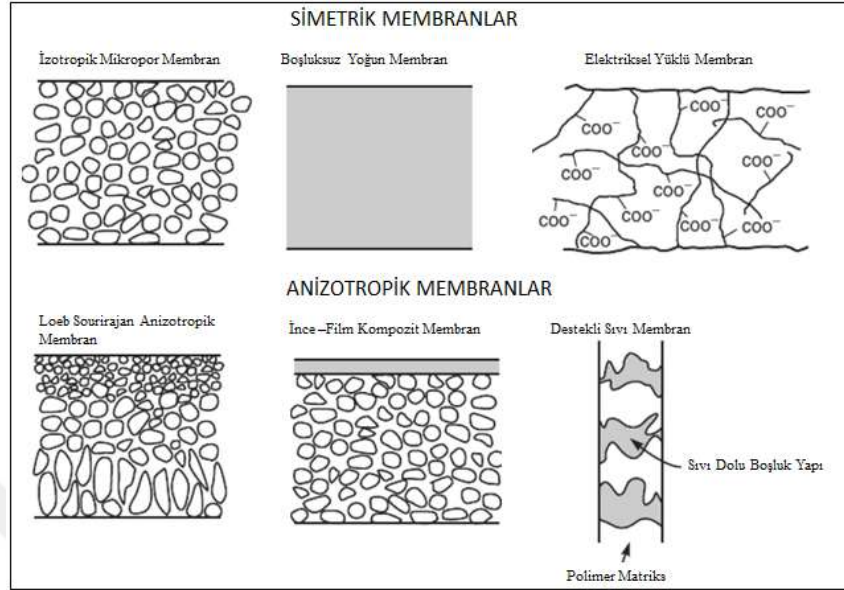
Şekil 1.1 Membran Ayırma Prosesinin Gelişimi 1960-2010

İlk membran çalışmaları ulaşılabilir diyaframlar kullanılarak yapılmıştır. Bu diyaframlar ise genellikle domuzların, büyük baş hayvanların, balıkların idrar torbası ve hayvan bağırsaklarının dış zarından elde edilmiştir. Daha sonraları tekrar üretimi mümkün olduğundan nitro selüloz membranlar tercih edilmiştir. Diğer çalışmalarla birlikte 1930'lu yılların başında mikro gözenekli membranlar ticari olarak kullanılmıştır. Takip eden 20 yılda ise mikrofiltrasyon teknolojisi özellikle selüloz asetat olmak üzere diğer polimerlerin kullanılmasına kadar genişlemiştir (Baker 2012).

Son yıllarda büyük gelişmeler olduğu membran prosesler petrokimya, kimya, metal, gıda, ilaç ve boya gibi birçok endüstri dalında proses suyu eldesinde veya atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerji tüketimi sebebiyle pahalı bir yöntem olarak bilinen membran prosesler, son yıllardaki gelişmeler ile bu durumu tersine çevirmektedir. Membran proseslerinin avantajlarını ayırma işleminde devamlılık sağlaması, enerji tüketiminde azalma, diğer proseslerle birleştirilebilir ve membran şekillerinin değiştirilebilir olması olarak sıralamak mümkündür (Fu and Wang. 2011, Polat 2007, Yıldız 2000).

Membran proseslerde kullanılan membranlar yapılarına göre; organik, inorganik ve sentetik, boşluklu ve boşluksuz, simetrik veya asimetric olarak sınıflandırılabilir. Kullanılan membranın yapısı prosesin performansını etkileyen en önemli maddelerden birisidir. Membranların tıkanma durumu ve temizlenebilme özellikleri de seçim aşamasında oldukça önemlidir. Polimerik membranların 0 - 82°C aralığında kullanılabilir. Seramik membranların çalışma aralığı ise 800°C'ye kadar çıkabilmektedir. pH değeri membran yapısını etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Polimerik membran prosesler için uygulanan pH aralığı genellikle 2-8 civarındadır. İyi bir giderim için membranlar kararlı, iyi seçicilikte,

yüksek geçirgenlikte ve düşük maliyette olmalıdır (Yıldız 2000). Membran yapıları Şekil 1.2’de gösterilmektedir (Baker 2012);



Şekil 1.2 Farklı membran şekilleri

Her membran yapısının ve prosesinin kendine özgü ayırma mekanizması bulunmaktadır. Kullanılan sürücü kuvvete göre ayırma mekanizmaları farklılaşmaktadır. Yapılan çalışmalara göre basınç, sıcaklık, derişim ve elektriksel potansiyel farkı olmak üzere dört ayrı mekanizma ortaya çıkmıştır. Membran proseslerin sürücü kuvvetleri Çizelge 1.4’te gösterilmiştir (Yıldız 2000).

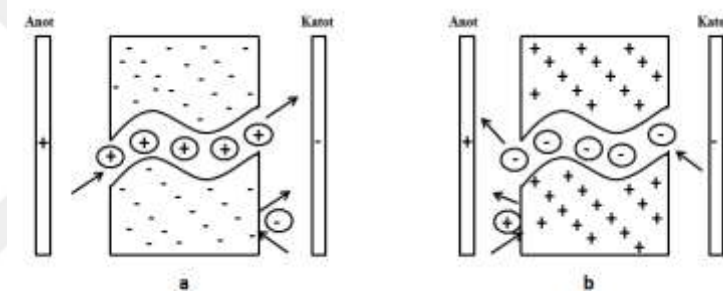
Çizelge 1.4 Sürücü kuvvetlerine göre membran prosesler

Basınç	Derişim Farkı	Sıcaklık Farkı	Elektriksel Potansiyel Farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Membran Distilasyonu	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz Ayırma		Ters Elektrodiyaliz
Nanofiltrasyon	Diyaliz		Elektrodeiyonizasyon
Ters Ozmoz	Sıvı Membranlar		Ters Elektrodeiyonizasyon

Membran ile ayırma işleminde sürücü kuvvetin etkisi ile akım, membranın bir tarafından diğer tarafına geçmektedir. Son yıllarda elektriksel sürücü kuvvetin esas alındığı ED prosesinin ve onun türevlerinin (EDR, EDI, EDIR) iyonların çözeltilerden ayrılması için kullanımı dikkat çekmektedir. Bu şekilde çalışan membran proseslerde iyon değiştirici membranlar kullanılmaktadır.

1.2.1 İyon Değişim Membranları

İyon değiştirici membranlar, iyon değiştirici reçinelerin film halindeki yapılarıdır. Negatif yüklü grupların membran matrisinde yer aldığı katyon değiştirici membranlar ve pozitif yüklü grupların membran matrisinde yer aldığı anyon değiştirici membranlar olmak üzere iki farklı iyon değiştirici membran vardır. Katyon değiştirici membranlarda yerleştirilmiş anyonlar polimerdeki katyonlar ile elektriksel denge halindedir. Hareketli katyonlar karşı iyon olarak adlandırılır. Hareketli anyonlar ise yardımcı iyon olarak adlandırılır ve membran matrisinin dışında bırakılmıştır. Bu yardımcı iyonların dışarda kalması ile katyon değiştirici membran tercihen katyonları geçirir. Anyon değiştirici membranlar pozitif yüklü iyonları taşırlar. Bunun nedeni membranda katyonların dışarda kalmış olması ve tercihen anyonları geçirmesidir. İyon değişim membranlarının yapısı Şekil 1.3'te verilmiştir (Bazinet 2005, Buzzi et al. 2013).



Şekil 1.3 İyon Değişim Membran (a) Katyon değiştirici membran (b) anyon değiştirici membran.

İyon değişim membranları homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Heterojen membranlar yüksek bir elektriksel dirence sahiptir ve su ile şişme oranı oldukça yüksektir. Homojen membranlarda yüklü gruplar membran içinde eşit bir şekilde dağılmıştır. Su ile etkileşimde bulunduğu eşit bir şekilde şişme göstermektedir. İyon değiştirici membranların aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir (Karabacakoğlu 2001, Strathmann 2010).

- ✓ Prosesin güç gereksinimi azaltmak için düşük elektriksel dirence sahip olmalıdır.
- ✓ Yüksek seçicilikte olmalıdır.
- ✓ Dayanıklı olmalıdır. Prosesteki çözeltilerden veya ozmotik basınçlardan etkilenerek büzülmemelidir. Bu durumdan korumak için de nemli tutulmalıdır.
- ✓ Geniş pH aralıklarında kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.

- ✓ Değişen sıcaklık, akım yoğunlukları ve farklı pH değerlerinde kullanılabilir olmalıdır.
- ✓ Düşük maliyetli olmalıdır.

1.2.2 İyon Değişirici Reçineler

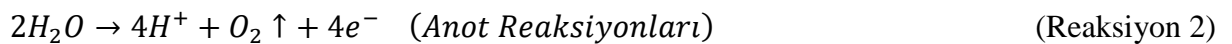
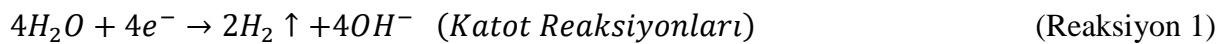
İyon değiştirici reçineler, karşıt yüklü serbest iyonlarla reaksiyona girmeye yatkın polimerlerdir. Reğinedeki iyonik gruplar çözünmüş iyonların yer değiştirilebilmesine olanak sağlar ve reçinenin elektriksel iletkenliği temas içinde oldukları karşıt iyonların mobilitesi ve afinitesine göre değişir.

EDI ve EDİR proseslerinde performansın artması amacıyla iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde iyon değiştirici reçineler genellikle hücrede elde edilen seyreltik bölmeye yani zamanla iyon derişiminin azalma göstereceği bölmeye eklenmektedir. Böylece bölmedeki iletkenlik iyon değiştirici reçineler yardımı ile arttırılmaktadır (Mahmoud and Hoadley 2012, Tanaka 2007).

EDR ve EDİR proseslerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada suyun ayrışması ile katyon değiştirici membran yüzeyinde olan çökeltmenin EDİR prosesinde bulunan reçineler sayesinde ihmal edilecek seviyede olduğunu ve bu durumun EDİR prosesindeki güç gereksinimini azalttığını belirtmişlerdir. Böylece proses verimi artışı sağlanırken işleme maliyetinin de düştüğü görülmüştür (Park et al. 2007).

1.2.3 Elektrot ve Elektrot Reaksiyonları

ED prosesi ve ED'nin modifiye edildiği proseslerde iyon hareketliliğini sağlamak için doğrusal akım güç kaynağı kullanılmaktadır. Bu güç kaynağı, hücredeki anot ve katot ile bağlantı halindedir. En basit elektroliz prosesinde suyun hidrolizi aşağıdaki reaksiyonlarla geręekleşir (Abou-Shady et al. 2012, Stricker 2001);



Akımın prosesten geçmesi ve meydana gelen reaksiyonların elektrotlar üzerinde olumsuz etkilerinin görülmemesi için proseste uygun elektrotlar kullanılmalıdır. Suyun hidrolizi sırasında oluşan H^+ iyonları ve O_2 gazı nedeni ile anot oksitlenmeye maruz kalır. Anotun platin gibi oksidasyona karşı dirençli malzemeden olması önemlidir. Katotta oluşan H_2 gazı ve OH^- iyonundan dolayı elektrotlar paslanmaz çelik malzemeden yapılmaktadır (Abou-Shady et al. 2012, Stricker 2001).

Proseste kullanılan suyun Cl^- içermesi durumunda Cl^- anotta Cl_2 'ye yükseltgenir (Reaksiyon 3). Böylece Cl^- için bir ön arıtma gerekmez. Oluşan Cl_2 gazı da anot etrafında pH değerini düşürebilir. Katotta meydana gelen hidrojen gazı ve hidroksit iyonları ise pH değerini artırır ve çökeltme için uygun koşullar gerçekleşmiş olur (AWWA 1990).

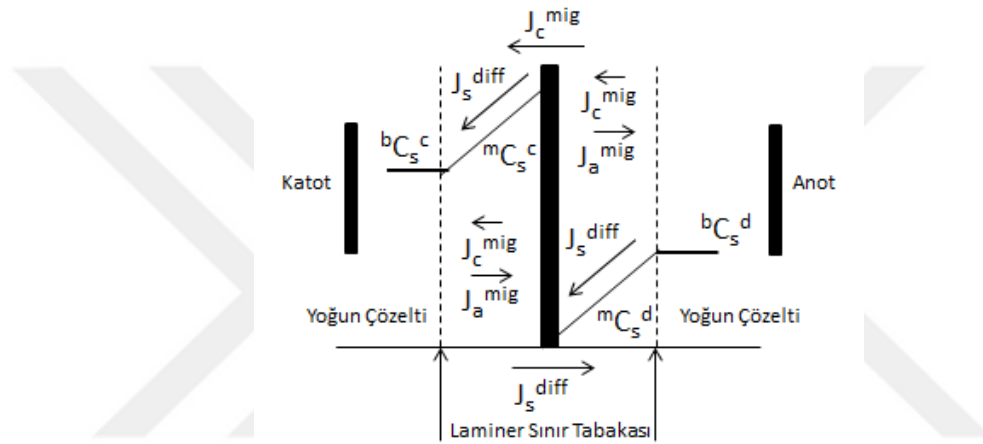


ED proseslerinde elektrotların yanındaki bölmede elektrotla temas halinde olan elektrolitler (elektrot çözeltileri) kullanılır. Elektrot çözeltisi direk olarak elektrotlarla temas halinde olup, ozmotik basıncın etkisini azaltarak prosesin iletkenliğini artırır. Genellikle elektrolit çözeltisinin pH değeri artan voltajla azalmaktadır. Yukarıdaki reaksiyonlara göre katotta H_2 ve anotta O_2 üretilmektedir. Elektriksel potansiyel de suyun H^+ ve OH^- 'ye ayrılmasına neden olmaktadır. Suyun ayrışması, katotta pH artışına ve anotta düşük pH değerine neden olur. Bu nedenle elektrolit çözeltisinin pH değeri enerji gereksinimini de azaltmak amacıyla nötral bölgede tutulmalıdır (Abou-Shady et al. 2012).

1.2.4 Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu iyon değiştirici membran ve çözelti arasındaki ara yüzeyden akım geçmesi ile birlikte zamanla ortaya çıkan bir durumdur (Buzzi et al. 2013). Prosese elektriksel potansiyel farkı uygulandığında elektriksel akımla birlikte aynı veya karşı yükteki iyonların hareketliliği başlar. Membrandan iyonların geçmesi ve engellenmesi ile bazı bölmelerde iyon birikirken, bazı bölmelerde iyon azalması meydana gelir. Bu durumda membranın her iki bölümündeki sınır tabakada derişim farkı oluşur ve polarizasyon tabakası meydana gelir. Membranlarda oluşan derişim farkı Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Strathmann 2010).

Polarizasyon tabakasında derişim farkı anyon ve katyonları aynı yönde hareket ettirirken (difüzyon), elektriksel potansiyel fark anyon ve katyonları zıt yönlere iter. Seyreltik bölmede konsantrasyon polarizasyonu membran yüzeyindeki iyonların azalmasına neden olur ve bu durum sınırlayıcı akım yoğunluğu olarak adlandırılır. Bu durumda membran yüzeyindeki iyon derişimi sifıra ulaşır. Sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşıldığında proses hücrelerinde uygulanan akımın artışı durur. Akım, sınırlayıcı akım yoğunluğuna yakın olduğu veya aştığı durumlarda ise konsantrasyon polarizasyonu çifte etki oluşturur. Bunlar suyun parçalanması ve yerçekimi konveksiyonudur. Bu iki durum kütle transferi artışına katkıda bulunur (Şekil 1.4) (Strathmann 2010).



Şekil 1.4 ED hücresinde membranlarda oluşan derişim farkı

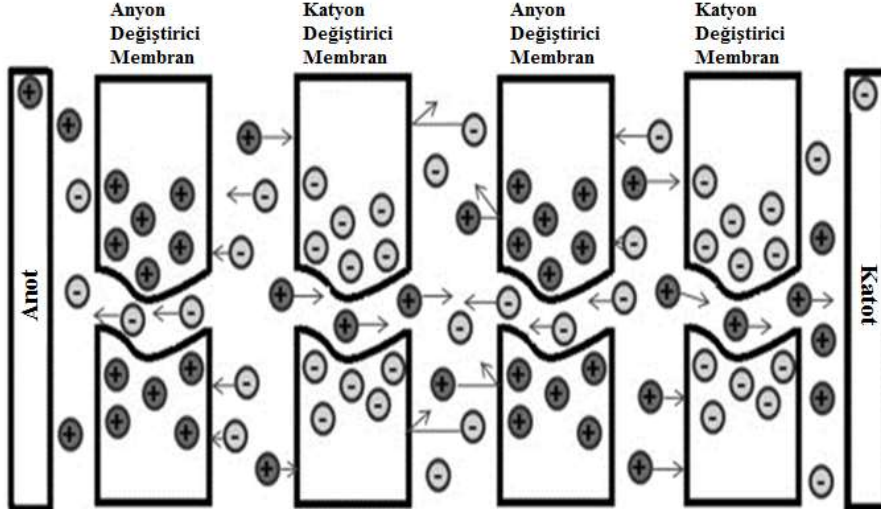
Şekilde gösterilen J ve C sırası ile iyonlara ait akı ve derişimi, üst indislerdeki mig ve diff göç ve difüzyonu, d ve c indisleri seyreltik ve konsantre çözeltileri, b ve m indisleri yığın faz ve membran yüzeyini, a ve c indisleri anyon ve katyonları temsil etmektedir. Membranın hemen yanında membrana yapışık, hareketsiz bir tabaka (laminer), sınır tabakası ve bu tabakadan sonra homojen derişime sahip yığın (bulk) çözelti (bC_s^d) bulunmaktadır. Sınır tabakanın derişimi kalınlığına göre değişmektedir. Membran boyunca sınır tabaka ve yığın çözelti arasındaki derişim farkı ($bC_s^d - mC_s^d$) ve vizkosite sabittir. Konsantrasyon polarizasyonu, kullanılan elektromembran hücresinin akış koşullarına göre değişmektedir (Barragán and Ruíz-Bauzá 1998, Choi et al. 2001, Karabacakoğlu 2001, Krol et al. 1999, Stricker 2001).

1.2.5 Elektromembran Proseslerinde Tıkanma Problemi

ED ve ED çalışma prensibini temel alan proseslerde görülen en önemli problem membran tıkanmasıdır. Genel olarak tıkanma besleme akımındaki maddelerin zamanla membran yüzeyinde birikmesi, besleme akımındaki maddelerin bileşik oluşturmaması ve çökmesi, membran yüzeyinde biyolojik aktivite ve bakteri oluşumu gibi nedenlerle meydana gelir. Yapılan çalışmalarda tıkanmalar biyolojik, kimyasal, partikül ve kolloidal olmak üzere dörde ayrılmıştır. Biyolojik tıkanma, besleme suyunda bakteri varlığına bağlıdır. Suda yüksek miktarlarda kimyasal varsa, çözünmemiş tuz formundaki kimyasal tıkanma, yüksek miktarda kolloid varsa kolloidal tıkanma meydana gelir. Diğer yandan partiküler tıkanma ise çözültide membrandan geçemeyecek büyüklükteki partikül bulunmasından dolayı kaynaklanır. Tıkanma sorunu membranda akışı düşürerek, performansta azalmaya neden olur. Aynı zamanda tıkanma sorunu ile birlikte membran seçiciliği azalmakta ve elektriksel iletkenlik düşmektedir. Bu tıkanma sorunu genellikle konsantrasyon polarizasyonunun düşmesi için akım yoğunluğunu azaltma, çeşitli arıtma yöntemleri veya ön arıtma ile giderilebilmektedir. (Stricker 2001). Membranlardaki tıkanma sorununa karşılık çeşitli temizleme teknikleri geliştirilmiştir. Ancak bu teknikler ile yüzeysel bir temizleme yapıldığından membran, temizlik sonrası orijinal haline dönemez. Bunun yanı sıra temizleyici çözültinin membran akış yönüne ters verilmesi veya daha kuvvetli temizleyicilerin geliştirilmesi gibi birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Ancak ters elektrodializ (EDR) ve ters elektrodeiyonizasyon (EDIR) proseslerinde olduğu gibi akımın belirli periyotlarla ters çevrilmesinin umut vaadedici bir metot olduğu düşünülmektedir.

1.3 ELEKTRODİYALİZ PROSESİ

ED prosesi anyon ve katyon değiştirici membranların arka arkaya diziliminden oluşan, elektriksel potansiyel farkının itici kuvvet olarak kullanıldığı ve iyonik türlerin sulu çözültiden ayrıldığı elektrokimyasal bir ayırma yöntemidir (Abou-Shady et al. 2012, Kanavova et al. 2014, Meng et al. 2005). Proseste bulunan anot ve katot aracılığı ile elektriksel alan sağlanmaktadır (Buzzi et al. 2013). Proseste uygulanan doğru akım ile pozitif yüklü katyonlar, negatif yüklü elektrot olan katota; negatif yüklü anyonlar ise pozitif yüklü elektrot olan anota doğru hareket ederler. Bu hareket esnasında seçici membranlar sayesinde derişik ve seyreltik bölmeler oluşur (Baker 2012, Benvenuti et al. 2014, Marder et al. 2004). Genellikle karşılaşılan ED prosesi Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5 ED Prosesi

Elektrodializ prosesi ile ilgili yapılan ilk çalışma 1890’da Maigrot ve Sabates’in patent aldığı üç bölmeli hücre olduğu bilinmektedir. Bu hücrede merkez bölme iki yarı geçirgen membran ile ayrılmıştır. Bu uygulama ED prosesinin en temel yapısını oluşturmuş, membranlar ED ürünlerinin karışmasını engelleyen fiziksel bir bariyer olarak kullanılmıştır (Bazinet 2005). Elektrodializ prosesleri Amerika’da ilk olarak su tuzsuzlaştırma amacı ile, Japonya’da ise evlerde kullanılan tuzun elde edilmesinde deniz suyunun konsantre hale getirilmesi amacı ile geliştirilmiştir (Baker 2012).

Birçok ED hücresi pratik uygulamalarında besleme suyundaki seyreltme derecesi; çözelti derişimine, uygulanan akım yoğunluğuna ve çözeltinin hücrede kalış süresine bağlıdır. Eğer çözeltide seyreltme veya konsantre hale gelme gerçekleşmiyorsa birkaç hücre serisi daha eklenebilmektedir. Çözeltinin daha seyreltik hale gelmesi ile konsantrasyon polarizasyonu daha önemli hale gelir ve polarizasyonun kontrolü amacıyla hücrelerdeki çözelti hızı arttırılabilir (Baker 2012, Strathmann 2010). ED prosesleri genellikle seyreltik derişimlere sahip atıksularda daha yüksek giderim verimine sahiptir (Peng et al. 2011).

ED prosesleri genellikle kimya endüstrisinde, gıda ve ilaç sanayinde atıksu arıtımında ve kaliteli endüstriyel su eldesinde kullanılır. Gıda sanayinde peyniraltı sularından ED prosesi sonrasında protein ve laktik asit elde edilmektedir. Özellikle inek sütü tuzsuzlaştırma, soya sosu, meyve suyu ve şarap üretiminde de ED prosesi yoğun olarak kullanılmaktadır (Stricker 2001). Tuzlu suların tuzsuzlaştırılmasında ED prosesleri nanofiltrasyonun yerini almıştır ve ters ozmoz (RO) prosesleri ile doğrudan yarış halindedir (Strathmann 2010). ED prosesleri

ağır metal (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} ve Fe^{+2}) ve anyon (Cl^- , NO_3^- , B^- ve F^-) giderimi, organik asitlerin konsantre hale getirilmesi (sitrik asit, galaktronik asit) yaygın olarak kullanılmaktadır (Abou-Shady et al., 2012). Literatürde yapılan elektrodializ çalışmaları (Chiapello and Gal 1992, Cifuentes et al. 2009, Zuo et al. 2008) veya ED ile elektro-geri kazanımın (Peng et al. 2011) bakır giderimi için oldukça etkin olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca proses sonucu elde edilen konsantre çıkış çözeltisi tekrar kullanılabilirken, seyreltik çıkış çözeltisi ise durulama suyu olarak kullanılabilir (Chiapello and Gal 1992). ED prosesinde görülen avantaj ve dezavantajlar Çizelge 1.5'te gösterilmiştir (Stricker 2001).

Çizelge 1.5 Elektrodializ prosesinin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Basit dizayna sahiptir.	Yüksek seçicilikteki ayırma düşük çözelti akısına neden olur.
Düşük enerji gereksinimi vardır.	Membran malzemesi çok hassastır.
Hızlı çalışır.	Membran tıkanmaları meydana gelebilir.
İtici kuvvet elektriksel potansiyeldir.	Membranların hassasiyeti nedeni ile proses öncesinde ve sonrasında ön arıtma gerektirir.
İyon seçiciliği ile ayırma işlemi gerçekleşir.	Uygulama alanlarına göre yüksek enerji gereksinimi olabilir.

ED ile yapılan son gelişmelerde yeni membranlar yeni prosesler ve yeni uygulamalar çalışılmaktadır. Asit geçirmeyen veya güçlü asidik veya güçlü bazik koşullarda yüksek kararlılık gösteren yeni iyon değiştirici membranlar üzerinde çalışmalar sürmektedir. Yeni ED hücrelerinde ise özel yüzey geometrisine sahip membranlar ile laboratuvar ölçekli test çalışmaları sürmektedir. Çalışmalarda kullanılan yöntemler konsantrasyon polarizasyonunu minimize etmek üzerine yoğunlaşmıştır. İyon değiştirici membranlar üzerinde yapılan çalışmalara göre en önemli problemlerden biri yüksek seçicilikte, düşük elektriksel dirence sahip ve daha iyi kimyasal ve sıcaklığa karşı kararlı membran ihtiyacıdır (Strathmann 2010).

Temiz suyun maliyeti ve atıksuların deşarj limitleri düşünüldüğünde atıksuyun tekrar kullanılabilir hale getirilmesi büyük bir maddi kazanç olarak görülmektedir. Ağır metaller gibi toksik ve değerli bileşenlerin de geri kazanılır olması tesisler için önemli bir maddi kazançtır. Özellikle galvaniz ve metal yüzey temizleme proses atıksuları için bu proses oldukça önemlidir (Strathmann 2010). Ancak yüksek kalitede endüstriyel su üretimi veya endüstriyel atıksuların ED ile arıtımı gibi diğer uygulamalarda iyon değiştirici reçineler ile yapılan kombinasyonlar artan bir ilgiye sahiptir (Strathmann 2010).

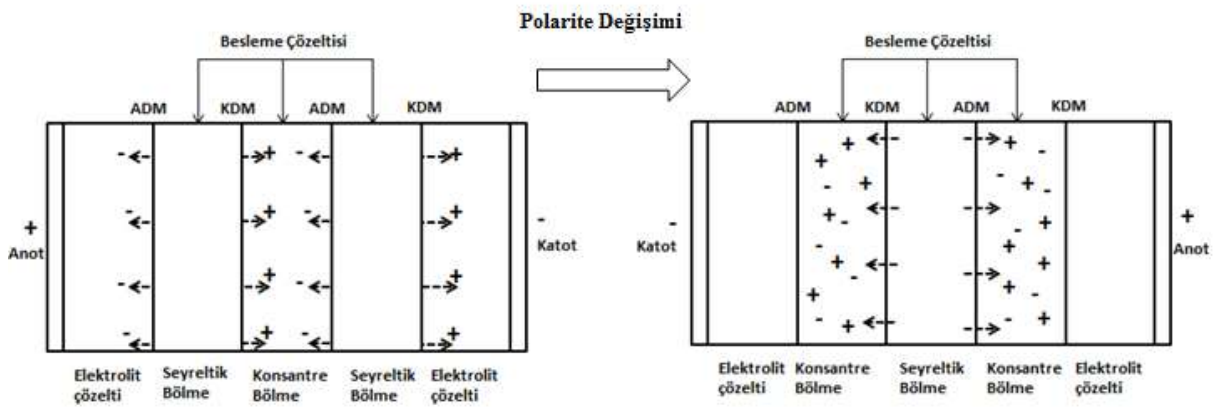
1.4 TERS ELEKTRODİYALİZ PROSESİ

EDR prosesi ED hücrelerini olduğu gibi içermekle birlikte asit veya benzeri kimyasallar kullanılmaksızın, kendi membran temizliğini gerçekleştiren bir proses olarak tasarlanmıştır. EDR prosesinde membran temizliği, hücre içindeki elektrotlara verilen doğru akımın belirli periyotlarda ters çevrilmesi sonucunda seyreltik ve konsantre bölmelerin yer değiştirmesi ile sağlanmaktadır. Böylece besleme suyundaki geri kazanım oranı artmakta, kaynak suyunun yükü azaltılmakta ve proses sonunda oluşabilecek atık miktarı en aza indirgenmektedir (Valero and Arbos 2010).

EDR prosesi, hücrede kullanılan membranlar üzerinde 4 ana etkiye sahiptir (Katz 1979);

- Polarizasyon filmini kırar
- Çöken maddelerin artarak membrana zarar vermesini önler.
- Elektriksel olarak kolloidal parçacıkların yönünü değiştirerek film tabaka oluşumunu engeller.
- Sürekli asit eklenmesi sonucu oluşabilecek komplekslerin oluşumunu engeller.

Polaritenin belirli periyotlarla ters çevrildiği EDR prosesinde hidrolik akış da ters çevrilmiş olur. Böylece hücre içinde bulunan seyreltik bölme, konsantre bölme haline gelirken, konsantre bölme de seyreltik bölmenin yerini alır. Bu doğrultuda konsantre akımı, seyreltik akım ve elektrot akımı olmak üzere üç ana akış geri kazanılmaktadır. Bu ürün sularının geri kazanımı ve prosese tekrar besleme olarak verilmesi ile atık oluşumu engellenmektedir (Valero and Arbos 2010). EDR prosesinde polarite değişiminde iyon hareketinde meydana gelen değişim Şekil 1.6'da gösterilmiştir;



Şekil 1.6 EDR prosesinde polarite değişimi

EDR proseslerinde polaritenin ve akışın ters çevrilmesinde ürünün kalite özelliklerini aşmaması için kısa bir periyot kullanılmalıdır (Strathmann, 2010). Polarite değişim periyodunun artırılması veya düşük sıklıkların kullanılması membran yüzeyinde düşük titreşim etkisi yaratmaktadır. Yapılan bir çalışmaya göre de polarite değişim periyodu arttıkça giderim verimi lineer olarak düşmektedir (Lee et al. 2013). Diğer bir çalışmaya göre ise polaritenin ters çevrilmesi ile seyreltilmiş bölmedeki su konsantrasyonundaki su ile karışacağından çok sık ters çevirme işlemi ile iyon giderimi engellenecektir. Bu nedenle de polaritenin ters çevrilme periyodunun 15 dk'nın altına düşmemesi gerektiği, optimum sıklığın ise 30 dk'da bir olduğu belirtilmiştir (Pilat 2003).

EDR prosesinin en büyük özelliği sudaki iletkenliği düşürmesidir. Gözlemlere göre uzun dönemli sürekli proseslerde iyon giderim oranının artmasını sağlamakta ve membran yüzeyinin tıkanma sorunlarına çözüm olmaktadır (Chao and Liang 2008). Ayrıca EDR prosesi güvenlik, korozyon, uygulanabilirlik gibi problemleri aşmış olup depolama, karıştırma, doz hesabı ve doz kontrolü sorunları da ortadan kaldırmaktadır (AWWA 1990, Katz 1979).

Ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımı ve metal geri kazanımında EDR prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle nikel (Benvenuti et al. 2014), kadmiyum (Marder et al. 2003), krom (Nataraj et al. 2007b) gibi ağır metallerin gideriminde yapılan çalışmalar mevcuttur. Diğer bir kullanım alanı ise biyomedikal sektördür. Ultrafiltrasyon ile birlikte kullanıldığında kandaki proteinin geri kazanımı mümkündür (Stricker 2001). Ayrıca evsel atıksuların geri kazanılarak bahçe sulamada kullanılması amacı ile tuz giderim yöntemi olarak EDR prosesinin kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Goodman et al. 2013).

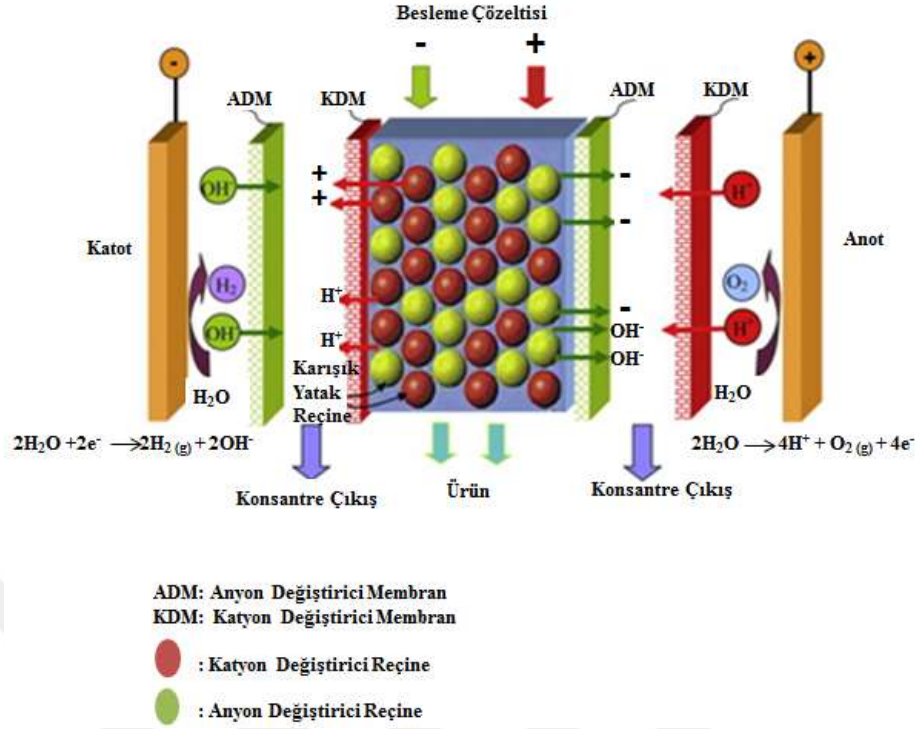
EDR prosesinin verimini etkileyen parametreler besleme suyu kalitesi, akış hızı, membran yapısı, polarite ters çevirme periyodu olarak sıralanabilir. Bu parametrelerin prosesi nasıl etkilediğinin belirlenmesi ve en uygun parametrelerle prosesin işletilmesi maliyet açısından oldukça önemlidir (Kabay et al. 2016).

1.5 ELEKTRODEİYONİZASYON PROSESİ

EDI prosesi, ED ve iyon değişimi proseslerinin birlikte kullanıldığı hibrit bir prosesdir. EDI hücrelerinde katyonik ve anyonik membranlar sıralı olarak anot ve katot arasına yerleştirilmiş, böylece seyreltik ve konsantrasyon bölmeleri oluşturulmuştur. Bu hali ile ED hücrelerine benzeyen

EDI hücrelerine iyon değiştirici reçineler eklenerek prosesin daha verimli çalışması amaçlanmıştır (şekil 1.7). İyon değiştirici reçineler zıt yüklü serbest iyonları değiştiren iyonik yüklü polimerlerdir. İyon değişim kapasitelerinden dolayı sulu çözeltelerde elektrik iletimini sağırlar. Aynı zamanda iyon değişim reğineleri güç gereksinimini azaltıp, membran boyunca olan iyon transferini arttırmaktadır. İyon değiştirici reçinelerin elektriksel iletkenliği, reçine ile temas halindeki zıt yüklü iyonların hareketliliği ve çekim gücüne göre değişmektedir. Elektriksel aktiviteyi arttırmak için reçineler genellikle seyreltik bölmenin içine yerleştirilir ve böylece konsantrasyon polarizasyonu da engellenir. Elektriksel akımın uygulanması ile reçine yatağı boyunca iyon transferi başlar ayrıca suyun da parçalanması sonucu hidrojen ve hidroksit iyonları meydana gelir ve bu durumda da iyon değişim reçinelerinin elektrokimyasal olarak rejenerasyonunu sağlanır (Alvarado and Chen 2014, Arar et al. 2014, Wen et al. 2005, Yeon et al. 2004). Reçine rejenerasyonu için kimyasal ihtiyacı olmayışı proses maliyetini azaltmaktadır. Ancak membran tamamen yarı seçici değilse anyon değiştirici membrandan katyonların seyreltik bölmeye geçmesi ile kontaminasyonlar söz konusu olabilir (Strathmann 2010).

EDI prosesinde 3 aşama bulunmaktadır. İlki besleme çözeltisinin prosese verilmesi ile prosteki reçineler ile meydana gelen iyon değişimidir. İkincisi; iyonların, iyon değişim membranlar ve reçineler boyunca konsantre bölmeye hareket etmesidir. Üçüncü aşama ise prosese uygulanan doğru akım ile suyun elektrolizi sonucunda oluşan hidrojen ve hidroksil iyonlarının prosesin sürekli rejenerasyonunu sağlamasıdır (Arar et al. 2011).



Şekil 1.7 EDI prosesi

EDI prosesi 1950'li yılların ortalarından itibaren farklı uygulamalarda kullanılan bir teknolojidir (Wood et al. 2010). İlk uygulamalarda radyoaktif sulardan metal gideriminde kullanılmış olup artan çalışmalar ile farklı alanlarda da kullanımı araştırılmıştır. Günümüzde ise EDI prosesi kirleticileri ayırma ve konsantre duruma getirmesi ile çevresel açıdan oldukça ümit verici bir metot haline gelmiştir. EDI prosesinin yıllara göre gelişimi Çizelge 1.6'da verilmiştir (Alvarado and Chen 2014).

EDI prosesleri 1987 yılında Millipore şirketi ile ilk ticarileşmeye başlamasıyla birlikte ilaç sektörü, elektrik üretimi ve gıda üretimi gibi sektörlerin atıksularından yüksek saflıkta su elde edilmesi ile dünya çapında yaygın olarak kullanılan bir proses haline gelmiştir (Mahmoud and Hoadley 2012, Wood et al. 2010). EDI prosesi aynı zamanda derişimi düşük atıksulardan ağır metal gideriminde de oldukça uygun bir teknolojidir (Zhang et al. 2014).

Çizelge 1.6 EDI prosesinin gelişimi

Yıl	Araştırmacı	Gelişme	Şirket
1953	Kollsman	EDI ile aseton saflaştırma	Dutch Co.
1955	Walters ve ark.	Radyoaktif atıkları EDI ile konsantre hale getirme	Argonne National Lab
1959	Glueckauf	EDI teori, işletme, ve koşulları	NA
1960	Sammons ve Watts	EDI ile sodyum tuzu giderimi	Harwell Atomic Energy Authority
1971	Matejka	EDI ile yüksek saflıkta sürekli su üretimi	NA
1986	Giuffrida, Jha, Ganzi	EDI ekipmanları	Millipore Co.
1989	Parsi	Bipolar membranlar ile çözünmüş katı giderimindeki ekipmanlar	Ionics Inc.
1991	Katz, Elyanow, Sims	EDIR prosesi ve ekipmanları	Ionics Inc.
1992	White	Su saflaştırmada EDI ve UV	Millipore Co.
1999	DiMascio, Gary, Ganzy	EDI metodu ve ekipmanları	United States Filter Co.
2004	Srinivasan, Nebojsa, Avdalovic	Su saflaştırma ve metotları	Dionex Co.
2005	Chidambaran, Devesh, Sharma, Raina	Deiyonizasyon Prosesleri	Aquatech International Co.
2005	Avijit, Gareth	EDI ekipman ve metotları	Chemitreat Pte. Ltd
2008	Barber	Akım değişim metot ve ekipmanları	General Electric Co.
2011	Riviello	EDI ekipmanları kullanımında kromatografi metotları	Trovion Singapore Pte. Ltd.
2012	Riviello	EDI ile anyon ve katyon giderimi	Trovion Singapore Pte. Ltd. Co

Yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu, besleme derişimi ve konsantre bölme derişiminin besleme derişimine oranı gibi çeşitli parametreler EDI prosesinin verimini etkilediği belirtilmiştir. Proses içinde meydana gelen suyun parçalanma seviyesinin de çözelti derişimi, uygulanan voltaj ve akış hızı gibi parametrelere bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca iyon transfer hızının akım yoğunluğu ve besleme derişimi ile lineer olarak arttığı ortaya çıkmıştır (Nikbakht et al. 2007). Reçine ile dolu olan seyreltik bölme sayesinde EDI prosesindeki iletkenlik ED prosesine göre daha yüksektir. Prosesteki bu iletkenlik sınırlayıcı akım yoğunluğunu, gerekli membran alanını ve enerji gereksinimini de etkilemektedir (Lee et al. 2007).

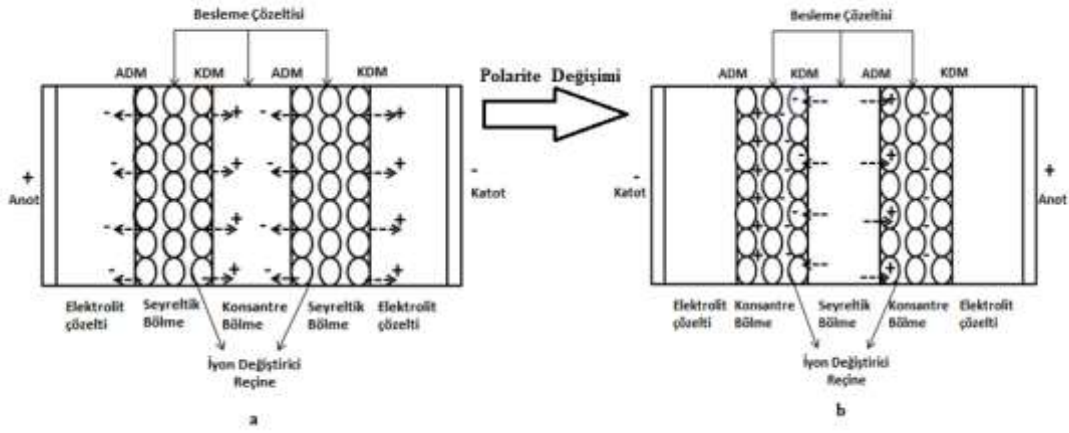
EDI proseslerinin en büyük gideri elektrik enerjisi kullanımınıdır ve prosesin elektrik maliyeti besleme ve ürün suyu kalitesine göre değişmektedir. Ancak EDI teknolojisindeki son gelişmelerle birlikte farklı kullanım şekilleri geliştirilmiş böylece proses maliyeti düşürülmüştür (Arar et al. 2014).

1.6 TERS ELEKTRODEİYONİZASYON PROSESİ

EDI prosesinde uygulanan elektriksel akımın polaritesinin periyodik olarak ters çevrilmesi ile EDİR prosesi oluşmaktadır. Polarite değişimi ile EDI prosesinde olması muhtemel bir durum olan reçine ve membranların yüzeyindeki madde birikiminin giderimi sağlanmaktadır (Lee et al. 2013). Periyodik olarak yapılan polarite değişimi ile seyreltik ve konsantre akımlar EDR prosesinde olduğu gibi yer değiştirmektedir (Sun et al. 2016). EDİR hücresinde de EDI hücresinde olduğu gibi iyon değiştirici reçineler, elektriksel olarak aktif bir ortam yaratmaktadır (Şekil 1.8). Kullanılan anyon ve katyon değiştirici reçinelerin farklı kombinasyonlarda kullanımı da prosesin verimini etkilemektedir (Alvarado and Chen 2014). Hücre içine yerleştirilen iyon değiştirici reçinelerin farklı kombinasyon şekilleri aşağıda sıralanmıştır (Yeon et al. 2004);

- ✓ Seyreltik bölmeye karışık yatak reçine eklenir.
- ✓ Seyreltik bölmeye sadece katyon değiştirici reçine eklenir.
- ✓ Seyreltik bölmede katyon değiştirici membranının yanına katyon değiştirici reçine, anyon değiştirici membranının yanına anyon değiştirici reçine eklenir.
- ✓ Seyreltik bölmede katmanlı bir yatak oluşturulur. Bu yatak üç bölmeye ayrılır. En alt bölme katyon değiştirici reçine, orta bölme anyon değiştirici reçine ve en üst katman ise hacimce % 40 katyon % 60 anyon değiştirici reçine olmak üzere yerleştirilerek karışık reçine yatağı oluşturulur.

Periyodik olarak EDI prosesinin elektriksel akım yönünün değiştirildiği EDİR metodu son yıllarda önemli gelişmeler göstermiş olup yapılan bazı çalışmalarda su yumuşatma proseslerinde kullanıldığında direnç ve güç gereksiniminin azaldığı görülmüştür (Lee et al. 2013). EDİR prosesinde güç gereksiniminin azalması ile işletme maliyeti de düşmektedir (Park et al. 2007).



Şekil 1.8 EDİR hücresi (a) Polarite değişimi öncesi (b) Polarite değişimi sonrası

EDİR prosesleri ultra saf su eldesinde ve özellikle içme suyu elde etmede tuz giderimi amacıyla yoğun olarak kullanılmaktadır (Lee et al. 2013). Toplam çözülmüş madde gideriminde de EDİR prosesi ile yüksek oranda demineralizasyon ve su geri kazanımı sağlanmaktadır (Sun et al. 2016).

EDİR prosesleri akış hızı, besleme çözeltisi başlangıç derişimi, iyon değişim membranlarının yapısı, polaritenin ters çevrilme süresi ve sıklığı gibi işletme koşullarından etkilenebilmektedir (Lee et al. 2012). Yapılan bir çalışmadan elde edilen sonuçlar uygulanan potansiyel, başlangıç metal iyonu derişimi ve akış hızı arttıkça iyon hareketliliğinin ve gideriminin arttığını belirtmiştir (Arar et al. 2011). Elektrokaplama endüstri atıksularından nikel giderimi ile ilgili yapılan bir çalışmada optimum koşulların belirlenmesi ile nikel gideriminin arttığı ortaya konulmuş ve optimum koşullarda çalışmanın önemi vurgulanmıştır (Lu et al. 2014). EDİR prosesi ile yüksek kalitede ürün suyu elde edebilmek için membran tipi, hücre yapısı, akış hızı, uygulanan potansiyel, polaritenin ters çevrilme periyodu ve elektrolit derişimi gibi işletme parametrelerinin optimize edilerek giderim verimi, akım verimi ve enerji gereksinimi bakımından incelenmelidir (Kabay et al. 2016).

1.7 ED, EDR, EDI VE EDİR PROSESLERİNDE PERFORMANSI ETKİLEYEN PARAMETRELER

Elektromembran süreçleri düşük derişimli ağır metal gideriminde oldukça ümit verici sonuçlar sağlamaktadır. Ancak bazı durumlarda enerji gereksinimi prosesler için oldukça önemli bir dezavantaj olmaktadır. Proses parametrelerinin iyi bir şekilde belirlenmesi ve

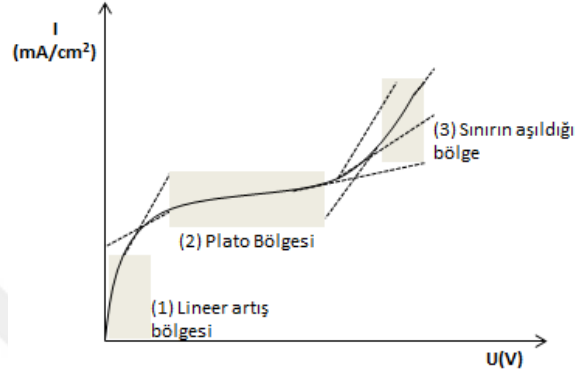
optimum koşulların uygulanması, işletme maliyeti açısından prosesin uygulanabilirliğini arttıracaktır. Örneğin ED ile yapılan bir çalışmada prosteki iyon transferinin başlangıç derişimine bağı olduğı ve transferin artışı için molar ilişkilerin belirlenmesinin gerekliliğı belirtilmiştir (Rodrigues et al. 2008). EDI ile Cu^{+2} ağır metali giderimi yapılan başka bir çalışmada ise başlangıç Cu^{+2} derişiminin iyon transferini arttırdığı ortaya konulmuştur (Arar et al. 2011). Bunun yanı sıra EDI ve EDİR prosesinde bulunan iyon değışim reçinelerinin verimini ise kullanılan reçine tipi ve miktarı, elektrolit çözeltisi, uygulanan voltaj ve başlangıç metal derişimi gibi parametreler etkileyebilmektedir (Xing et al. 2009). EDI proseslerinin optimum akım yoğunluğunda çalışılması ile %100 metal giderimi sağlandığı bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Lee et al. 2007). Proseslerin giderim verimini artırırken enerji gereksiniminin azalmasına neden olan parametrelerdeki bu değışiklikler her proses için belirlenmeli ve prosesler uygun parametrelerde çalıştırılmalıdır.

1.7.1 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu (LCD)

ED ve EDI proseslerinde zamanla iyon bakımından azalan bir seyreltik bölme oluşmaktadır. Sınırlayıcı akım yoğunluğu (LCD), bu bölmede bulunan membran yüzeyindeki iyon derişiminin sifira ulaştığı andaki akımdır. LCD, yüksek elektriksel direnç, düşük akım verimi ya da membran kirlenmesi gibi sorunların sonucunda ortaya çıkan etkiler olmaksızın bir membran alanından geçebilen en yüksek akımdır ve konsantrasyon polarizasyonu ile yakından ilgilidir. Prosese uygulanan voltaj arttıkça, bazı voltajlarda direncin voltajla birlikte keskin bir şekilde arttığı görülür. Bu voltaj değıeri LCD'ye ulaşılmasını sağlayan değıerdir. Konsantrasyon polarizasyonu nedeni ile meydana gelen düşük akım yoğunluğu ve yüksek direnç gibi sebeplerden dolayı ED çalışma prensibini temel alan prosesler bu değıerlerin altında işlelmelidir (Kanavova et al. 2014, Karabacakoğılu 2001, Lee et al. 2006, Stricker 2001).

Yapılan birçok çalışmada LCD değıerinin belirlenmesinde akım-voltaj eğırilerinden faydalanılmıştır. Sınırlayıcı akım yoğunluğu konsantrasyon polarizasyonu ile yakından ilgilidir. Sınırlayıcı akım, I-V grafiğinde (Şekil 1.9) voltajın artması ile akımın değışmediğı bölgenin başlangıcında uygulanan akımın membran alanına bölünmesi ile elde edilir. Akım - voltaj eğırilerinde kararlı durum 3 bölgede gözlemlenir. İlk bölgede düşük akımlarda akım yoğunluğu ve voltaj arasında lineer bir değışim vardır. İkinci bölgede akım, voltajla birlikte yavaşlayan bir artış halindedir ve sonunda sınırlayıcı akıma ulaşır. Bu sınırın aşıldığı bölgede

ise akım yoğunluğu uygulanan voltaj ile tekrar artmaya başlar. Bu bölge suyun hidroliz olma bölgesi olarak adlandırılır ve eğimi ilk bölgeye göre daha düşüktür. Akım- Voltaj eğrisinin oluşma biçimi proseste kullanılan çözelti derişimi, akış hızı ve membran yüzeyinde gerçekleşen fizikokimyasal koşullara göre değişiklik gösterebilir (Valerdi Perez and Ibanez Mengual 2001).



Şekil 1.9 Elektromembran hücrelerinde sınırlayıcı ve sınırı aşan akım

LCD, ED ve ED'yi temel alan proseslerde elde edilen maksimum akımdır. Eğer bu akımı üretecek potansiyel aşılsa öncelikle anyonlar katyonik membran boyunca yüksek potansiyellerde hareket eder ve su parçalanarak hidrojen ve hidroksil iyonları ortaya çıkar. Bu noktadan sonra proseste yapılan tüm iş, sıcaklık artışı ve enerji kaybı olarak prosese yansır. Bu durum ayırma gerçekleştirilmeden güç harcanmasına neden olur ve prosesin akım verimini düşürür (Baker 2012).

Gherasim et al. (2014) elektrodializ ile kurşun giderim yaptıkları çalışmada akım yoğunluğunun bulunması için öncelikle sınırlayıcı akım yoğunluğu deneylerini tamamlamıştır. Yaptıkları çalışmada akım ve voltaj arasında lineer bir ilişki ortaya çıkmıştır. Bu nedenle akım – voltaj eğrisi ohmik bölgede kalmış ve proses sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşmamıştır. Aynı zamanda çözelti derişimi azaldıkça sınırlayıcı akım yoğunluğunun azaldığı bilinmektedir.

Endüstriyel ölçekli elektrodializ proseslerde sınırlayıcı akım hesabı kolay değildir. Geniş membran hücrelerinde sınır tabakasının kalınlığı membran yüzeyinde yer yer değişiklik gösterebilir. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun ölçüldüğü sınır tabakası düşük akış yoğunluğundan dolayı daha incedir ve sınır tabakası daha da incelendiğinde daha da düşecektir.

Bu nedenle sınırlayıcı akım yoğunluğu ancak yaklaşık bir değer olabilir. Pratikte proses, limit değerin altında bir akımda işletilir. Sabit akış hızında işletilen bir elektrodializ prosesinin sınırlayıcı akım yoğunluğu besleme çözeltilisinin iyon derişiminin bir fonksiyonudur. Çözeltideki iyon derişimi arttıkça sınır tabakasinda akım transferi için gerekli iyonlara daha kolay ulaşılır ve sınırlayıcı akım yoğunluğu daha da artar (Baker 2012);

Montalvo et al. (2009) yaptıkları çalışmada ağır metal gideriminde kullandıkları ED prosesinde belirli periyotlarla uygulanan voltajı arttırmış ve prosesdeki akım yoğunluğunda meydana gelen değişiklikleri kaydetmişlerdir. Bir süre voltajla birlikte lineer olarak artan akım değeri belirli bir voltaj değerine ulaşınca yavaşlamış ve LCD'ye ulaşmışlardır. Bu voltaj değerini aşmadan çalışma sürdürölmüş ve böylece suyun hidrolizi engellenmiştir. Farklı akış hızlarında da LCD deneylerini sürdürmüşler ve akış hızları ile akım değerlerinin doğru orantılı olarak arttığını belirtmişlerdir. Çalışmada yüksek akış hızında, sınırlayıcı akım yoğunluğunun arttığı ortaya konulmuş, bunun nedeni olarak ise; sınır tabaka kalınlığı, direnç azlığı, iyon hızı ile elektriksel artış, iyon derişimi farkı gibi maddeler sıralanmıştır. Aynı çalışmada farklı başlangıç derişimlerinin LCD üzerine etkisi de incelenmiş, düşük derişimlerin akım yoğunluğu üzerinde etkisinin az olduğu belirtilmiştir. Çalışmaya göre yüksek derişimli besleme çözeltilerinin kullanıldığı durumlarda ise LCD'nin hem akış hızına hem de derişime bağlı olduğu ortaya konulmuştur. LCD'nin seyreltik bölmedeki iyon derişiminin artması ile arttığını ve hatta elektrolit çözeltilisinin derişiminden de etkilendiğini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Lee et al. 2006).

EDI ile ağır metal giderimi yapılan bir çalışmada ise LCD değerinin %100'ü uygulandığında en hızlı ve yüksek seviyede giderim verimi elde edilmiştir. LCD'nin üzerinde bir akım uygulandığında ise suyun parçalanması ile oluşan H^+ ve OH^- miktarı çok yükselmiştir. Bu durum iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonunu sağladığı gibi iyon değiştirici membranlarda çökeltmeye de neden olmaktadır (Zhang et al. 2014).

LCD değerine göre hesaplanan akım yoğunluğu kullanıldığında diğer proseslerde olduğu gibi EDİR prosesinin de işletme maliyeti azalmaktadır. EDR ve EDİR prosesleri LCD altında çalıştırıldığında polaritenin ters çevrilmesi ile çökeltme olmadan yüksek sertlik giderim verimleri elde edilmiştir (Lee et al. 2013).

Yüzey sularından nitrat ve sertlik gideriminde EDI prosesinin kullanıldığı bir çalışmada prosese uygulanan akımın giderim verimi üzerine etkisine bakılmıştır. Proses sınırlayıcı akım yoğunluğunda çalıştırıldığında nitrat gideriminin en yüksek olduğu; uygulanan akım arttırıldığında veya azaltıldığında ise giderim veriminin azaldığı görülmüştür. LCD'nin aşılması ile oluşan H^+ ve OH^- iyonları rejenerasyon görevlerinin yanı sıra membran boyunca olan iyon değişimine katılarak nitrat giderim hızının düşmesine neden olurken, LCD'nin altında çalışıldığında ise itici kuvvetin yetersiz kalmış, seyreltik bölmeden konsantre bölmeye nitrat geçişi düşmüştür (Zhang and Chen 2016). Tüm bu yapılan çalışmalarda da elde edilen sonuçlara göre ED prosesi ve ED'nin modifiye edilmesi ile oluşan proseslerde LCD değerinin hesaplanması prosesin verimi ve maliyeti bakımından oldukça önemlidir.

1.7.2 Uygulanan Voltaj

Uygulanan voltaj değeri ED ve ED'nin modifiye edilmesi ile elde edilen proseslerde itici kuvvettir. Voltajdaki artış, membran boyunca olan iyon hareketini arttırmaktadır. Ancak artan voltaj değeri, membranların zarar görmesine de neden olabilir ve elektrotlarda meydana gelen elektroliz olayı ile birlikte yüksek güç gereksinimlerine neden olabilir (Nikbakht et al. 2007, Ravikumar et al. 2013). Aynı zamanda akım yoğunluğu arttıkça proses çalışma süresi de kısalmaktadır (Güvenç and Karabacakoğlu 2005). Literatür incelemelerine göre proseste uygulanan voltaj, LCD'ye göre belirlenmelidir (Buzzi et al. 2013).

Proseslerde sabit voltaj kullanımı sabit akım kullanımına tercih edilmektedir. Bunun sebebi ise düşük derişimlerdeki çözeltilerde sabit akım yöntemi ile yüksek voltaj değerlerine çıkılamamaktadır. Yapılan çalışmalara göre LCD değerine bağlı olarak belirlenen voltaj değerlerinde iyon transferi hızlı olurken daha düşük voltaj değerlerinde bu transfer yavaşlamaktadır (Gherasim et al. 2014). Ayrıca uygulanan voltaj değerlerinde iyonların hareketi için çalışma süresi de önemlidir (Nataraj et al. 2007a). Literatürden elde edilen bilgilere göre özellikle ED proseslerinde uygulanan voltaj değeri proses verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir (Nikbakht et al. 2007).

1.7.3 Akış Hızı

ED ve ED çalışma prensibini temel alan proseslerde hücre bölmelerindeki akış hızı önemli bir parametredir (Song et al. 2005). Akış hızındaki artışlar, hücre içindeki iyonların kalış süresini

azaltacağından iyon giderimini olumsuz etkilemektedir. Temas süresindeki artış, etkin membran temas alanını da arttırmaktadır. Ayrıca akış hızındaki düşüşler de prosesteki iyonların, seyreltik bölmeden konsantre bölmeye geçişini zorlaştıracaktır (Nikbakht et al. 2007). Buna ek olarak EDI ve EDIR proseslerinde ise uygun olmayan akış hızı değerlerinde yapılan çalışmalarda iyonlar, iyon değiştirici reçinelerle de yeterli temas süresi bulamazlar (Lee et al. 2012).

Elektromembran proseslerinde iyonlar elektrotlara doğru hareket ederken, iyon değiştirici membranlardaki transfer hızı çözeltilerdeki transfer hızlarından daha fazladır ve sonuç olarak seyreltik bölmeye bakan membran yüzeyindeki iyon derişimi azalırken konsantre bölmeye bakan kısımda ise artar. Uygun akış hızının kullanılması ile membran yüzeyindeki sınır tabakanın incilmesi, konsantrasyon polarizasyonunu azaltılabilir ve böylece iyon değiştirici membranlar boyunca olan iyon transferi hızlanır (Gherasim et al. 2014).

Yapılan bir çalışmada akış hızının artması ile konsantrasyon polarizasyonunun azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda akış hızındaki artışın, akım yoğunluğunun artışına da neden olduğu bilinmektedir. Ancak uygulanan voltaj değerinde iyon transferindeki artış, akım yoğunluğunun artışından daha fazla olabilir. Bu durumda akım verimi çok yavaş artar. Akış hızı daha da arttırıldığında akım yoğunluğundaki artış hızı iyon transferine oranla daha yüksek olur. Bu durumda da akım verimi düşer. Prosesin enerji gereksinimi de akış hızının artışı ile sabit voltajda akım yoğunluğunun artması sonucu artmaktadır. Bu nedenle akım veriminin ve iyon gideriminin yüksek, enerji gereksiniminin düşük değerlerde olduğu voltaj değerinin uygulanması proses verimi açısından oldukça önemlidir (Gherasim et al. 2014).

1.7.4 Metal Başlangıç Derişimi

Besleme çözeltilisinin derişimi, başlangıç iyon derişimini göstermekte ve proses verimliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Prosesteki iyon derişiminin yüksek olması hücredeki iyon derişimini arttıracak ve prosesin akımını yükseltecektir. Ancak çok yüksek derişimlerin de membran tıkanmalarına sebep olduğu ve proses verimini düşürdüğü bilinmektedir.

Başlangıç iyon derişiminin etkisinin belirlenmesi için ED ile yapılan bir çalışmada ağır metal giderimi için gerekli süre başlangıç metal derişiminin artması ile artış göstermiştir. Daha çok iyon transferi için daha çok süre gerekmiştir. Bununla birlikte başlangıç besleme derişimi

düştükçe seyreltik bölmedeki metal derişimi ED süresince yavaşça düştüştür. Giderim hızı ve akım yoğunluğu beslemedeki başlangıç metal derişimi arttıkça belirgin bir şekilde artmıştır. Besleme derişimindeki artış ile olan kütle transfer hızındaki ve akım yoğunluğundaki bu artış yüksek derişimlerde çözelti iletkenliğinin daha yüksek olması, çözeltinin elektriksel direncinin düşük olması ve bu durumun iyon hareketini arttırması ve sabit voltajda dahi akım yoğunluğunu arttırması ile açıklanmaktadır (Gherasim et al. 2014).

1.7.5 Elektrolit Türü ve Derişimi

Elektrolit çözeltiler suda çözündüklerinde iyonlarına ayrılan ve bu sayede çözeltideki elektrik akımını ileten çözeltilerdir. Arar et al. (2011), EDI ile Cu^{+2} gideriminde elektrolit çözelti derişiminin arttıkça Cu^{+2} iyonlarının katot bölmesine geçişinin arttığını belirtmişlerdir. Elektrolit çözeltisi olarak kullanılan H_2SO_4 miktarının artışı ile H^+ iyonlarının merkezi bölmeye geçişi artmış ve pH değerini düşürmüştür. Diğer bir yandan merkez bölmeden gelen çözeltinin elektriksel iletkenliği de artmıştır. Bu durum literatürde yapılan başka bir çalışma (Spoor et al. 2001) ile de desteklenmektedir. Ayrıca başka bir çalışmada da besleme derişiminde olduğu gibi elektrolit çözeltinin derişimindeki artışların proses akımında da artışa neden olduğunu, bunun nedeninin ise artan iyon miktarı sonucunda elektrik akımı transferinin yani iletkenliğin artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (Takahashi et al. 2005).

Feng et al. (2007) elektrolit çözeltilerin iyon transferinde çok önemli olduğunu yaptıkları Ni^{+2} giderimi yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Elektrolit çözeltisine az miktarda Na_2SO_4 eklediklerinde gidermek istedikleri ağır metal iyonunun, katyon değişim reçinelerinin bulunduğu bölmeden konsantr bölmeye geçişinin hızlandığını belirtmişlerdir. Deiyonize sudaki H^+ üretimi daha küçük olduğundan suya eklenen Na_2SO_4 reçine rejenerasyonu yerine elektrot reaksiyonlarını başlatıcı olarak görev almıştır.

Proses içinde kullanılan elektrolit türü ve derişimi proseste taşınan iyon hareketini proses pH'ını, ve prosesin rejenerasyonunu, reçine ve membranların ömrünü yakından ilgilendirmektedir. Bu nedenle giderim verimi ve akım veriminin yüksek, enerji gereksiniminin ise düşük olması istenilen her proses için tüm diğer açıklanan parametreler gibi elektrolit türü ve derişiminde de optimum değerler bulunarak uygulanmalıdır.

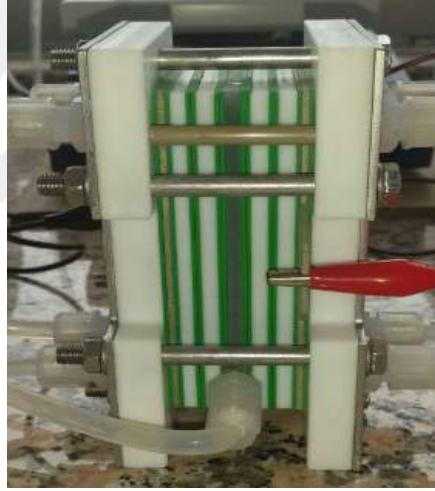


BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOD

2.1 ELEKTRODİYALİZ HÜCRESİ

Yapılan bu çalışmada kullanılan elektrodializ hücre Electrocell A/S firmasından temin edilmiş olup modeli Microflowcell'dir. Beş bölmeli olan hücrede üç giriş ve üç çıkış olmak üzere toplamda altı adet su kanalı bulunmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Beş bölmeli ED hücresi

Elektrodializ hücresinin teknik özellikleri ise Çizelge 2.1'de verilmiştir.

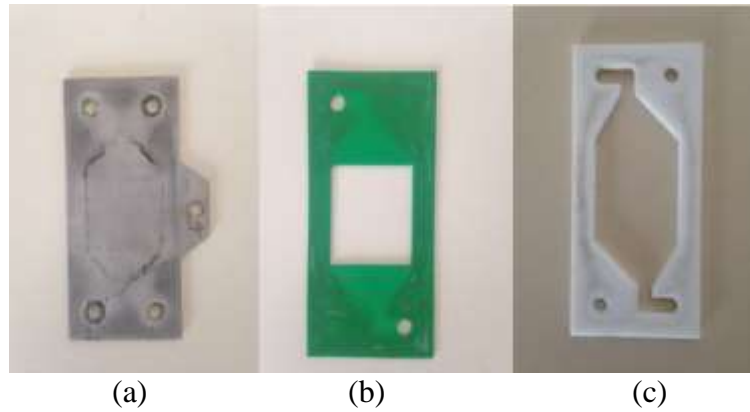
Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan ED hücresinin teknik özellikleri ve değerleri

Özellikler	Değerler
Öngörülen en düşük elektrot alanı (m ²)	0,001
Maksimum akım yoğunluğu (kA/m ²)	4
Elektrot boşluk aralığı (mm)	0,7-8
Standart elektrot boşluğu (mm)	4
Yükseklik (mm)	120
Genişlik (mm)	70
Uzunluk (mm)	>33
Çerçeve malzemesi	PTFE
Conta malzemesi	EPDM, FPM (Viton)
Uç plaka malzemesi	Paslanmaz çelik
Elektrot malzemesi	Platinyum kaplı titanyum

En basit hali ile ED prosesi olarak kullanılan hücre, polaritenin ters çevrilmesi ile EDR, reçine eklenmesi ile EDI ve reçine kullanılan proseste polaritenin ters çevrilmesi ile de EDİR hücresi olarak kullanılmıştır.

2.1.1 Elektrot, Çerçeve ve Contalar

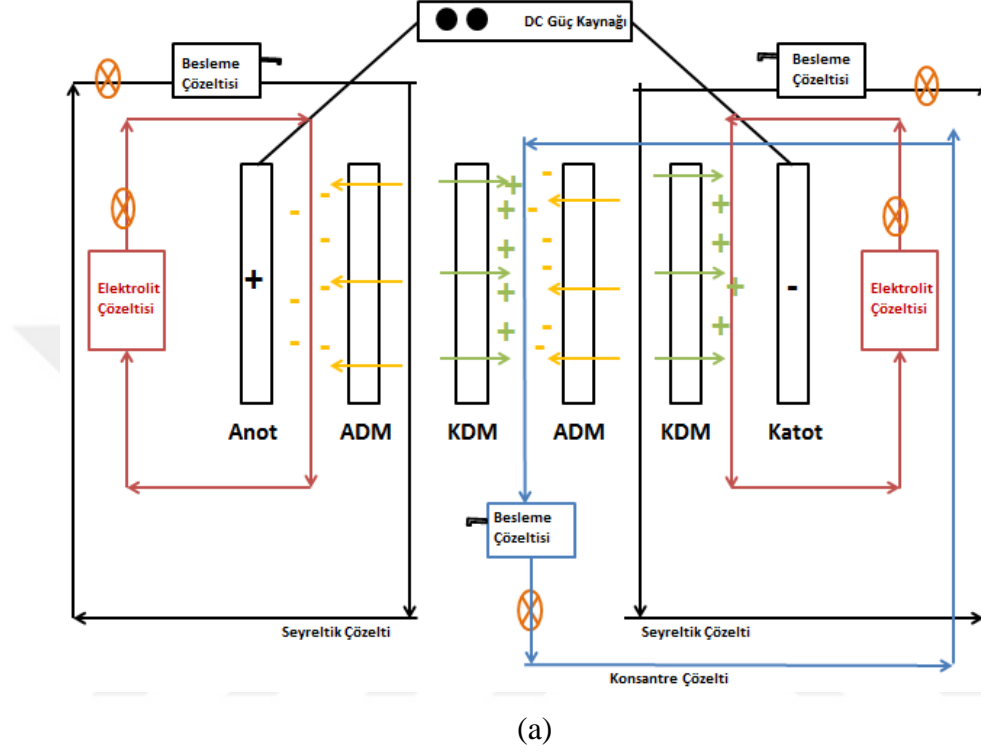
Hücrede iki adet platinyum kaplı titanyum elektrot olup, verilen elektrik akımının yüküne göre anot ve katot olarak hücrenin en son kısımlarına monte edilmiştir. Elektrotların aktif alanı 10cm²'dir. Sistemde herhangi bir su kaçağı olmaması için contalar kullanılarak sisteme bağlanmıştır. Contalar ayrıca elektrot ve çerçevelerin temasını da engellemektedir ve sıvı giriş çıkış kanallarına sahiptir. Hücrenin içini 4 mm kalınlığında bölmelere ayıran çerçeveler bulunmaktadır. Çerçeveler politetrafloroetilen malzemeden yapılmış olup, su giriş çıkışını sağlayan kanalları bulunmaktadır (Şekil 2.2).



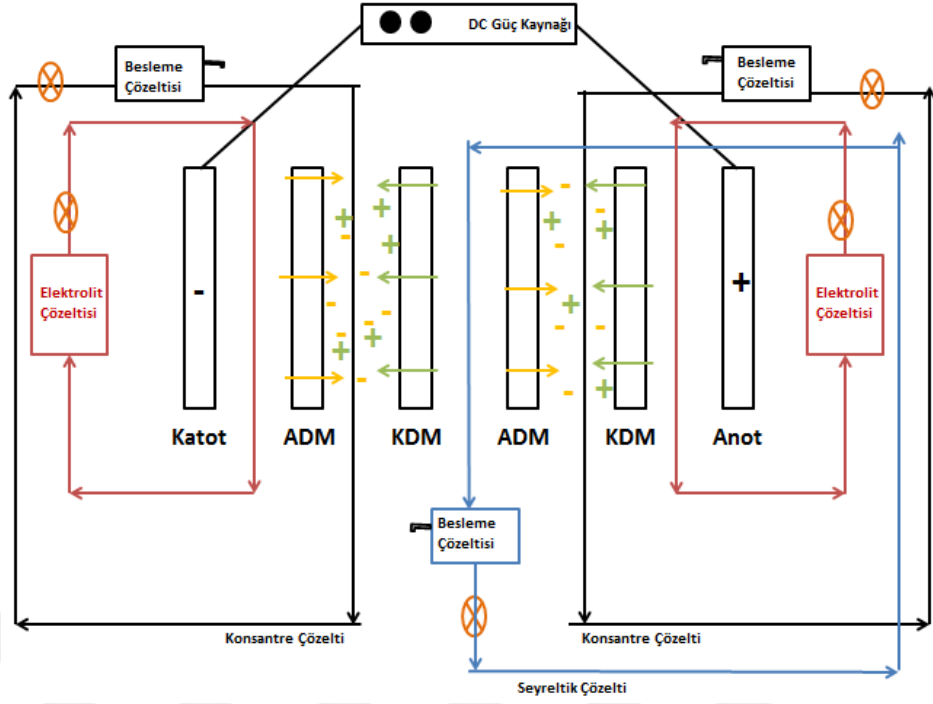
Şekil 2.2 (a) Elektrot, (b) Conta, (c) Çerçeve

2.2 ANYON VE KATYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI VE ÖN İŞLEMLER

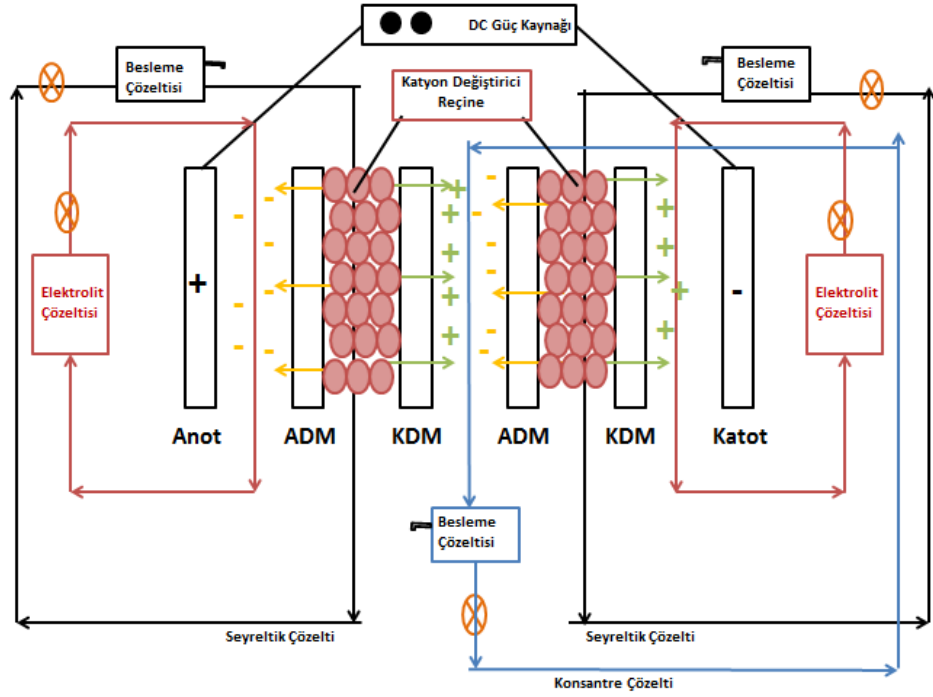
ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde anyon ve katyon değiştirici membranlar kullanılmış ve hücre içine sıralı olarak dizilmiştir. Bu dizilim Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 a) ED prosesi proses dizaynı b) EDR prosesi proses dizaynı c) EDI prosesi proses dizaynı d) EDIR prosesi proses dizaynı (ACM: Anyon değiştirici membran KCM: Katyon değiştirici membran)

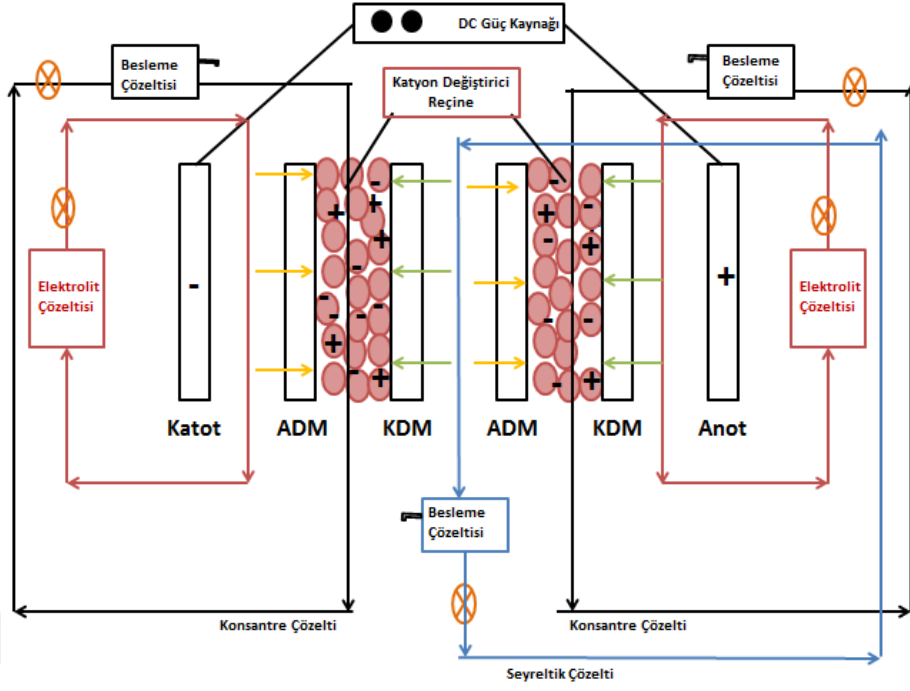


(b)



(c)

Şekil 2.3 (devam ediyor)



(d)

Şekil 2.3 (devam ediyor)

Proseste anyon değiştirici membran olarak Neosepta ACM, katyon değiştirici membran olarak Nafion 117 kullanılmıştır. Beş bölmeli hücrede iki adet anyon ve iki adet katyon değiştirici membran kullanılmıştır. Anyon ve katyon değiştirici membranlara ait bazı özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Çalışmada kullanılan anyon ve katyon değiştirici membranların teknik özellikleri

	Katyon Değiştirici Membran	Anyon Değiştirici Membran
Elektriksel Direnç ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	3,0	2,6
Kalınlık (mm)	0,17	0,18
Değişim kapasitesi (meq/g kuru membran)	1,8	1,5
Su içeriği	0,25	0,28
Tavsiye edilen çalışma pH’ı aralığı	0-10	0-8
Tavsiye edilen çalışma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	≤ 40	≤ 40

Membranların Ön İşlemlerden Geçirilmesi

İyon değişim membranları özel sıvıları içinde tek tek paketlenmiş olarak temin edilmiştir. Membranların aktivasyonunu arttırmak amacı ile kullanılmadan önce 1M NaCl çözeltisinde bekletilmiş ve sonrasında saf su ile durulanmıştır. Bu işlem deneysel çalışmadaki her parametre değişiminde tekrarlanmıştır. Her gün tamamlanan 5 saatlik çalışma sonrasında ise sisteme verilen elektriksel akım ters çevrilerek sistem 15 dk çalıştırılmış ve sonrasında tüm rezervuarlara saf su konularak tekrar 15 dk çalıştırılıp, membranların ve sistemin günlük temizliği sağlanmıştır (Feng et al. 2008, Montalvo et al. 2009, Zhang and Chen 2016). Bu tip ön işlemler yapılmadan çalıştırılan sistemde de analizler yapılmış ve ön işlem sonrasında sistemin daha iyi giderim verimine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca ön işlemler sayesinde membranların uzun ömürlü olması da sağlanmıştır.

2.3 İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER VE ÖN İŞLEMLER

Yapılan EDI ve EDİR çalışmalarında Lewatit ® MonoPlus S100 ticari ismine sahip katyonik reçine kullanılmıştır. Elektrodializ hücresinde seyreltik bölmelere katyon değiştirici reçine eklenmiş ve sistem elektrodeiyonizasyon hücresi olarak kullanılmıştır. ED hücresinin seyreltik bölmesine 2,5 gr iyon değiştirici reçine konulmuştur (Şekil 2.4). Kullanılacak olan reçineler hücreye eklenmeden önce aktif hale getirmek için 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat boyunca bekletilmiştir. Sonrasında ultra saf sudan iki kez geçirilerek durulanmış ve 60°C’de kurutulmuştur (Feng et al. 2008, Spoor et al. 2001, Xing et al. 2009, Zhang and Chen 2016). Böylece reçine iyon değiştirici uçlarının aktivasyonu sağlanmıştır. Sonrasında yarım saat boyunca saf suda bekletilmiş ve sistemin içine yerleştirilmiştir.



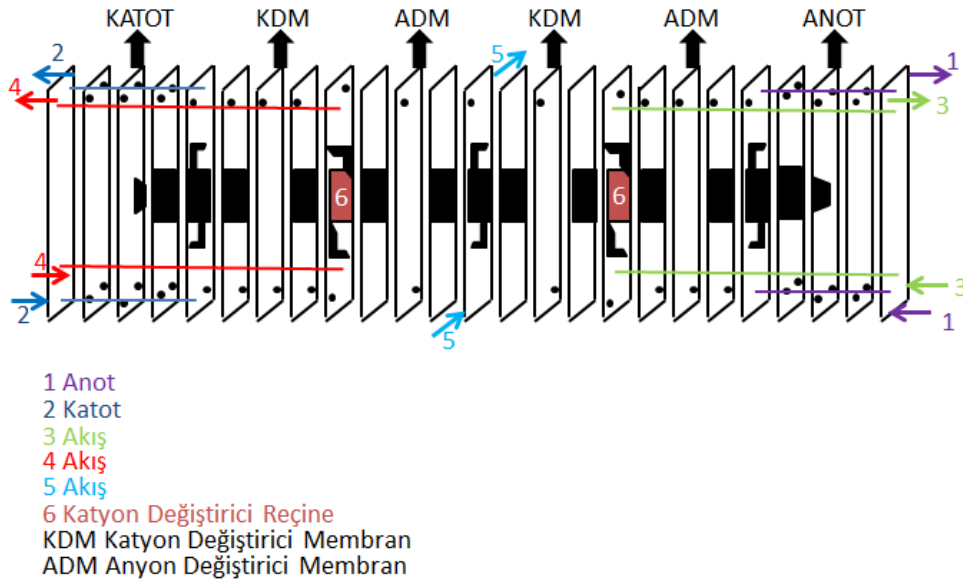
Şekil 2.4 Reçinenin çerçeveye yerleştirilmesi

Kuvvetli asidik özellikte olan katyonik reçineye ait bazı teknik özellikler Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Çalışmada kullanılan iyon değiştirici reçinenin teknik özellikleri

Taşınan iyonik form	Na ⁺
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
Matriks	Çapraz bağlı polistren
Yapı	Jel yapılı boncuk
Görünüm	Yarı saydam kahverengi
Düzgünlük katsayısı	Maksimum 1,1
Boncuk boyutu	0,6 mm (±0,05)
Su alma kapasitesi	% wt 42-48
Toplam kapasite	2,0 min.eq/L
Hacim değişimi Na ⁺ →H ⁺	%.maks.hacim 8
Çalışma pH'ı	0-14
Depolama maks. yıl	2
Depolama sıcaklığı	-20 - 40°C
İşletme sıcaklığı maksimum	120 °C

EDI ve EDIR proseslerinde katyonik reçineler seyreltik bölmenin çerçevesi içine bir tabaka şeklinde yerleştirilir. Katyon değiştirici reçinelerin sisteme eklenmiş hali Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 EDI ve EDIR Prosesi

2.4 KULLANILAN ÇÖZELTİLER

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar aşağıda sıralanmıştır;

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Merck)
- K_2SO_4 (Merck)
- Na_2SO_4 (Merck)
- H_2SO_4 (Merck)
- NaCl (Merck)

2.5 DENEY DÜZENEGİ VE DENEYLERİN YAPILIŞI

Deneylerde öncelikle kullanılacak prosese uygun olarak hücre hazırlanmıştır. ED deneylerinde hücre herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılmıştır.

EDR deneylerinde periyodik olarak yarım saatte bir elektrot kutuplarına 1dk. boyunca ters akım verilmiştir.

EDI deneylerinde seyreltik bölmelere katyon değiştirici reçine yerleştirilerek doğru akımda çalıştırılmıştır.

EDIR deneylerinde EDI gibi hazırlanmış olan hücreye yine periyodik olarak 30 dk aralıklarla 1 dk ters akım verilmiştir.

Tüm prosesler için deneylerde besleme çözeltisi olarak $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 'den hazırlanan Cu^{+2} çözeltisi kullanılmıştır.

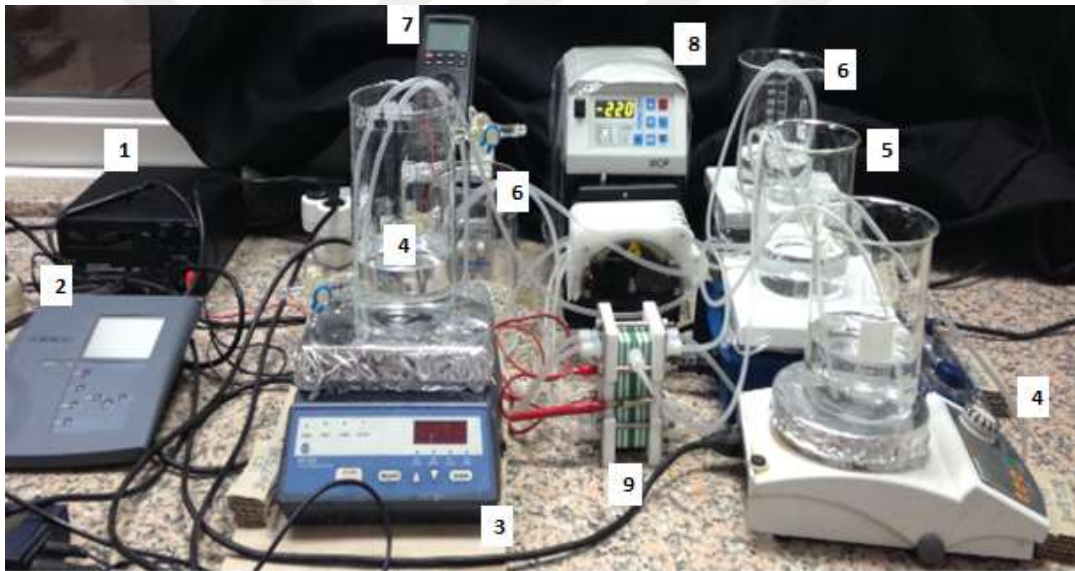
Elektrolit çözeltisi olarak 0,3 M K_2SO_4 kullanılmıştır.

Çözelti hacimleri 250 mL olacak şekilde hazırlanmış, rezervuarlara konularak homojenliği sağlamak için manyetik karıştırıcı (Daihan MSH20A) ile deney süresince karıştırılmıştır. Çözeltiler 8 kanallı başlığa sahip olan bir peristaltik pompa (Ismatec MCP) ile uygun hücre bölmelerinden sirkülasyonu sağlanmıştır. ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinin karşılaştırılabilmesi için kullanılan işletme parametreleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerine uygulanan işletme parametreleri

Uygulanan Voltaj (V)	Cu ⁺² Derişimi (mg/L)	Akış Hızı (mL/dk)	Elektrolit Derişimi (M)	Elektrolit Türü
22,5	100	60	0,05	K ₂ SO ₄
25,5	125	80	0,1	Na ₂ SO ₄
30	175	100	0,3	
	225	130		
	300	160		
		200		

Anyon değiştirici membran olarak Neosepta ACM (Astom Co.), katyon değiştirici membran olarak Nafion 114 (DuPont) uygun boyutlarda prosese yerleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Deney düzeneği (1-DC Güç Kaynağı, 2-İletkenlik ler, 3-Karıştırcı, 4-Seyreltik su toplama rezervuarı, 5-Konsantre su toplama rezervuarı, 6-Elektrolit zelti rezervuarı, 7-Multimetre, 8-Peristaltik pompa, 9-ED hücresi)

Hücrenin elektrot, ereve, membran ve contaları herhangi bir sızma olmayacak Şekilde hücreye yerleştirilerek birleştirilmiştir. zelti giriş çıkış bağlantıları yapıldıktan sonra sistem uygun akım verilerek çalıştırılmıştır. Akım, doğru akım güç kaynağı (Technic TXN 205D) ile sağlanmıştır. Sistem çalıştırılmadan besleme zeltisinden 1mL örnek alınmıştır. Sistem çalıştırıldıktan sonra periyodik olarak (15., 30., 45., 60., 75., 90., 120., 150., 180., 210., 240., 270. ve 300.dk) besleme (seyreltik) zeltisinden 1 ml örnekler alınmıştır. Prosesteki akım değişimi multimetre (Protek RXN 506) ile belirlenmiştir, iletkenlik (WTW Cond-720) lm

yapılmıştır ve besleme çözeltilerinde yine aynı periyotlarda pH metre (WTW 340i) ile pH ölçümü yapılmıştır.

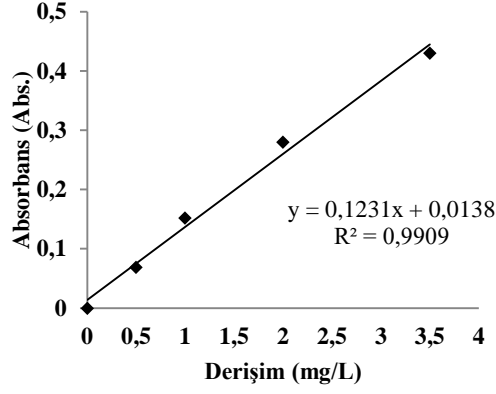
2.6 ANALİZ YÖNTEMİ

Cu⁺² analizlerinde Thermo Scientific AAS ICE 3300 model atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Çalışmalarda kullanılan AAS cihazı

Analiz için gerekli standart çözeltiler AAS cihazı ile birlikte temin edilen ve 1000µg/mL konsantrasyonundaki, Cu(NO₃)₂.H₂O ile hazırlanmıştır. Cihazın analizde kullanılacak standart çözeltiler için belirtilen konsantrasyon aralığına göre 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L ve 3,5 mg/L olmak üzere 4 adet standart çözelti hazırlanmış ve bu konsantrasyonlar hazırlanırken saf su değil %5'lik HNO₃ kullanılmıştır. Analizi yapılacak tüm çözeltilerdeki cihazın kullanma kılavuzunda belirtildiği gibi %5'lik HNO₃ ile 10+10 olmak üzere 100 kat seyreltilmiştir. Her analiz öncesinde cihazın kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Bakır analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Analizlerin yapıldığı atomik absorpsiyon cihazı herbir numuneden üç tekrarlı ölçüm yapmaktadır ve ortalamasını alarak son değeri vermektedir.

2.7 PERFORMANS DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

İşletme parametrelerinin ED, EDR, EDI ve EDİR prosesleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacı ile aşağıdaki performans göstergelerinden faydalanılmaktadır;

Proseslerin metal giderimindeki verimi %SP: Başlangıçtaki metal derişimi (C_0) ve çalışma süresi sonundaki seyreltik bölmedeki metal derişimlerinin (C_i) farkı, ayırma verimini ifade eder (Ali et al. 2014, Kabay et al. 2016, Marder et al. 2004);

$$\% SP = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Akım Verimi %CE: Δt (s) Zaman aralığında seyreltik bölmeden, konsantre bölmeye taşınan iyon miktarının (Δn , mol), aynı zaman aralığında prosesten geçen elektrik yüküne (Q, coulomb) oranıdır. Diğer bir ifade ile akım verimi Δt zaman aralığında bir mol iyonun taşınması için kullanılan akımın (I, A) belirlenmesidir. Akım veriminin yüksek olması prosese verilen akımın (I) proseste kaybolmadığını, başka iyonlar ile taşınmadığını veya suyun hidrolizi için harcanmadığını gösterir (Ali et al. 2014, Marder et al. 2004);

$$\% CE = \frac{z F \Delta n}{N I \Delta t} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada; F , faraday sabiti (96485 A.sn/mol), z , iyonun değerliğidir. N , hücre sayısını ifade eder.

Enerji ihtiyacı (EC): Çözeltinin birim hacmindeki iyonların giderilmesi için gerekli enerji tüketimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir (Abou-Shady et al. 2012, Jablonska and Siedlecka 2015);

$$EC = \frac{E \int_0^t I dt}{\Delta n} \text{ (watt.sa/mol) veya;} \quad (2.3)$$

$$EC = \frac{E \int_0^t I dt}{V} \text{ (watt.sa/m}^3\text{)} \quad (2.4)$$

E = Uygulanan potansiyel (V)

I = Uygulanan akım (A)

t = Zaman (saat)

Δn = Giderilen madde miktarı (mol)

V = Hacim (m³)

BÖLÜM 3

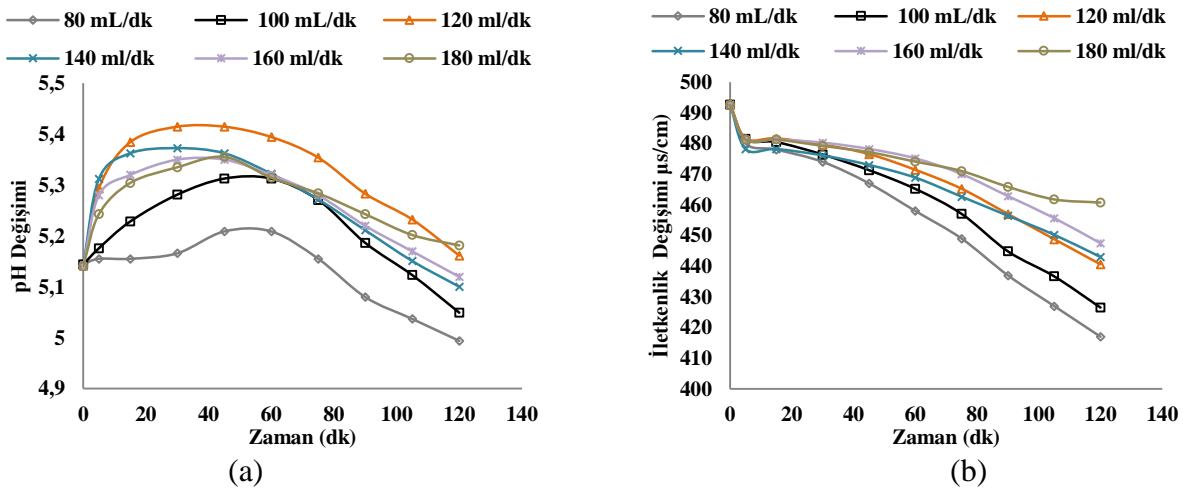
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 ED, EDR, EDI VE EDİR PROSESLERİNDE İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİLERİNİN BAKIR GİDERİMİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ

DeneySEL çalışmalar ED sistemi ile başlatılmıştır ve belirlenen optimum koşullar diğer proseslere de uygulanmıştır. Çalışılan parametrelere ait elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

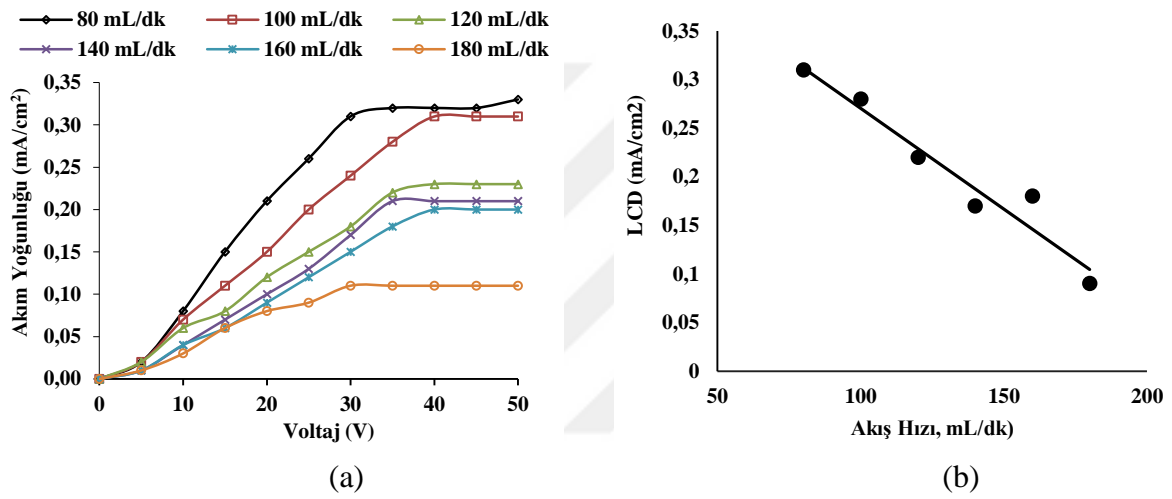
3.1.1 LCD Belirlenmesi

Sınırlayıcı akım yoğunluğunun belirlenmesi için hem farklı derişimlerde, hem de farklı akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle farklı akış hızlarında (80, 100, 120, 140, 160, 180 mL/dk) zamanla arttırılan voltaja karşı akım yoğunluğundaki değişimin değerleri elde edilerek çalışma süresince değişen pH, iletkenlik ve son olarak da akım yoğunluğu-voltaj (LCD) grafikleri çizilmiştir (Şekil 3.1 ve , Şekil 3.2).



Şekil 3.1 Sınırlayıcı akım yoğunluğunun belirlenmesi için yapılan farklı akış hızı çalışmalarında zamanla (a) pH, (b) iletkenlik değişimi

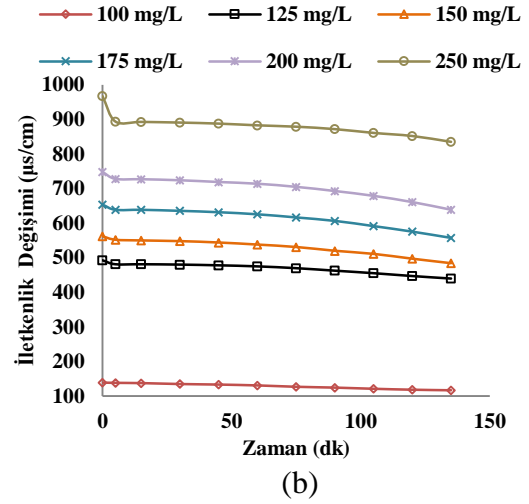
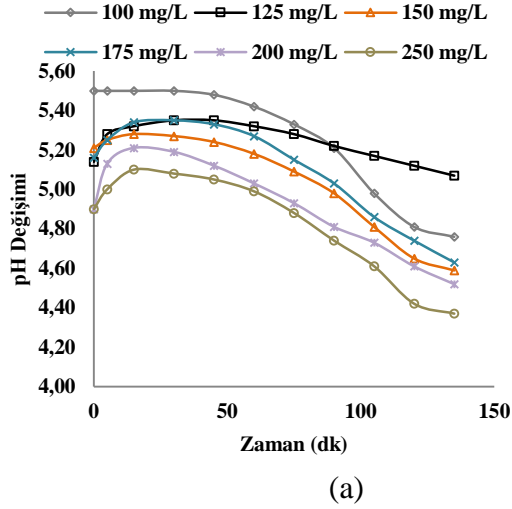
Şekil 3.1'den görüldüğü üzere akış hızı değiştirilerek yapılan LCD deneylerinde pH değeri artan voltaj ile önce artmış sonrasında ise azalma göstermiştir. İletkenlik değerleri ise artan voltajla azalmaktadır. Ayrıca pH değerleri tüm akış hızlarında birbirine çok yakın değerlere ulaşmıştır. Proses içinde pH değerlerindeki değişimin çok fazla olmaması sistemdeki iletkenliğin sadece besleme çözeltisindeki iyonlardan kaynaklandığını ve hücre içindeki suyun, iyonlarına henüz ayrılmadığını göstermektedir. Voltaj arttıkça iyon giderimi arttığından özellikle seyreltik bölmedeki iletkenliğin düşmesi beklenen bir durumdur (Mohammadi et al. 2004). Farklı akış hızlarında yapılan deneylerle elde edilen LCD değerleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Farklı akış hızlarında çalıştırılan ED prosesinde a) akım yoğunluğu ve uygulanan voltaj grafiği, b) sınırlayıcı akım yoğunluğunun (LCD) akış hızı ile değişimi

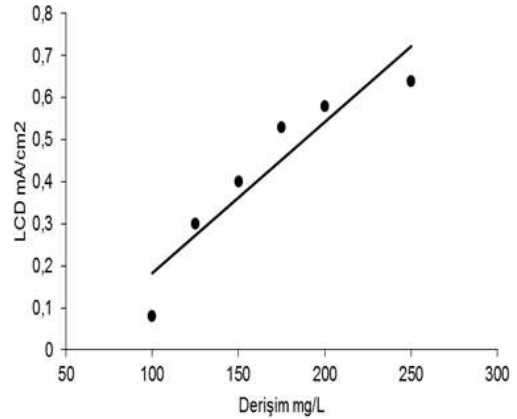
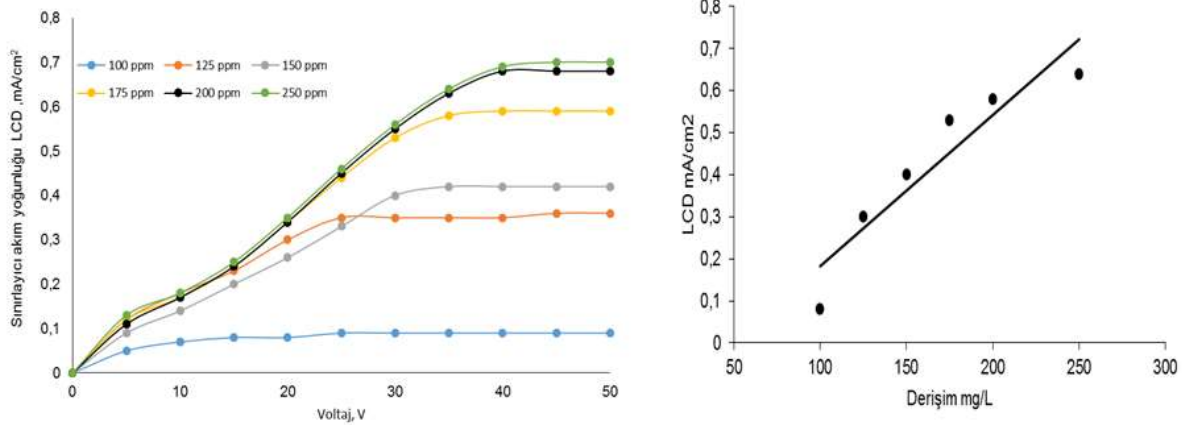
Elde edilen sonuçlara göre ED prosesinde akış hızı arttıkça LCD değeri azalmaktadır. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun azalması çalışılan ED prosesindeki uygulanan akımın geçiş direncinin arttığını göstermektedir. 80 mL/dk akış hızında elde edilen sınırlayıcı akım yoğunluğu diğer akış hızlarında elde edilen sınırlayıcı akım yoğunluğu değerlerine göre en yüksek LCD değerinin belirlendiği akış hızıdır. Belirlenen bu akış hızına göre prosesin LCD değeri 0,31 mA/cm², uygulanan voltaj üst değeri ise 30 V olarak belirlenmiştir.

LCD değerinin belirlenmesinde gerekli diğer bir parametre de besleme çözeltisinin derişimidir. Farklı başlangıç Cu⁺² derişimlerinde (100, 125, 150, 175, 200, 250 mg/L Cu⁺²) akım yoğunluğu-voltaj değerleri elde edilerek zamanla pH ve iletkenlik değişimi grafikleri çizilmiştir (Şekil 3.3). Deney koşulları akışı hızının değiştirildiği deneylerle aynıdır. Akış hızı 80 mL/dk olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 3.3 Sınırlayıcı akım yoğunluğunun belirlenmesi için yapılan farklı başlangıç derişimi çalışmalarında zamanla (a) pH, (b) iletkenlik değişimi

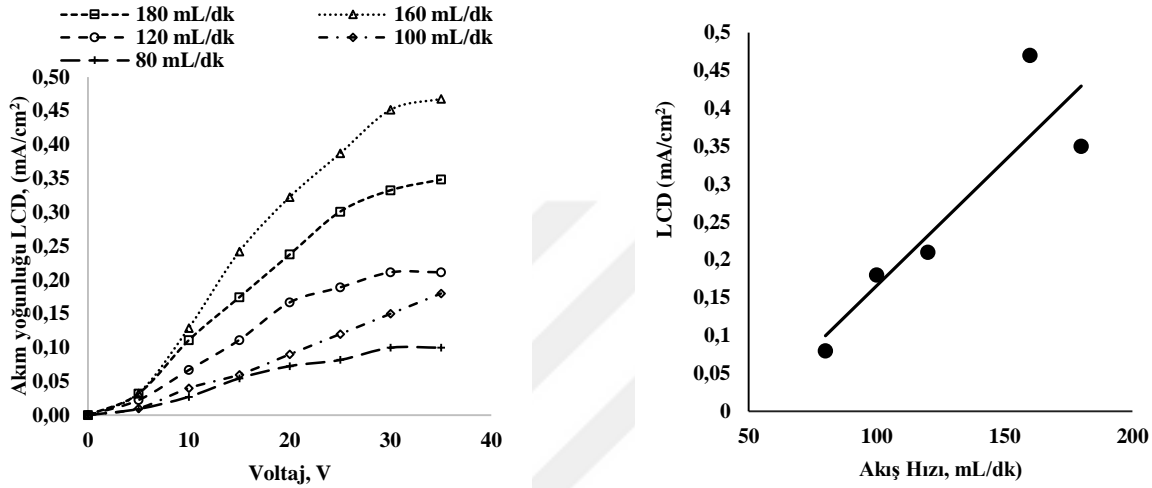
Farklı başlangıç derişimleri ile yapılan LCD çalışmalarında pH değerinde büyük bir değişiklik görülmemekle birlikte, yavaş bir şekilde azalmaktadır. pH değişimindeki azalma çok fazla olmadığından prosteki akımın sadece metal iyonları gideriminde kullanıldığı söylenilebilir. Ayrıca iletkenlik değeri de zamanla azalan iyon derişimi nedeni ile tüm derişimler için azalma göstermiştir. Farklı Cu^{+2} derişimleri ile yapılan deneylerde elde edilen LCD değerleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Farklı derişimlerde besleme çözeltileri kullanılan ED prosesinde a) sınırlayıcı akım yoğunluğu- voltaj grafiği b) sınırlayıcı akım yoğunluğunun (LCD) derişimle değişimi

ED prosesinde besleme çözeltileri derişiminin artırılması ile LCD değeri de artmıştır. 125, 150, ve 175 mg/L derişimler için çalışma aralığında LCD değerleri sıra ile 0,35, 0,4 ve 0,53 mA/cm^2 olarak elde edilmiştir. Daha yüksek derişimlerde ohmik bölgenin devam ettiği görülmektedir. Çalışılan ED prosesinde çoğu derişim için sınırlayıcı akım yoğunluğuna karşı

gelen voltaj ise yaklaşık 30 V kadardır. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun altında çalışmak ED prosesinde enerji tüketimini ve konsantrasyon polarizasyon problemlerini minimize etmek için önemli ve gereklidir (Ali et al. 2014). Ayrıca, ED proseslerinde en iyi akım veriminin LCD değerine yakın akım değerlerinde elde edilmesi de mümkündür (Lee 2011, Meng et al. 2005). LCD değerinin bulunması amacı ile ED prosesinin yanı sıra EDR prosesinin de farklı akış hızlarında akım yoğunluğu- voltaj arasındaki değişim Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Farklı akış hızlarında kullanılan EDR prosesinde a) sınırlayıcı akım yoğunluğu- voltaj grafiği b) sınırlayıcı akım yoğunluğunun (LCD) derişimle değişimi

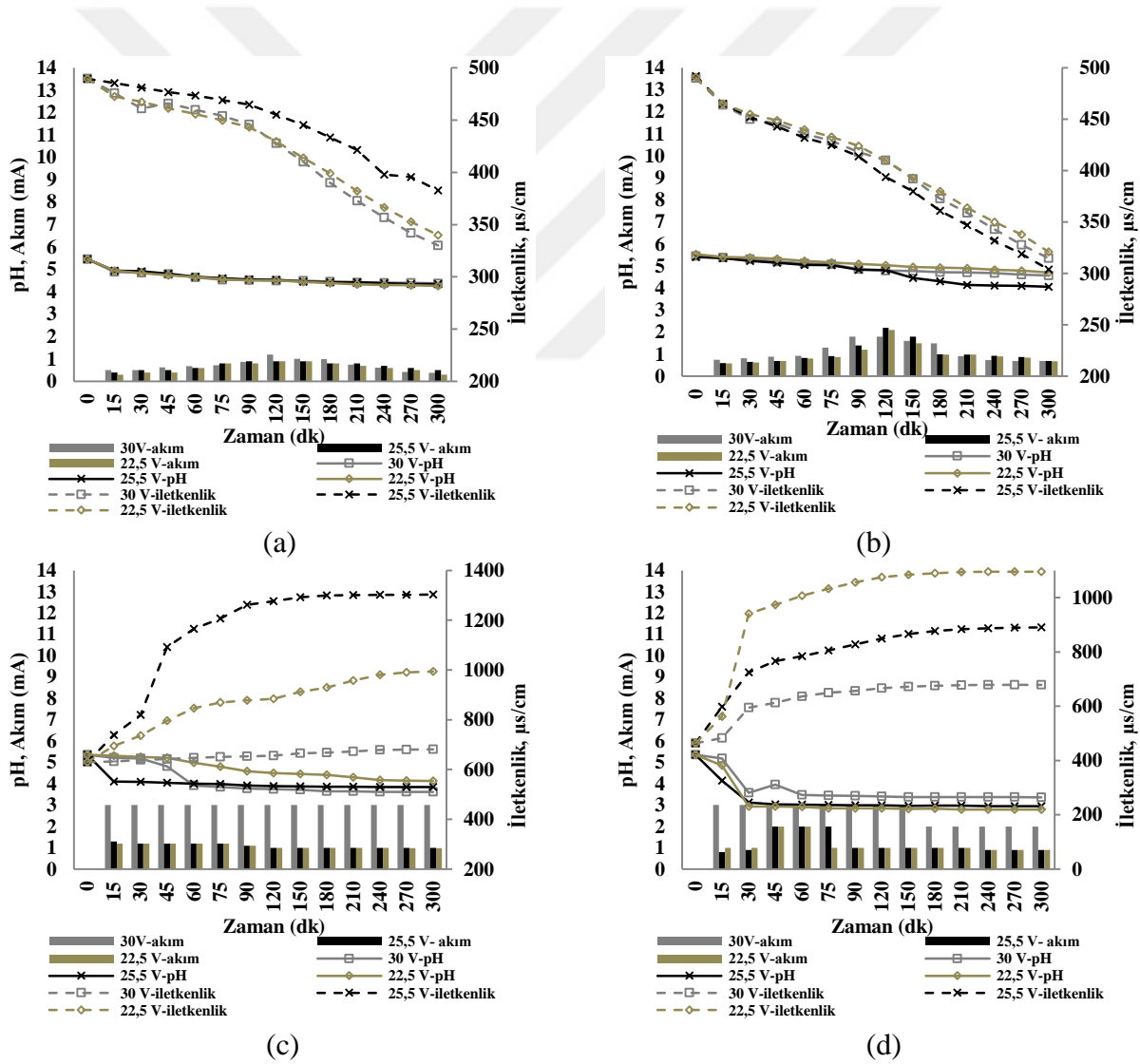
EDR prosesinde akış hızı arttıkça LCD değeri de artmaktadır. ED prosesinde en yüksek LCD değerindeki akış hızı olan 80 mL/dk, EDR prosesinde ise en düşük LCD değerini (0,10 mA/cm²) vermiştir. Bu değere denk gelen voltaj değeri ise yine 30V'tur. Yapılan çalışmalar incelendiğinde uygulanan voltaj arttıkça konsantrasyon polarizasyonu ile birlikte seyreltik hücrenin elektriksel direnci de artmaktadır. Enerji gereksinimi açısından da bakıldığında uygulanan voltaj olabildiğince düşük olmalıdır (Lu et al. 2014).

LCD değeri özellikle proseslerde kullanılan akış hızına göre de değişim göstermektedir. Yapılan bazı çalışmalarda LCD'nin elektrolit çözelti derişiminden dahi etkilendiğini, bu derişim arttıkça LCD'nin de arttığını belirtmişlerdir (Zhang et al. 2014). LCD değerinin üzerinde veya yakınında, suyun disasyonu ile akım veriminin düşmesi, metal hidroksitin çökmesi ile membranın tıkanması gibi önemli işletim problemleri ortaya çıkabilir. Prosesin yukarıda sayılan olumsuzluklardan etkilenmemesi için ED prosesinde sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşılan voltaj değeri 30 V olarak belirlenmiştir.

3.1.2 Uygulanan Voltajın Etkisi

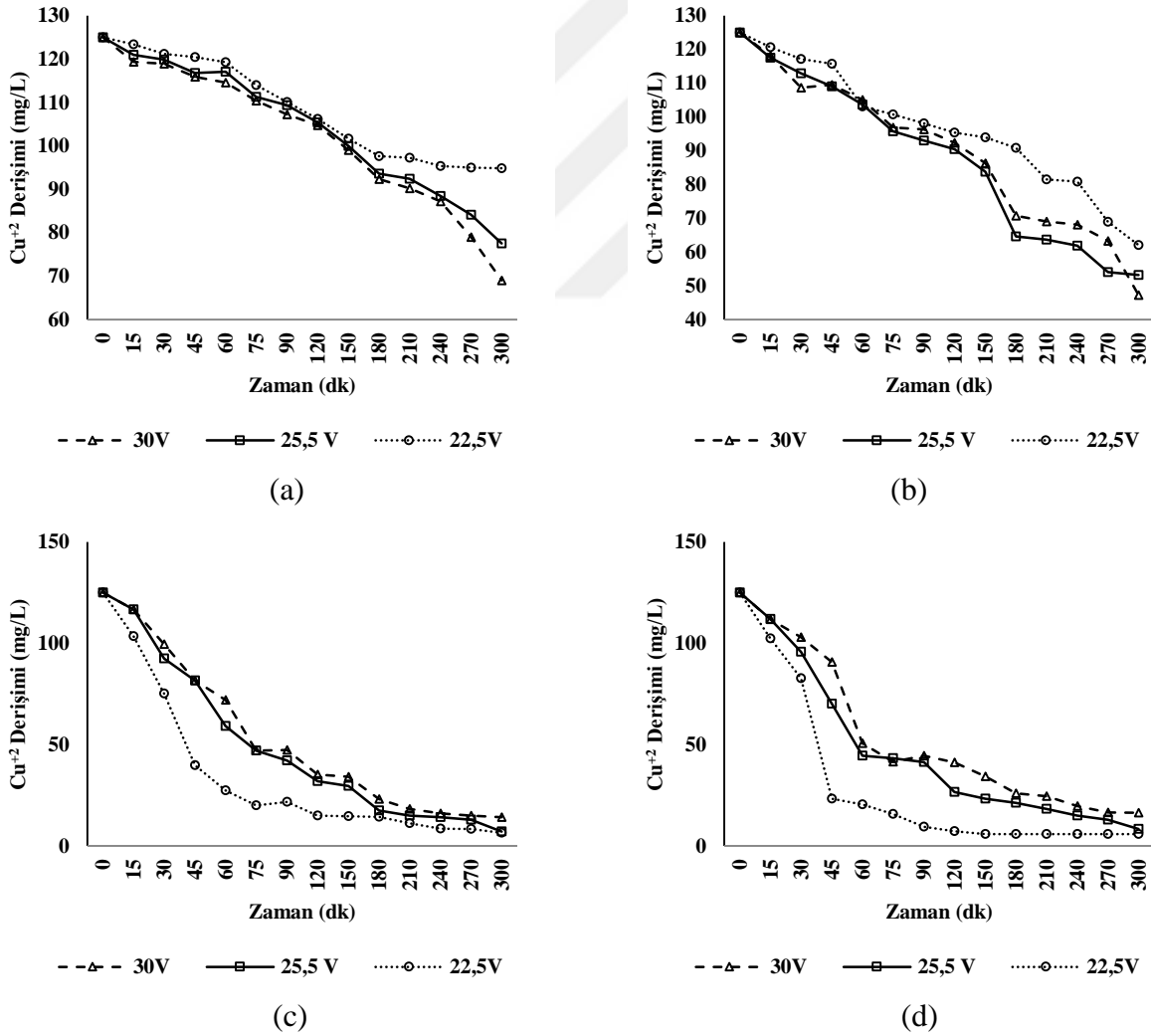
Literatürdeki bilgiler ED proseslerinde uygulanan voltajın LCD değerinin yaklaşık % 80- %100'ü aralığında olmasının güvenli ve verimli işletim şartları oluşturacağını belirtmektedir (Lee 2011). Bu nedenle prosese uygulanan voltajın, LCD değeri olarak belirlenen 30V'un %100, %85 ve %75'i olmasına karar verilmiştir.

Prosesse uygulanacak olan voltajın belirlenmesi amacı ile LCD değerinin yukarıda belirtilen oranları alınarak, ED, EDR, EDI ve EDİR prosesleri sırası ile 22,5 V, 25,5 V ve 30 V potansiyellerinde çalıştırılmıştır. Proseslerden elde edilen verilere göre akım, pH ve iletkenlik değişimini gösteren grafik Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 Uygulanan voltajın değişimi ile proseslerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

ED prosesinde her üç voltaj değeri için pH değeri zamanla çok fazla bir değişim göstermemektedir. Uygulanan voltaj 22,5 V değerinde iken zamanla oldukça yavaş azalan iletkenlik değeri ise 25,5 V ve 30 V değerlerinde daha hızlı bir azalma göstermiştir. Akım değerine bakıldığında 25,5 V ve 30 V değerlerinde akımın daha yüksek olması da hücre içindeki iyon hareketliliğinin bu voltaj değerlerinde artış gösterdiğini ve hücre içindeki iletkenliği arttırdığını doğrulamaktadır. EDR prosesinde elde edilen akım değerleri özellikle 120. dakikaya kadar artış göstermiş sonrasında ise yavaş bir şekilde azalmaya geçmiştir. EDI ve EDIR proseslerinde ise iletkenlik değeri zamanla artış göstermekte ve bu durum özellikle yüksek voltajdaki akım değerlerini de arttırmaktadır. Bu iki proses için iyon değiştirici reçinelerin proses iletkenliğini arttırdığı düşünülmektedir. Çalışılan proseslerde proses içindeki Cu^{+2} iyonunun zamana bağlı olarak değişimi ise Şekil 3.7’de verilmiştir.

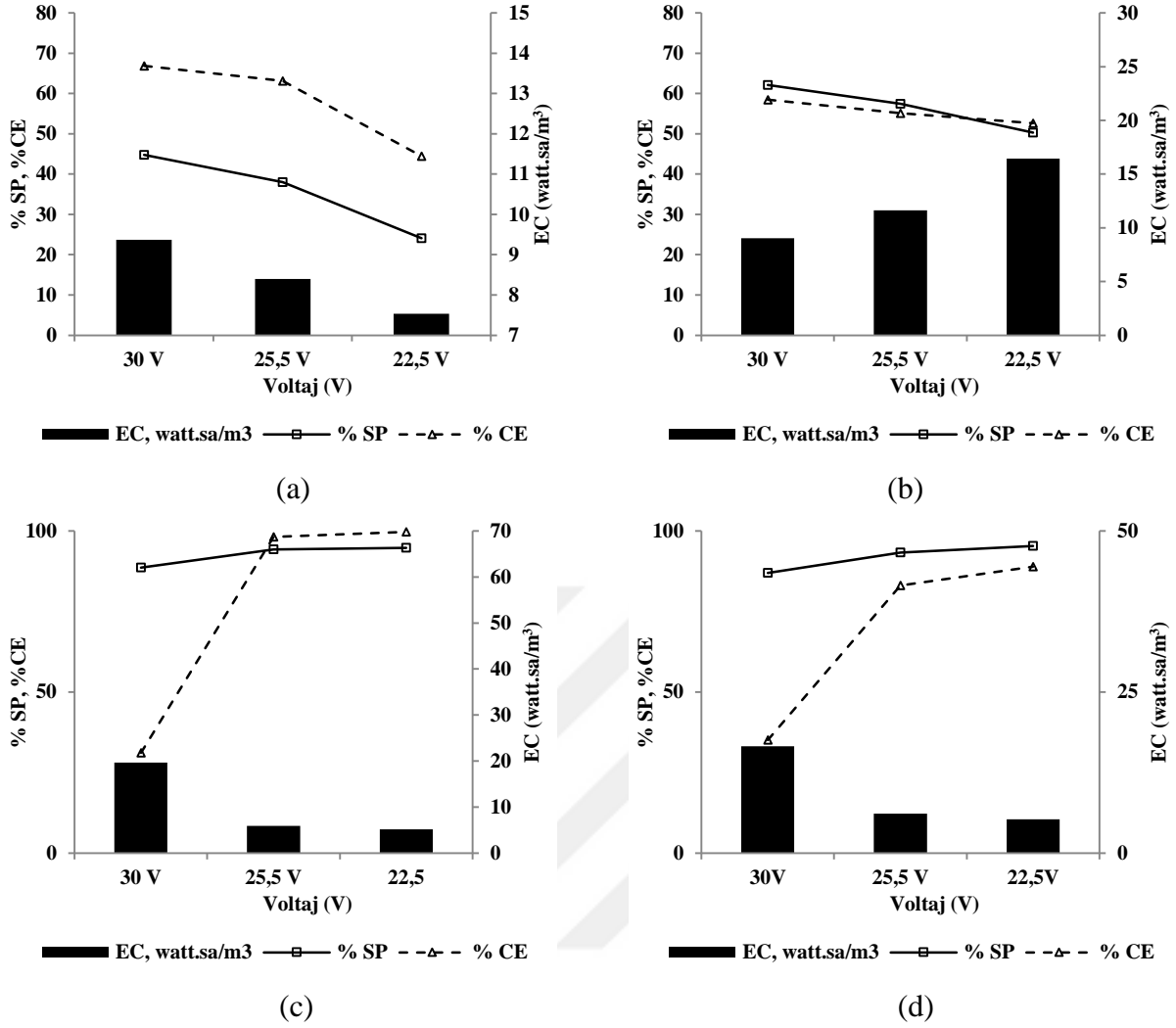


Şekil 3.7 Uygulanan voltajlara göre zamana bağlı Cu^{+2} değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDIR prosesi

ED prosesinde başlangıç derişimindeki en fazla azalma 30 V değerinde (69,05 mg/L) görölmüştür. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun denk geldiği voltaj değeri olduğundan da ED prosesi için optimum çalışma voltajı 30 V olarak belirlenmiştir. EDR prosesinde 25,5 ve 30 V değerlerinde elde edilen Cu^{+2} derişimleri birbirine çok yakındır (53,21 mg/L ve 47,30 mg/L). EDR prosesinde 22,5 V değerinde ise başlangıç derişimindeki azalma daha yavaş olup Cu^{+2} derişimi 300 dk sonunda 100 mg/L'den 62,08 mg/L'ye düşmüştür. EDI ve EDIR prosesi incelendiğinde ise her üç voltajda da elde edilen giderim birbirine oldukça yakındır ve çok hızlı bir şekilde giderim gerçekleşmiştir. Yapılan bir çalışmada EDI prosesinde yüksek voltaj değerlerinde, düşük voltajlara göre daha kısa sürede aynı giderim verimine ulaşıldığı görölmüştür (Fu et al. 2009). Bu bilgi de yapılan bu çalışmayı desteklemektedir.

ED ve ED çalışma prensibini esas alan proseslerde itici kuvvet olarak elektrik akımı kullanıldığından prosese uygulanan voltaj arttıkça iyon giderimi de artmaktadır. ED ile yapılan birçok çalışmada LCD değerine kadar artan voltaj veya artan akım yoğunluğu ile giderimin arttığı belirtilmiştir (Ali et al. 2014, Ali et al. 2010b, Ergun et al. 2008).

Yapılan bu çalışmada ED prosesine ait olan LCD değerinin (30V) %100'ü ile hesaplanan voltaj değeri prosese uygulandığında ED prosesindeki en iyi giderim sağlanırken, %75'i uygulandığında ise en düşük giderim elde edilmiştir. Başlangıç Cu^{+2} derişimi 125 mg/L olan çözeltiler 300 dk sonunda ED prosesinde 30 V uygulandığında 69,05 mg/L'ye, 22,5 V uygulandığında 94,85 mg/L'ye düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki Zhang vd. 2014 yılındaki yaptığı çalışması ile de uyumludur. EDI ile Cr(VI) giderimi yapılan bu çalışmada uygulanan akım LCD değerinin %80 - %120 oranında hesaplanarak bulunmuştur. 5 farklı akımın uygulandığı çalışmada LCD değerinin %100'ü hesaplanarak uygulanan akım en iyi giderim verimini göstermiştir. En düşük performansı ise LCD değerinin %80'i ile yapılan deneyler vermiştir (Zhang et al. 2014). ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde uygulanan voltajın ayırma verimi, akım verimi ve enerji gereksinimi üzerine etkisi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Uygulanan voltajlara göre %SP, %CE ve EC değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

ED prosesinde uygulanan voltaj değeri arttıkça %SP, %CE ve EC değerleri de artış göstermiştir. Proses, sınırlayıcı akım yoğunluğunda çalıştığından optimum değerlere ulaştığı düşünülmektedir. 25,5 V ve 30 V değerlerine bakıldığında yüzde akım veriminin artışı yavaşlamış ve %CE sırası ile %63,12 ve %66,87 değerlerine ulaşmıştır. %CE değerinin artışıdaki bu yavaşlama prosesin LCD değerine yaklaştığını göstermektedir. Voltaj arttıkça LCD değerine yaklaşıldığından artan voltajın prosese olan etkisinin azaldığı yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir (Ali et al. 2014). Her üç voltaj değerine de bakıldığında artan voltaj değeri, iyon hareketliliğini arttırmış, böylece membranlar ile karşılaşma oranı artan iyonlar anot ve katoda doğru hareket ederken konsantre bölmede birikerek seyreltik bölmelerin oluşması sağlanmıştır (Kabay et al. 2016). ED prosesinde 22,5 V değerine bakıldığında ise giderim veriminin azaldığı görülmektedir (%24,10). Düşük gerilim uygulandığında membranların direncini yenmek zorlaştığından iyon taşınımının azalması

mümkündür (Ali et al. 2014). Bu durum düşük voltaj değerlerinde ED prosesinin sistemin artan direncinden etkilendiğini gösterir.

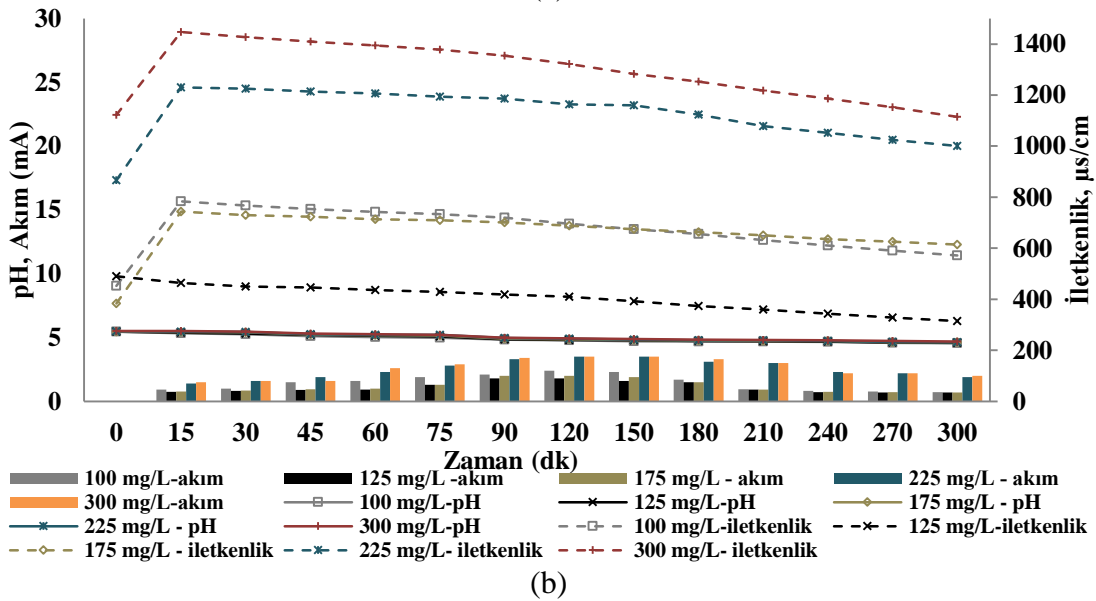
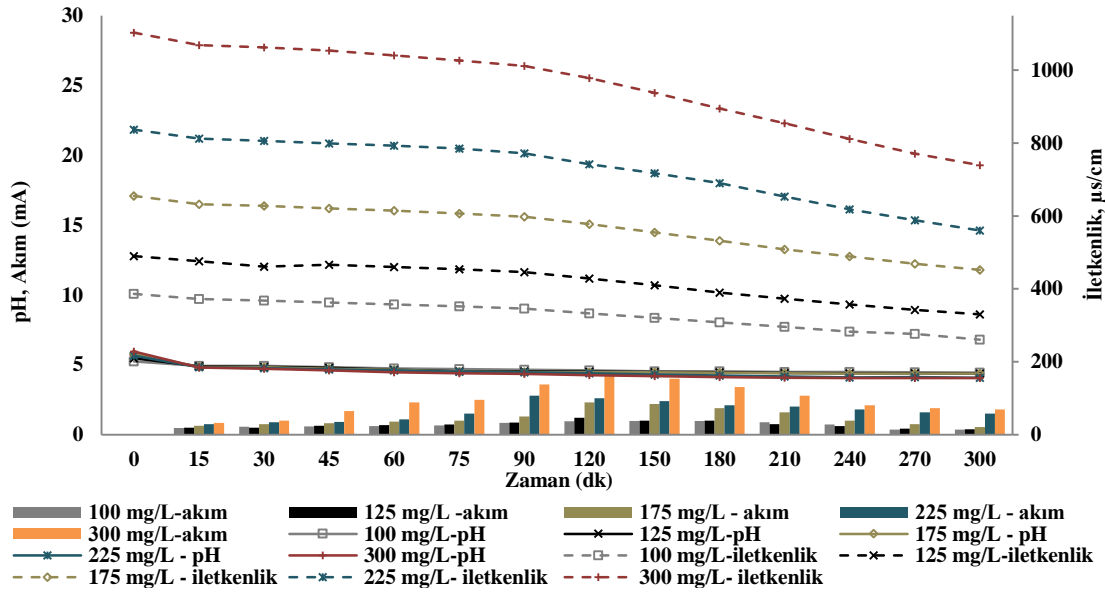
EDR prosesinde en düşük %SP değeri %50,33 ile 22,5 V'ta görülürken, diğer voltaj değerlerine göre en yüksek enerji gereksinimi yine aynı voltajda (16,43 watt.sa/m³) elde edilmiştir. Prosesine uygulanan voltaj 22,5 V olduğunda %CE (%52,66) en düşük değere ulaştığından, bu voltaj değeri EDR prosesi için uygun çalışma voltajı değildir. Uygulanan bu voltajda düşük yüzde giderim veriminde yüksek enerji sarfıyatı ortaya çıkmıştır. EDR prosesinde artan voltaj ile giderim verimi artmaya devam ettiği için, suyun disasyonuna ya da konsantrasyon polarizasyonuna neden olabilecek bir direnç oluşturmamıştır, yani halen ohmik bölgede çalışılmaktadır.

EDI prosesinde tüm voltajlar için yüzde giderim verimi yüksek iken voltaj arttıkça enerji gereksinimi artmakta ve akım verimi düşmektedir. EDI prosesi uygulanan 22,5V değerinde %94,75 ile yüksek %SP'ye ulaşmış, sonrasında ise artan voltaj iyon giderimini arttırmadığından enerji gereksinimini yükseltmiştir. Bu durum EDI prosesinin daha düşük voltajlarda yüksek iyon giderimi sağladığını göstermekte ve iyon değiştirici reçinelerin etkisini ortaya koymaktadır. Ayrıca yapılan bir çalışmada artan voltaj ile akım veriminin düşebileceği bu durumun da akımın kirletici iyonlarını taşımanın yanı sıra suyun parçalanması ile oluşan iyonları da taşımasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Ali et al. 2014).

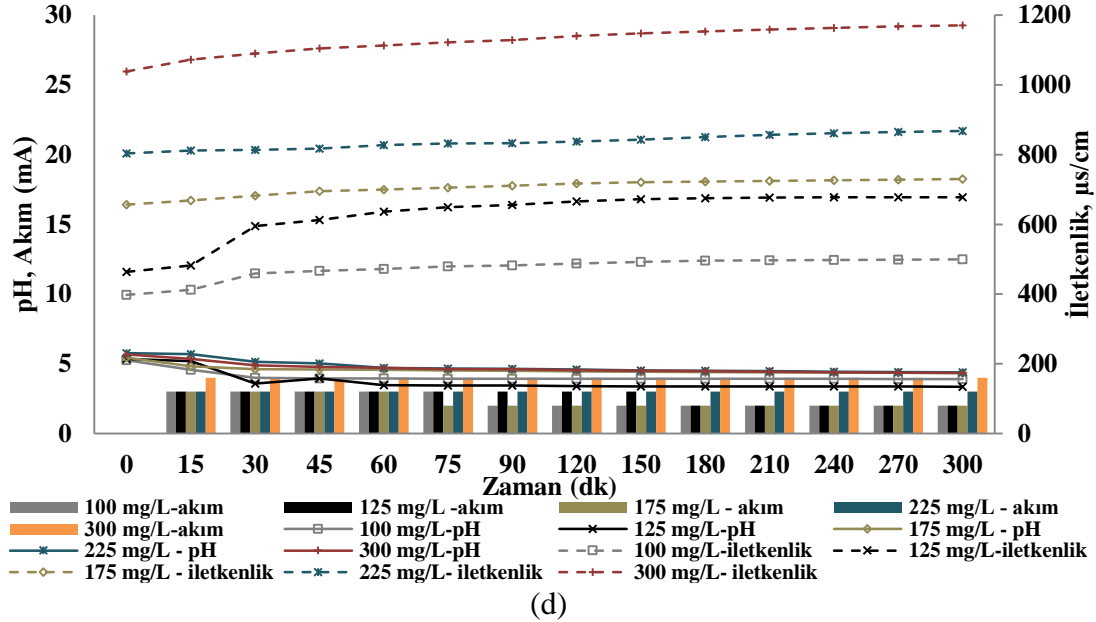
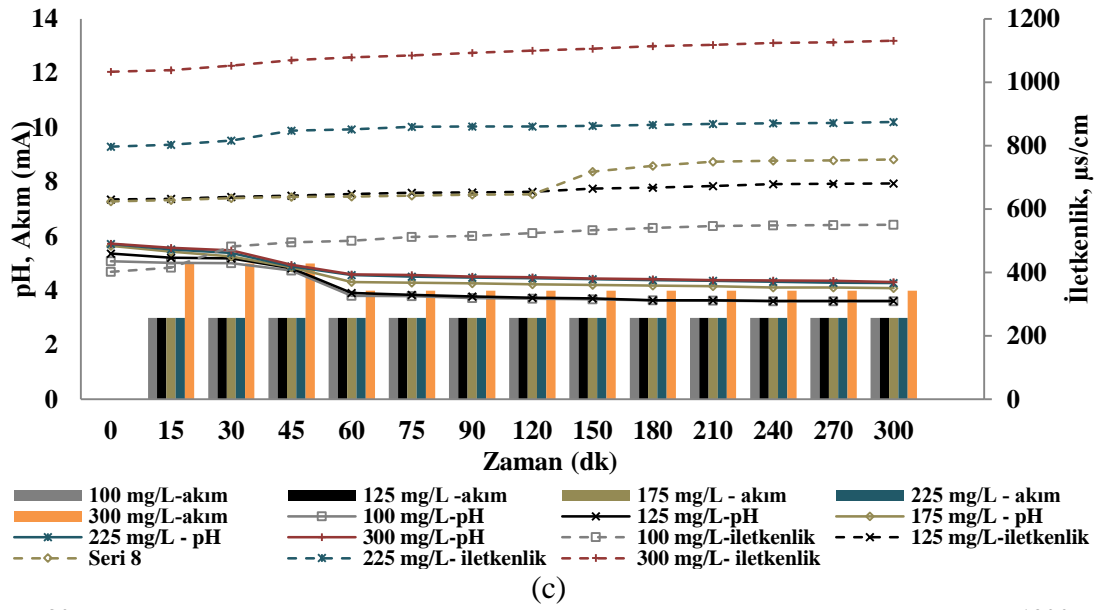
EDIR prosesinde voltaj arttıkça %SP ve %CE değerleri azalmakta, enerji gereksinimi artmaktadır. İyon değiştirici reçineler ve akımın belirli periyotlarda ters çevrilme işlemi 22,5V değerinde etkisini göstermiş %SP ve %CE değerleri sırası ile %95,27 ve % 88,90 değerlerine ulaşmıştır. Uygulanan voltaj değeri arttıkça bu etki azalmıştır. Uygulanan voltaj 25,5V olduğunda %SP ve %CE değerleri sırası ile % 93,24, % 83,05'e düşerken uygulanan voltaj 30V'a çıkartıldığında %SP ve %CE değerleri sırası ile %86,91 ve % 35,07 olmuş ve bu proses için en düşük değerler elde edilmiştir. Düşük voltajlarda EDIR prosesinin kısa sürede yüksek verime ulaştığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda artan voltaj ile giderim veriminin arttığı (Kabay et al. 2008) ancak sınırlayıcı akım yoğunluğu değerinin aşılması için yüksek voltajlarda çalışılmaması gerektiği belirtilmiştir (Peng et al. 2011). Bu çalışmada da EDI ve EDIR prosesinde LCD değerine daha düşük voltajlarda ulaşıldığı bu nedenle düşük voltaj değerlerinde %SP ve %CE değerinin artarken EC değerinin azaldığı düşünülmektedir.

3.1.3 Metal İyonu Başlangıç Derişiminin Etkisi

ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde başlangıç derişimin prosesler üzerinde etkisini belirleyebilmek için farklı başlangıç derişimlerinde (100, 125, 175, 225, 300 mg/L) deneyler yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden zamana bağılı pH, iletkenlik ve akım değişimi Şekil 3.9'da, Cu^{2+} derişim değişimi Şekil 3.10'da, akım verimi, ayırma verimi ve enerji tüketime Şekil 3.11'de görölmektedir.



Şekil 3.9 Uygulanan başlangıç Cu^{2+} derişiminin değişimi ile proseslerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi



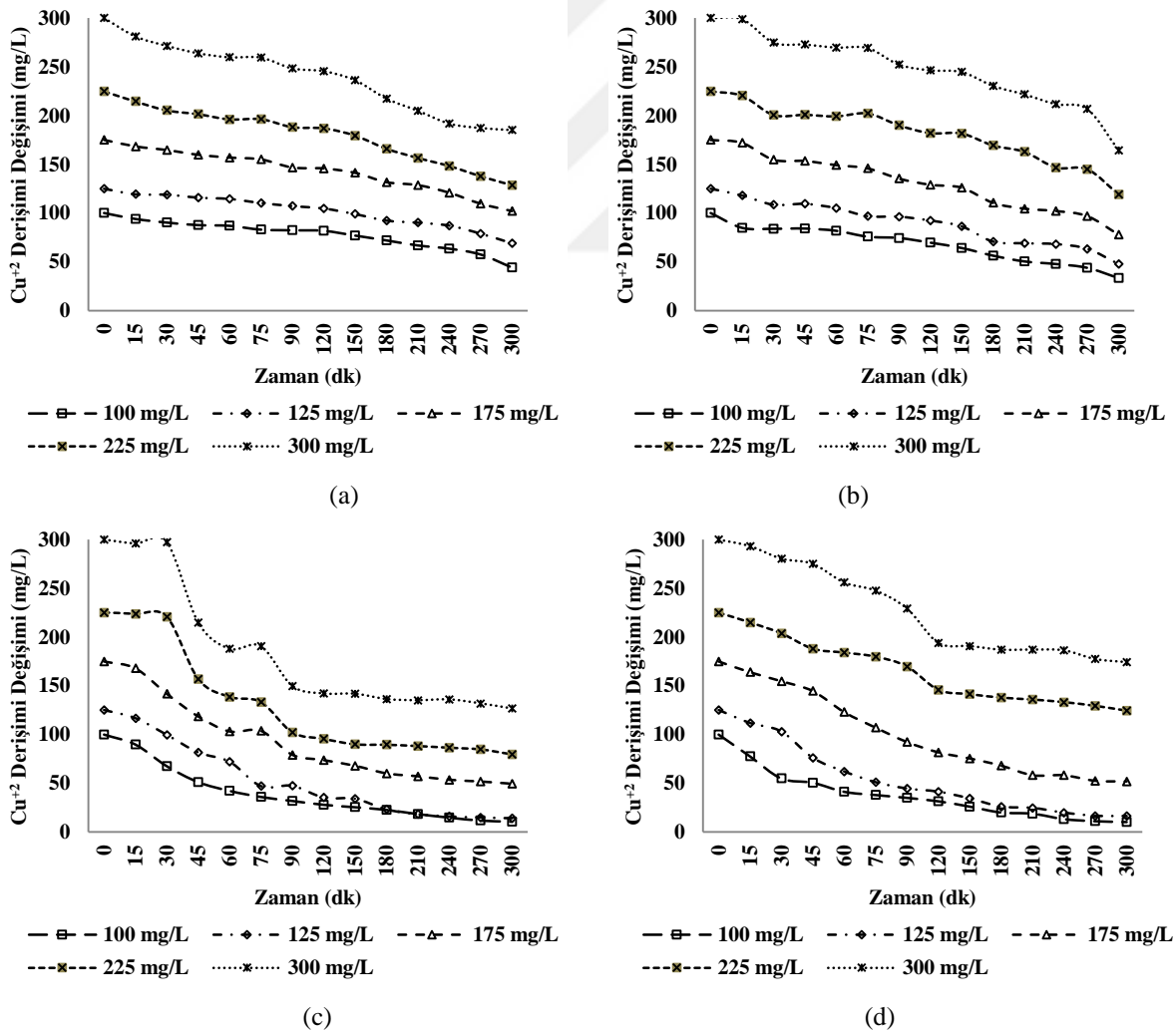
Şekil 3.9 (devam ediyor)

ED prosesinde farklı derişimler kullanıldığında iletkenlik değeri zamanla azalmıştır. Akım değerleri ise 120. dakikaya kadar artmış, sonrasında ise azalmaya geçmiştir. 120. dakikadan sonra iletkenlikte meydana gelen azalma da yavaşlamıştır. pH değişiminin çok fazla olmadığı bu çalışmada 120. dakikaya kadar Cu^{+2} iyonlarının çoğunluğunun giderildiğı düşünölmektedir.

EDR prosesinde ilk dakikalarda artan iletkenlik sonrasında azalmaya geçmiştir. İletkenlikteki bu değişimin prosese verilen ters akımdan kaynaklandığı düşünölmektedir. Proses süresince pH değişimi çok fazla olmamıştır ve akım değeri de 150. dakikadan sonra azalmaya geçmiştir. 150. dakikadan sonra proses içinde iyon azalmasına bağılı olarak akım da düşmüştür. EDI

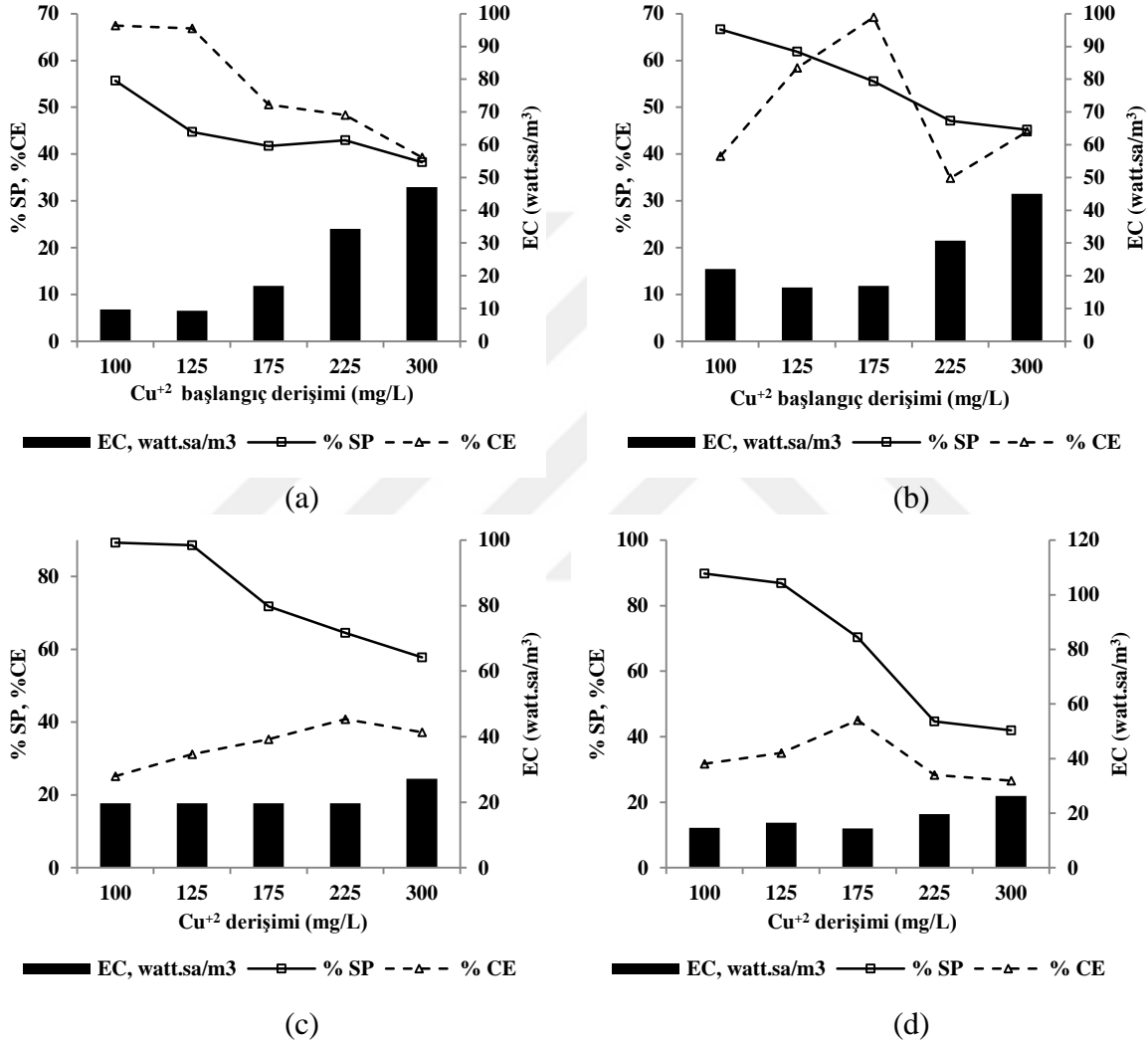
prosesi incelendiğinde iletkenlik değeri zamanla artış göstermiştir. pH değerleri de tüm derişimlerde azalmaktadır. Proses süresince iyon değiştirici reçinelerin de etkisi ile iyon hareketliliği oldukça fazladır. EDI ile Cu^{+2} giderimi yapılan bir çalışmada, besleme çözeltisindeki bakır derişimi arttıkça hücre içindeki iyon miktarının da artacağı belirtilmiştir. Bu durum iyonların anot ve katoda hareketleri için daha fazla akım kullanılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle besleme çözeltisindeki bakır derişimi düşük ise, hücre içindeki iletkenlik de daha düşük olabilir (Arar et al. 2011).

EDIR prosesinde kullanılan farklı Cu^{+2} derişimlerinde akım değerleri birbirine çok yakındır. Ancak başlangıç derişimi olarak 300 mg/L Cu^{+2} kullanıldığında oluşan akım değerleri diğer derişimlerin akım değerlerinden daha fazladır. Yüksek derişimlerde hücredeki iyon sayısı artarak proses içindeki akımı da arttırmıştır. Proseslerdeki başlangıç derişiminin değişimi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Uygulanan başlangıç Cu^{+2} derişiminin değişimi ile proseslerdeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDIR prosesi

Tüm proseslerdeki metal derişiminin zamanla azalması EDI ve EDİR proseslerinde daha hızlı gerçekteştir. Özellikle EDI prosesinde 300 mg/L başlangıç derişiminde 45. dakikadan itibaren büyük bir azalma görülmüştür. Başlangıç derişimi çalışılan prosesin işletme aralığı ile de ilgilidir. Her sistem için belirli bir üst sınır derişimi vardır ve bu sınır değere kadar derişim arttıkça daha iyi giderim verimi beklenir. Bu durum hem konsantre, hem de seyreltik bölmede derişimin yüksek olmasının elektrik akımının geçişini kolaylaştırması ile açıklanabilir (Lee 2011).



Şekil 3.11 Uygulanan başlangıç Cu^{2+} derişiminin değışimi ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değışimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

ED prosesinde başlangıç Cu^{2+} derişimi arttıkça enerji gereksinimi artarken, ayırma verimi ve akım veriminin azaldığı Şekil 3.11 a'dan görülmektedir. En yüksek giderim verimi ise %55,69 ile 100 mg/L Cu^{2+} derişiminde elde edilmiştir. Çalışma aralığı olan 100-300 mg/L aralığındaki başlangıç derişimlerinde elde edilen %SP değerleri sırası ile %55,69, %44,75, %41,70, %42,92 ve %38,24'tür. Yapılan bir çalışmada ED prosesi için bir üst sınır derişim

miktarı belirlenmiş ve giderim veriminin düşmemesi için daha düşük derişimlerde çalışılmasının gerekliliği belirtilmiştir (Peng et al. 2011). Ali et al. (2014) ED ile Cd gideriminde kullandıkları en düşük derişim ile en yüksek giderimi elde etmişlerdir. Bu şartlar altında prosesleri düşük derişimlerde çalıştırmak enerji maliyetini azaltırken yüksek giderim verimleri sağlamaktadır.

EDR prosesinde en yüksek %SP 100 mg/L'de elde edilmiş ve başlangıç derişimi arttıkça bu değer düşmüştür. %CE ise en yüksek değere %69,21 ile 175 mg/L'de ulaşmıştır. Ayrıca bu değerdeki enerji gereksinimi de diğer derişimlere göre daha düşüktür. 175 mg/L'den yüksek derişimlerde ise artan derişimle akım verimi düşmeye, enerji gereksinimi ise artmaya devam etmiştir. Çalışmada kullanılan 100, 125, 175, 225 ve 300 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltilerden elde edilen %CE değerleri sırası ile %39,58, %58,44, %69,21, %34,86 ve %44,79'dur. Yapılan çalışmalarda bazı proseslerde besleme çözeltisi derişimi arttıkça %SP değerinin arttığı da görülmüştür. Ancak yine de çok yüksek başlangıç derişimlerinin seyreltik bölmedeki su kalitesini olumsuz etkileyeceği belirtilmiş ve daha düşük derişimlerin seçilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Peng et al. 2011).

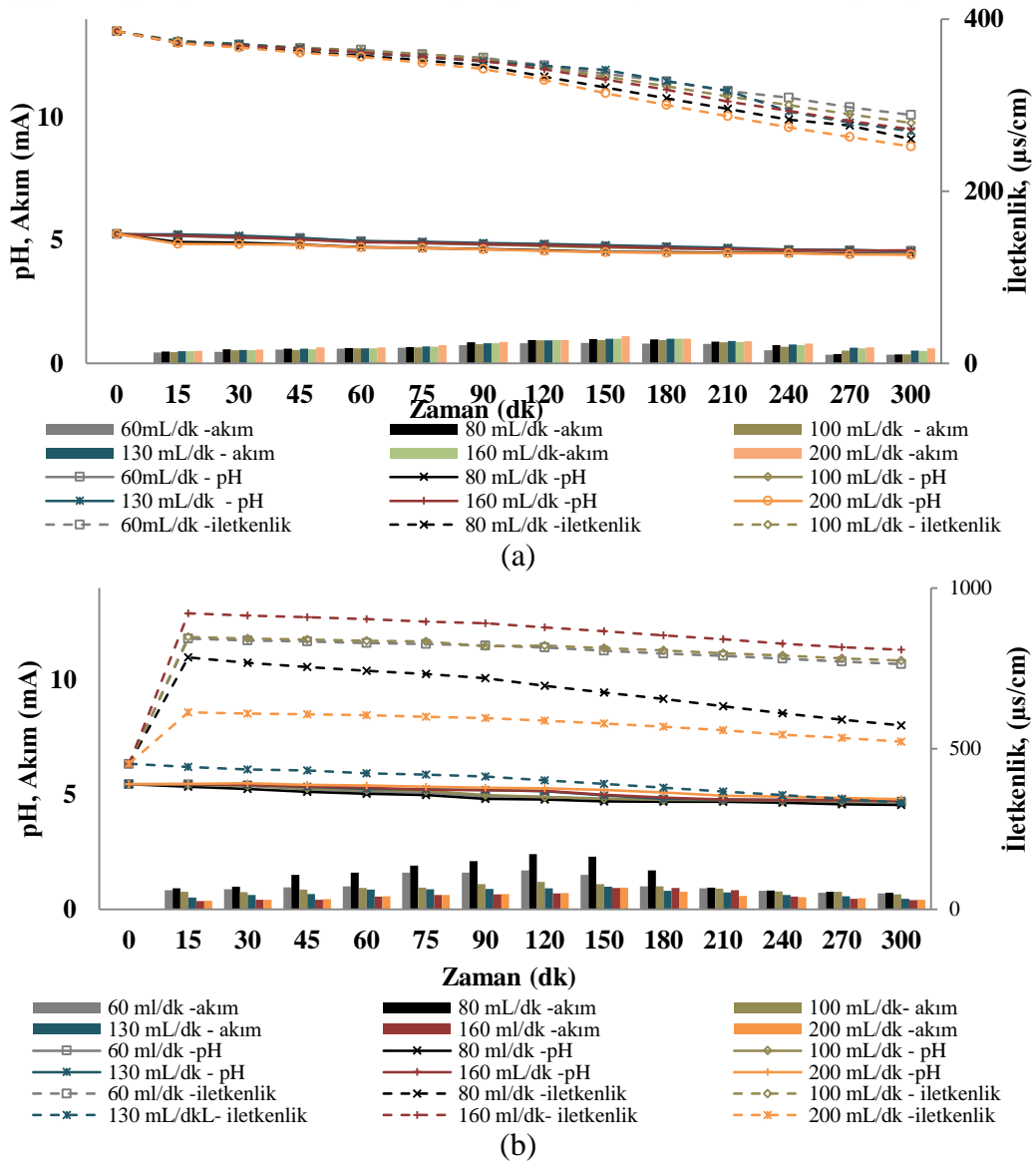
EDI prosesi incelendiğinde artan Cu^{+2} derişimi ile yüzde giderim verimi düşerken, akım verimi ve enerji gereksinimi artmaktadır. Ancak 300 mg/L'de akım verimi de düşmüştür. Proses içindeki pH düşüşlerinden de akımın belirli bir süre sonunda metal iyonlarını ayırmada değil, suyun parçalanması ile oluşan iyonları taşımak için kullanıldığı düşünölmektedir. Bu nedenle de giderim veriminde bir artış olmazken, akım veriminde artış görölmektedir.

EDIR prosesinde 100 mg/L'den sonra %SP, 175 mg/L'den sonra ise %CE düşmektedir. 100-300 mg/L aralığında elde edilen %SP değerleri sırası ile %89,76, %86,91, %70,36, %44,71 ve %41,93 iken % CE değerleri ise %31,77, %35,07, %45,04, % 28,31 ve %26,55'tir. EDIR prosesi için giderim verimi bakımından optimum Cu^{+2} başlangıç derişimi 100 mg/L'dir. Daha yüksek derişimlerde giderim verimi düşmektedir. Proses akımının belirli periyotlarla ters çevrilmesi de akım veriminin 175 mg/L'ye kadar yüksek olmasına katkı sağlamıştır. Ancak bu derişimden sonra akım verimi düşerken, enerji gereksinimi de artışa geçmiştir. %CE değerinin azalmasının hücre içindeki iyon fazlalığının iyon hareketini sınırlayarak membrandan geçişin zor hale gelmesinden kaynaklanabileceği düşünölmektedir. Proseslerdeki %CE'deki düşüş, proses direncinin artmasının bir göstergesidir. Derişimin artması prosteki iyon miktarını da arttıracığından, elektrik akımının iletimi kolaylaşır. Ancak akım verimi de belirli bir derişime

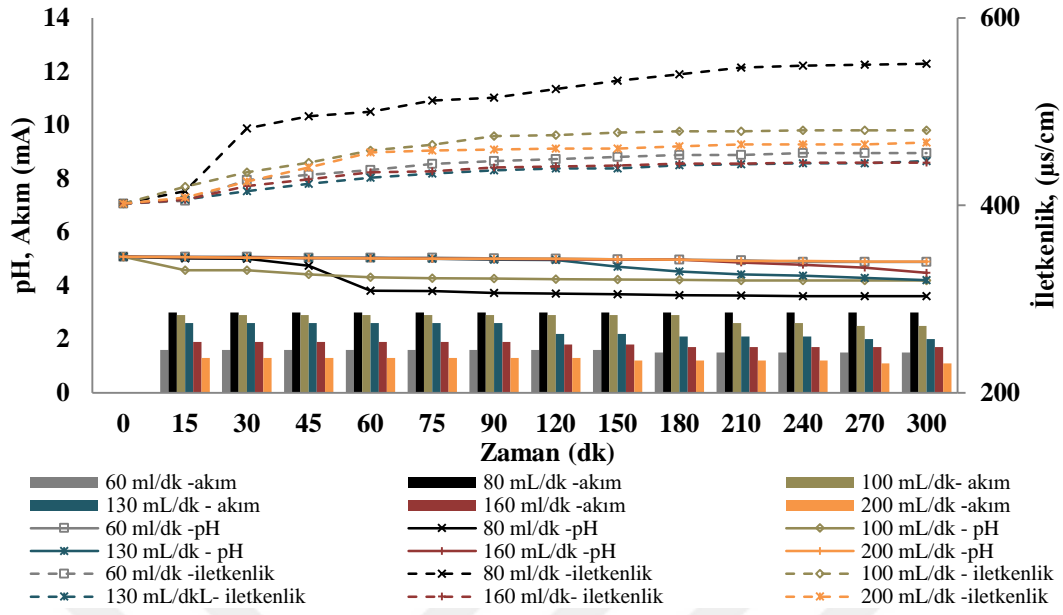
kadar artar. Daha yüksek derişimlerde ise konsantrasyon polarizasyonunun oluşması veya voltajın düşük kalması nedeni ile akım verimi de düşebilir (Gherasim et al. 2014).

3.1.4 Akış Hızının Etkisi

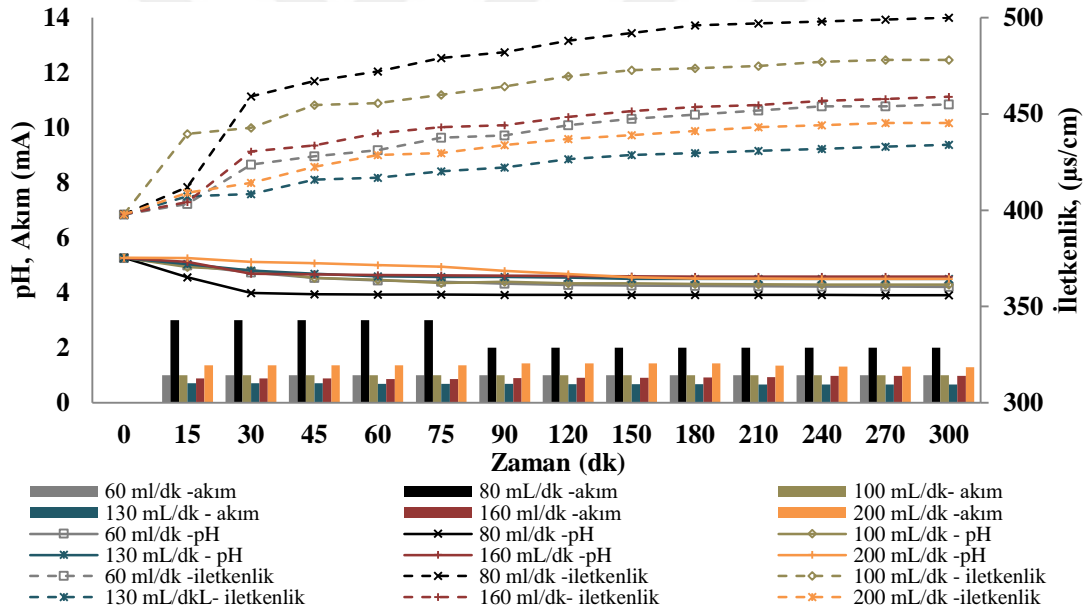
ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde akış hızının proseslerin performansı üzerinde etkisini belirleyebilmek için farklı akış hızlarında (60, 80, 100, 130, 160, 200 mL/dk) deneyler yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden zamana bağlı pH, iletkenlik ve akım değişimi (Şekil 3.12), Cu^{2+} derişim değişimi (Şekil 3.13), akım verimi, ayırma verimi ve enerji tüketimi (Şekil 3.14) grafikleri çizilmiştir.



Şekil 3.12 Uygulanan farklı akış hızları ile proseslerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi
a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi



(c)



(d)

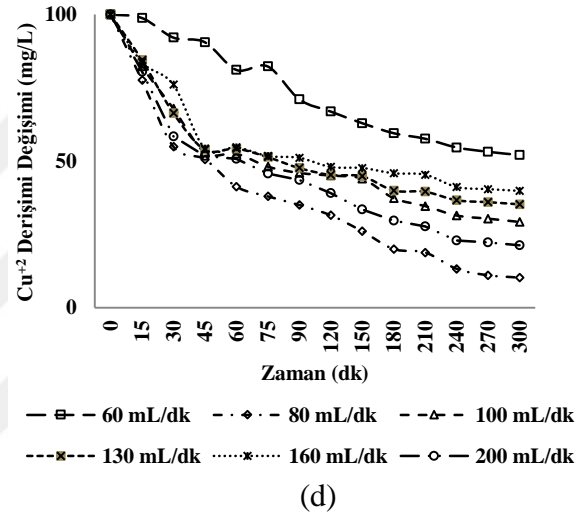
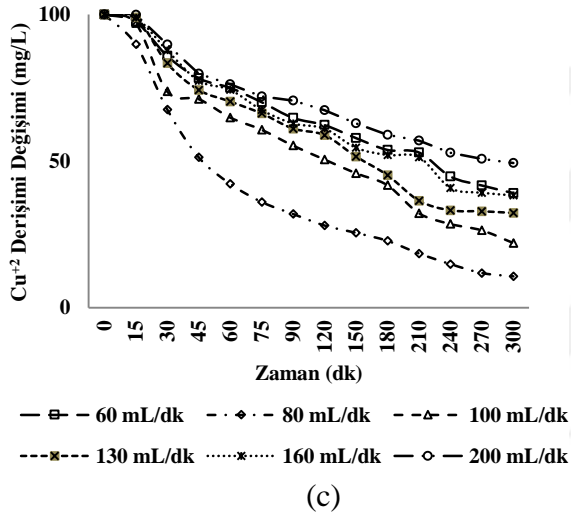
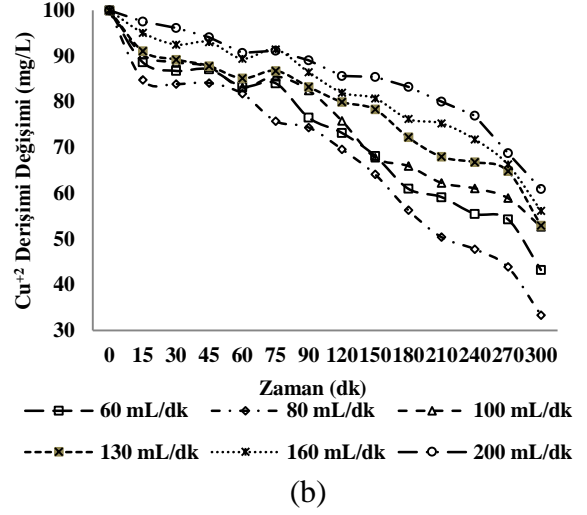
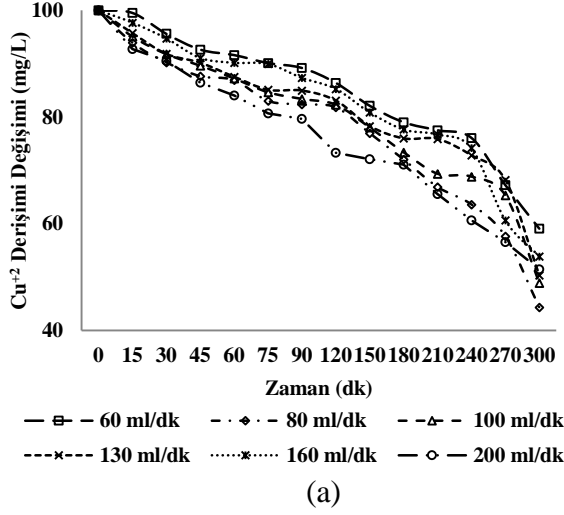
Şekil 3.12 (devam ediyor)

ED prosesinde uygulanan tüm akış hızlarında iletkenlik değerleri zamanla azalmış, akım değerleri ise önce artış göstermiş, sonrasında azalmıştır. pH değerinde ise büyük bir değişim görülmemiştir. 300 dk sonunda akım ve iletkenlikteki düşüş ortamdaki iyonların azalmasını ve metal derişiminin azaldığının bir göstergesidir.

EDR prosesinde akımın ters çevrilmesi ile iletkenlik değeri ilk başlarda artmış sonrasında ise yavaş bir şekilde azalmıştır. Bu yavaş azalmanın sebebi de periyodik olarak ters çevrilen akım sonrasında ortamdaki iyonların eski haline dönen sisteme adapte olma sürecidir. pH değeri zamanla azalmaktadır. Akım değeri, özellikle 80 ml/dk akış hızında 180.dk'ya kadar diğer akış hızlarına göre daha yüksek değerlerdedir. 80 ve 100 ml/dk akış hızındaki iletkenlik değerleri de oldukça yüksektir.

EDI prosesinde özellikle 80 mL/dk akış hızında iletkenlik, pH ve akım değerleri diğer akış hızlarına göre değişiklik göstermektedir. 80 mL/dk akış hızında iletkenlik değeri 15.dakikadan sonra diğer akış hızlarına göre çok hızlı artış göstererek 550 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 'e ulaşmıştır. Diğer akış hızlarında ise bu değer maksimum 480 $\mu\text{s}/\text{cm}$ olmuştur. Ayrıca 80 mL/dk akış hızı için akım değerleri de yüksek olup 300 dakika boyunca diğer akış hızlarından daha yüksek değerlerde devam etmiştir. Akım ve iletkenlik değerlerinin düşmemesi deney süresi boyunca giderimin devam ettiğinin ve hücreye uygulanan voltaj için yeterli iyon bulunduğunun göstergesidir.

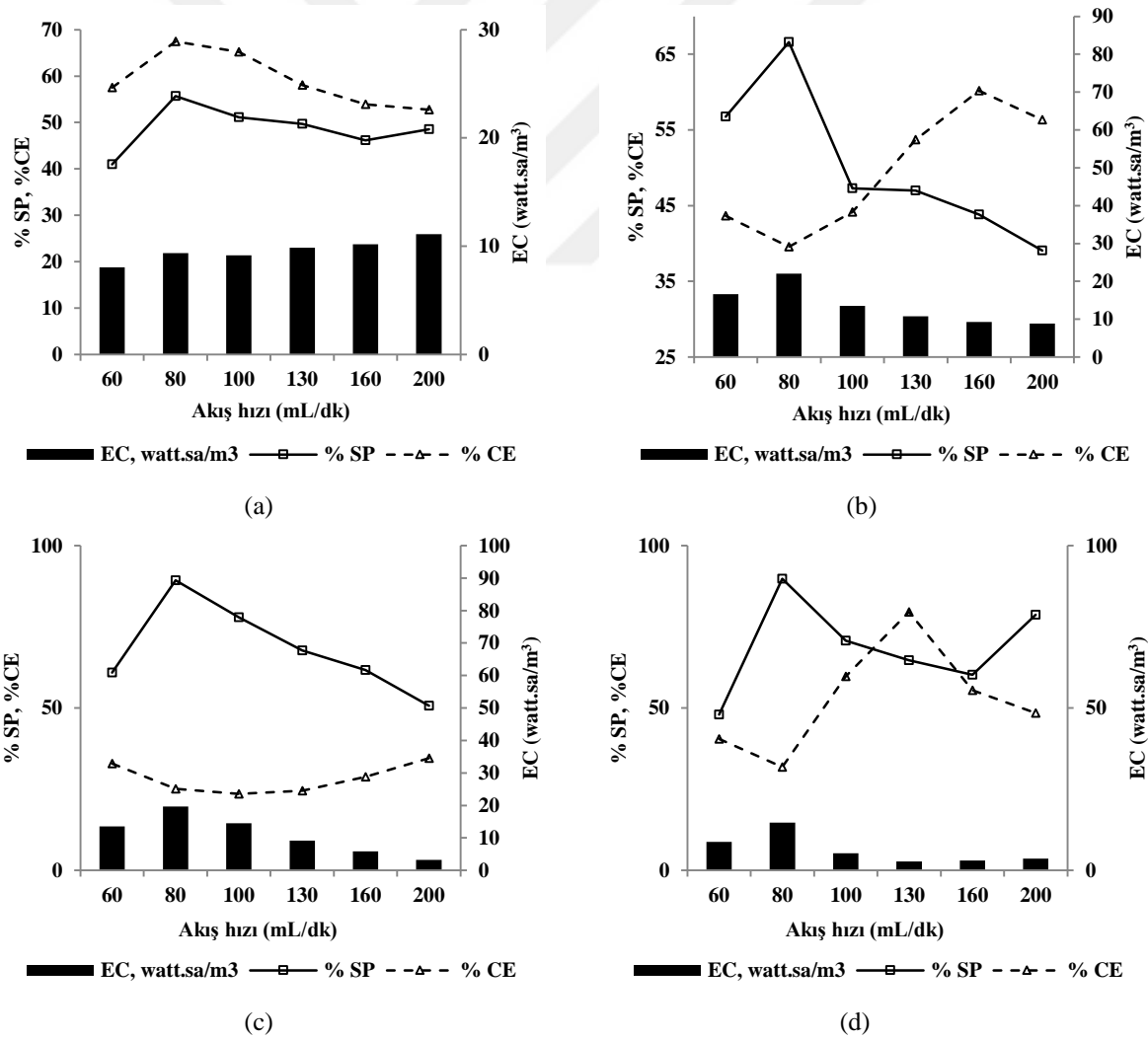
EDIR prosesinde akış hızı arttıkça prosesin ilk dakikalarından itibaren iletkenlik değeri çok yavaş hızda artış göstermiştir. Akış hızının artması proses içindeki iletkenlik bakımından dezavantaj haline gelmiş ve harcanan enerjinin verimli kullanılmadığını göstermiştir. Başlangıç Cu^{+2} derişiminin zamanla değişim grafikleri Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13 Uygulanan farklı akış hızları ile proseslerdeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

Zamanla Cu^{+2} derişimindeki azalmaya bakıldığında ED prosesinde farklı akış hızlarında 100 mg/L olan başlangıç derişiminin 45-60 mg/L'ye kadar düştüğü görülmektedir. Yüksek akış hızlarında bu düşüşün daha az olduğu Şekil 3.13 -a'dan görülmektedir. Yüksek akış hızlarında veya çok düşük akış hızlarında iyonların yeterli temas süresine ulaşamadığı veya hücre içindeki bir bölmeden diğer bölmeye geçmek için daha fazla zamana ihtiyacı olduğu yapılan çalışmalardan bilinmektedir (Ali et al. 2014, Ali et al. 2010b, Lee 2011). Düşük akış hızı sayesinde kirletici içeren çözeltinin ED hücresi içinde yeterince uzun süre kalabildiği ve böylece membran boyunca iyon transferinin daha kolay olduğunu belirten çalışmalar da mevcuttur (Ali et al. 2010a). Elde edilen sonuçlara bakıldığında ED prosesinde en iyi giderim 80mL/dk akış hızında gerçekleşmiş ve Cu^{+2} derişimi 44,31 mg/L'ye düşmüştür.

EDR prosesinde en az giderim 200 mL/dk'da (60,94 mg/L), en fazla giderim ise 80 mL/dk'da (33,80 mg/L) görülmüştür. Akış hızı arttıkça metal giderimi de azalmıştır. EDR prosesindeki periyodik olarak akımın ters çevrilmesinin düşük akış hızlarında daha etkili olduğu düşünülmektedir. İyon değiştirici reçinelerin eklenmesi ile oluşan EDI prosesinde 80 mL/dk akış hızındaki Cu^{+2} derişimi 10 mg/L'ye kadar düşmüştür ve bu azalma oldukça hızlı gerçekleşmiştir. İyon değiştirici reçinelerin de elektriksel iletkenliği artırarak giderime yardım ettiği bilinmektedir. En az giderim ise 200 mL/dk akış hızında gerçekleşmiş ve başlangıç derişimi 100 mg/L'den 49,32 mg/L'ye düşmüştür. EDIR prosesine ait grafik (Şekil 3.13- d) incelendiğinde en az giderimin 60 mL/dk akış hızında (52,02 mg/L) olduğu görülmüştür. Bu proseste çok düşük akış hızı kullanımı iyonların yeteri hıza ulaşmasını engellemiş, iyonların membranlarla ve iyon değiştirici reçineler ile gerekli temas süresine sahip olmasını engellemiştir. Bu durum akımın iyi iletilmemesi ve giderimin düşmesi ile sonuçlanmıştır.



Şekil 3.14 Uygulanan farklı akış hızları ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDIR prosesi

Akış hızı ED prosesinde belirli bir hıza kadar olumlu etki yaratmış ancak sonrasında %SP ve %CE değerlerinin azalmasına, EC değerinin artmasına neden olmuştur. Şekil 3.14-a'dan görüldüğü üzere ED prosesinde 80 mL/dk' ya kadar akış hızının artması membran yüzeyindeki ince film tabakasının direncini azaltarak iyon geçişini kolaylaştırmıştır. Ancak 80 mL/dk akış hızından sonra iyonlar hücrede yeterli kalış süresine ulaşamamış, yüzde giderim verimi düşmüştür. En yüksek yüzde giderim verimine (%55,69) ulaşılan 80 mL/dk akış hızında, akım verimi %67,46 ve EC değeri de 9,37 watt.sa/m³ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre optimum giderim veriminin belirlendiği akış hızında akım verimi de en yüksek değerdedir. Akım yoğunluğunun artışı sınır tabakasının kalınlığının azalması ile konsantrasyon polarizasyon etkisinin de azalmasından dolayı sistem direncindeki düşüş ile uyumludur (Gherasim et al. 2014).

EDR prosesine ait grafik (Şekil 3.14-b) incelendiğinde 80 mL/dk' ya kadar %SP hızlı bir yükselme göstermiştir. Ancak bu akış hızı daha da arttırıldığında %SP hızlı bir şekilde düşüşe geçmiştir. %CE ise 160 mL/dk' ya kadar artarak en yüksek değere ulaşmış (%60,17), sonrasında ise düşmüştür. Ayrıca enerji tüketimi de birim hacim ve giderilen iyon için uyumlu bir eğilim göstermektedir.

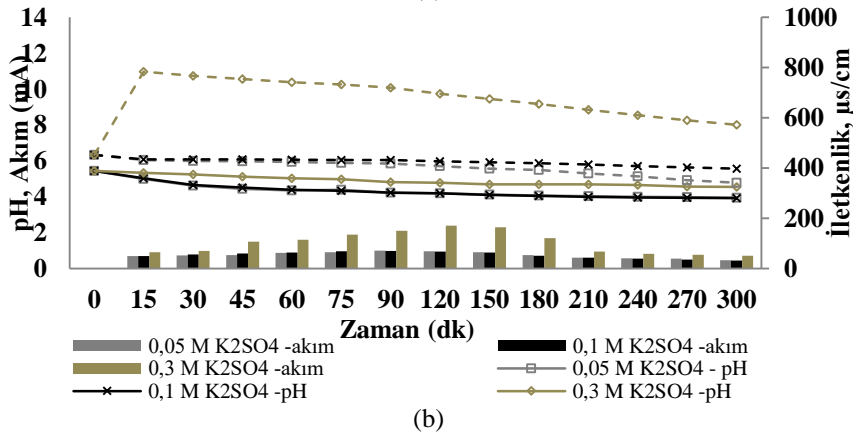
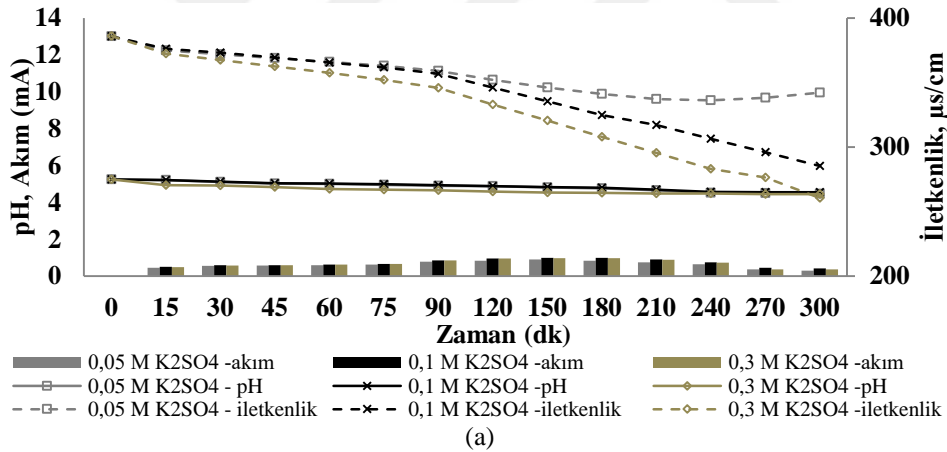
EDI prosesinde %SP ve EC değerlerinin birlikte artıp, birlikte azaldığı görülmektedir. 80 mL/dk akış hızında %SP ve EC en yüksek değerlerine (%89,30 ve 19,69 watt.sa/m³) ulaşmış ve bu akış hızından sonraki değerlerde düşmeye başlamıştır. Yüksek akış hızında akım değeri düşerek %CE'nin artmasına ve EC' nin azalmasına sebep olmuştur.

EDIR prosesi incelendiğinde %SP ve %CE değerleri artan akış hızıyla dalgalanmalar göstermiştir. Sisteme uygulanan akımın periyodik olarak ters çevrilmesi ve iyon değiştirici reçinelerinde ortama kattığı iyonların bu duruma etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir. 80 mL/dk akış hızına kadar artış gösteren %SP değeri 160 mL/dk akış hızında en düşük değerine ulaşmış, ancak sonrasında akış hızı 200mL/dk' ya çıkartıldığında % SP değeri tekrar artışa geçmiştir. % CE değeri ise 80 mL/dk' ya kadar azalarak en düşük değer olan %31,77 olmuş sonrasında ise 130 mL/dk akış hızına kadar artarak %79,60 ile en yüksek değerini göstermiştir. Akış hızı arttırılmaya devam ettikçe %CE tekrar azalmaya geçmiş ve 200 mL/dk akış hızındaki değeri %48,42 olmuştur.

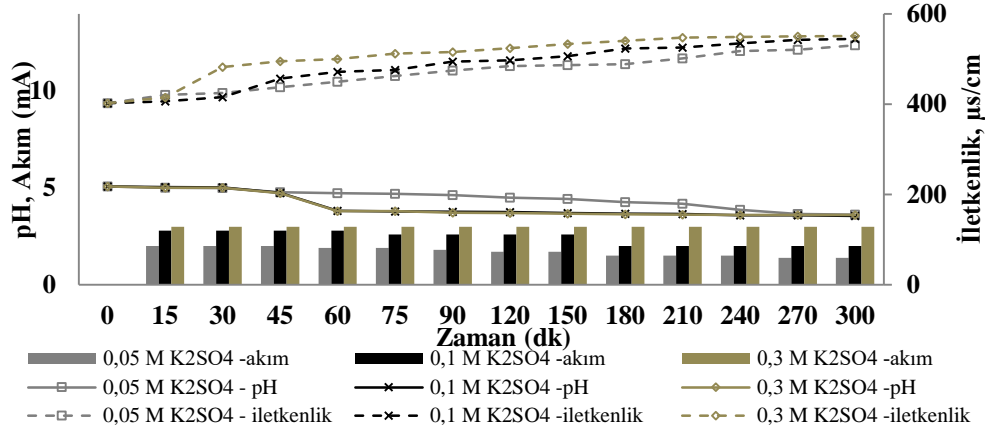
Yapılan bazı çalışmalara göre yüksek akış hızları kullanılarak kısa sürede yüksek metal giderimi elde etmek mümkündür. Hücre sayısını arttırmak gibi bazı şartları değiştirmek yüksek akış hızının sebep olduğu en büyük problemlerden birisi olan temas süresi üzerindeki olumsuz etkiyi azaltabilmektedir (Peng et al. 2011). Ancak hücre sayısı gibi bazı işletme koşullarını değiştirmek çoğu durumda zor olabileceği için akış hızının her bir proses için optimize edilmesi pratikteki uygulamalarda daha uygun olacaktır.

3.1.5 Elektrolit Derişiminin Etkisi

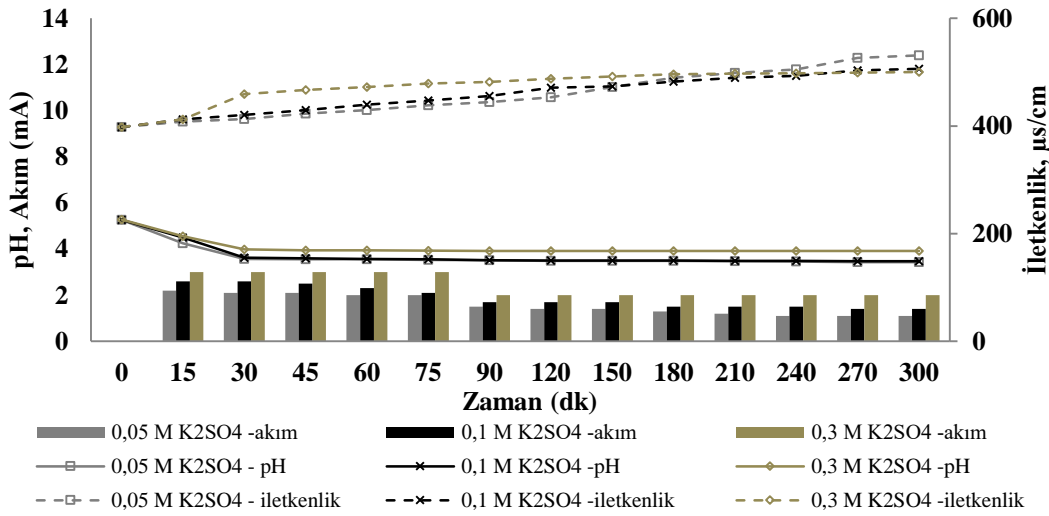
ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde elektrolit derişiminin proseslerin performansı üzerinde etkisini belirleyebilmek için elektrolit çözeltinin farklı derişimleri (0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M) kullanılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden zamana bağlı pH, iletkenlik ve akım değişimi (şekil 3.15), Cu^{+2} derişim değişimi (şekil 3.16), akım verimi, ayırma verimi ve enerji tüketimi (şekil 3.17) grafikleri çizilmiştir.



şekil 3.15 Uygulanan farklı elektrolit derişimlerdeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDIR prosesi



(c)



(d)

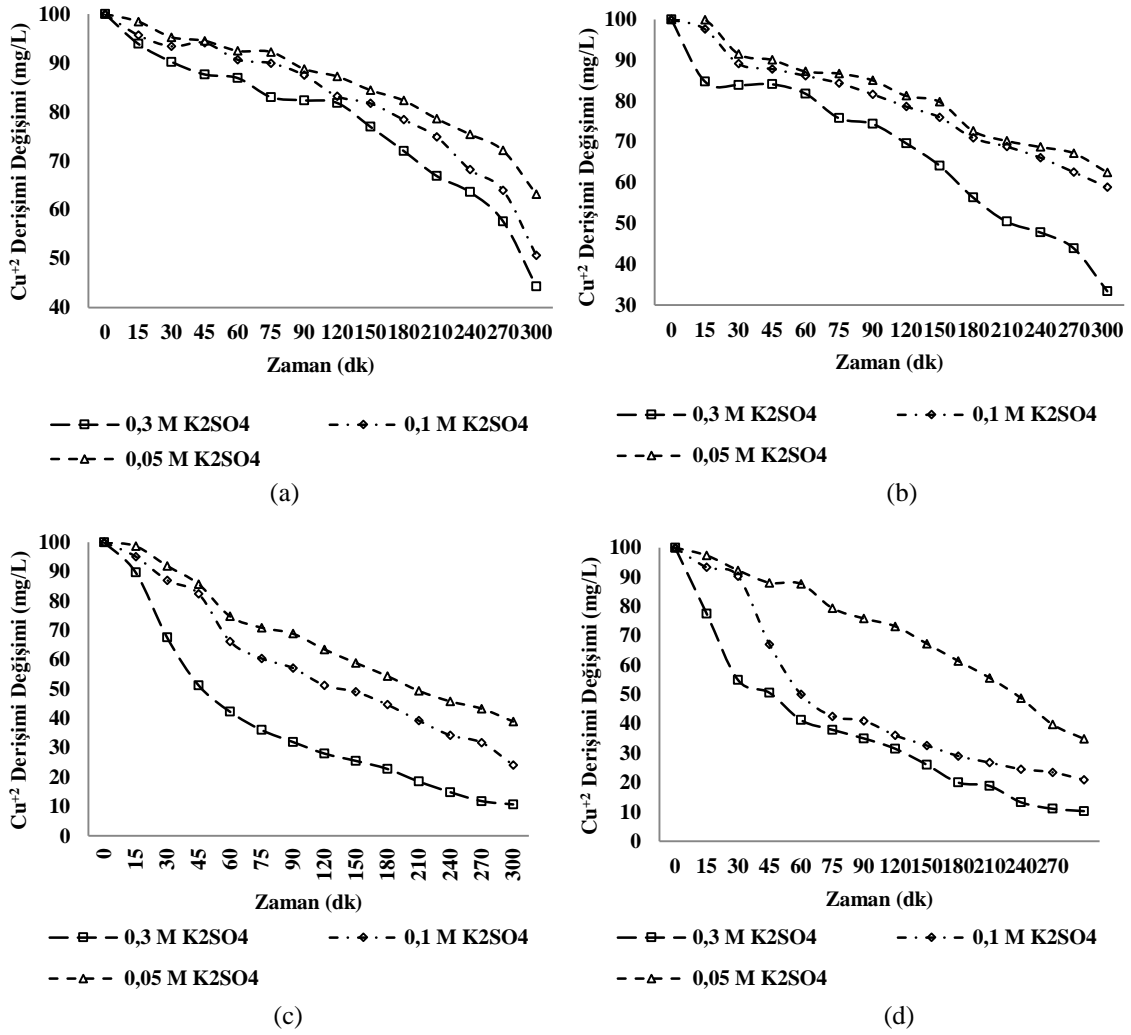
Şekil 3.15 (devam ediyor)

Elektrolit derişiminin değiştirilmesi ED prosesinde pH üzerine büyük bir etki göstermemiştir. İletkenlik değerleri de zamanla azalmış en fazla azalma 0,3 M K₂SO₄ kullanıldığında yaşanmıştır. Bu değerde iletkenlik değeri 386 µs/cm'den 300dk sonunda 260,5 µs/cm'e dūřmüřtür. Başlangıç iletkenlik değerleri aynı olan 0,1 M ve 0,05 M K₂SO₄ için ise 300 dk sonunda elde edilen iletkenlik değerleri sırası ile 285 µs/cm ve 342 µs/cm'dir. İletkenlik değerinin azalması seyreltik bölmedeki iyonların azaldığını göstermektedir. Bu durumda ED prosesi için en fazla iyon gideriminin 0,3 M K₂SO₄ kullanıldığında gerçekteşmesi beklenmektedir.

EDR prosesi incelendiğinde 0,3 M K₂SO₄ kullanıldığında en yüksek akım (2,4mA) ve en yüksek iletkenlik (572 µs/cm) değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca pH değerindeki en az değişim görülen elektrolit derişimi de yine 0,3 M K₂SO₄'tür. Bu durumda iletkenliğin ve akımın yüksek olması buna karşılık pH değerinin çok azalmaması bu derişimdeki elektrolit kullanımının proses için en verimli elektrolit derişimi olduğunu göstermektedir.

EDI prosesinde iletkenlik ve akım zamanla artmaktadır. İletkenlik ve akım değerleri incelendiğinde en yüksek (551 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ve 3mA) değerlerin 0,3 M K_2SO_4 kullanıldığında elde edildiği görülmektedir. Tüm proses boyunca akım değerleri artmış olsa da en düşük akım değerleri ise 0,05 M K_2SO_4 kullanıldığında elde edilmiştir. Bu durumda kullanılan bu derişimin, prosesi yeterli akıma ulaştıramadığı söylenebilir.

EDIR prosesindeki değişim Şekil 3.15-d'de gösterilmiştir. İletkenlik değerleri tüm derişimlerdeki elektrolit çözeltilerin kullanımı ile birbirine çok yakın olarak artış gösterse de akım değerlerine bakıldığında 300dk boyunca en yüksek akımlar 0,3M K_2SO_4 ile elde edilmiştir. En düşük akım değerleri ise 0,05 M K_2SO_4 kullanılan deneylerde ortaya çıkmıştır. Prosesin iletkenliğindeki artışta etkisinin olduğu bilinen elektrolit çözeltilerinden 0,3M derişimindeki elektrolit çözeltisi EDIR hücresi içindeki iletkenliğin artmasına sebep olmuş ve akım değerlerini yükseltmiştir. Proseslerdeki zamanla Cu^{+2} derişiminin değişimi Şekil 3.16'da verilmiştir.



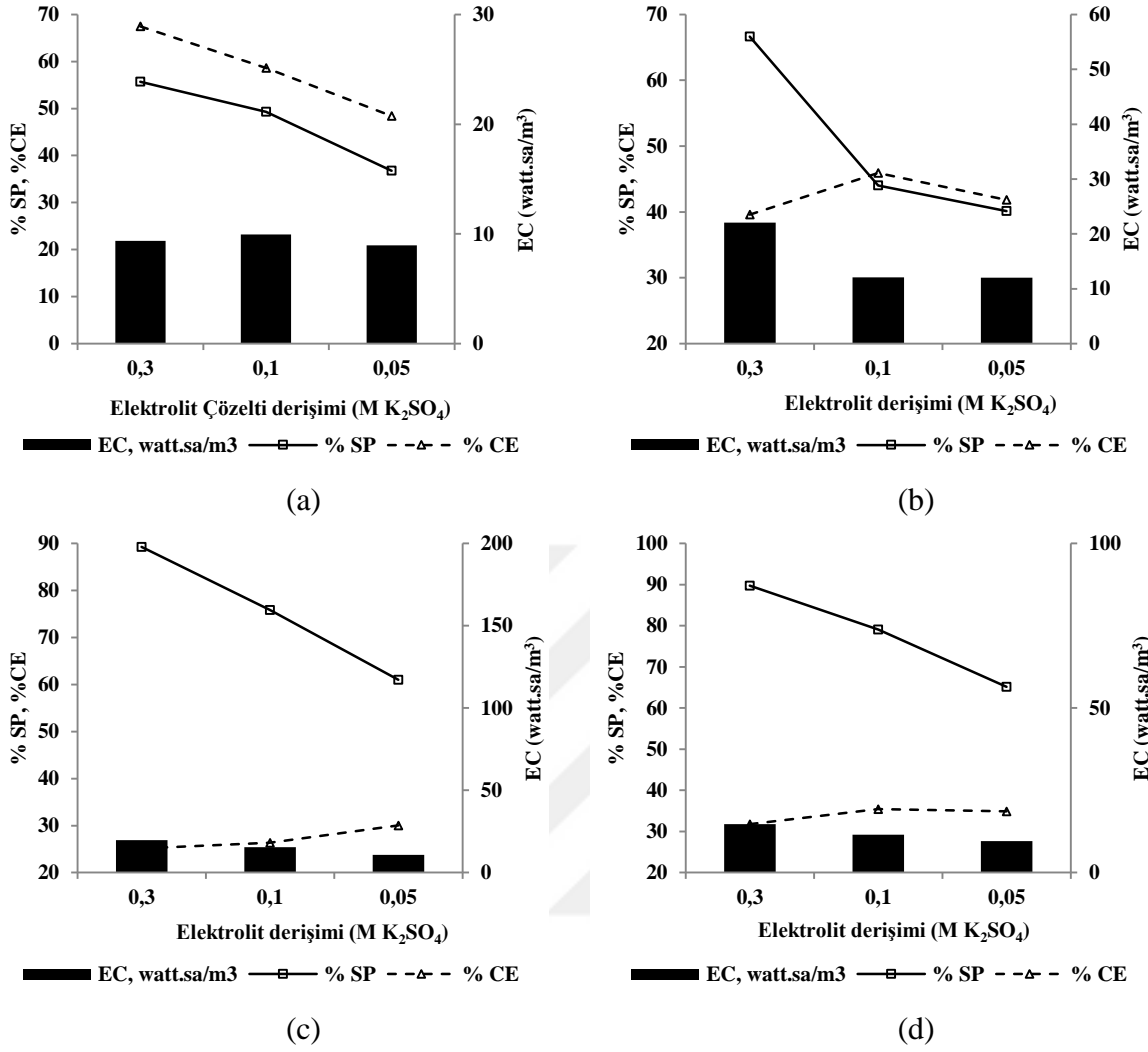
Şekil 3.16 Uygulanan farklı elektrolit derişimindeki Cu^{+2} derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDIR prosesi

ED prosesinde 0,05M, 0,1M ve 0,3M derişimindeki elektrolit çözeltilerine ait 300 dk sonundaki Cu^{+2} derişimleri sırası ile 63,20 mg/L, 50,67 mg/L ve 44,31 mg/L'dir. En yüksek giderim 0,3M K_2SO_4 elektrolit çözeltisi ile elde edilmiştir. Kullanılan K_2SO_4 elektrolit çözeltisinin yüksek derişimde olması hücre içindeki iletkenliği arttırmış, elektrik akımı iletimini kolaylaştırarak daha çok madde giderimini sağlamıştır.

EDR prosesine ait Şekil 3.16 b incelendiğinde 0,05 M ve 0,1 M K_2SO_4 derişimlerinin prosese olan etkisinin çok yakın olduğu görülmektedir. Elektrolit çözeltisinin derişimi arttırıldığında periyodik olarak ters çevrilen akımın da olumlu etkisi ile giderim hızlanmış ve 300 dk sonunda Cu^{+2} derişimi 100 mg/L'den 33,38 mg/L'ye düşmüştür. Diğer elektrolitler için ise bu değer sırası ile 62,51 mg/L ve 58,85 mg/L olup 0,3 M K_2SO_4 ile elde edilen değere göre oldukça yüksektir.

EDI prosesinde farklı derişimdeki elektrolit çözeltisinin etkisi incelendiğinde 0,05M, 0,1M ve 0,3M için 300 dk sonunda elde edilen Cu^{+2} derişimi sırası ile 38,97mg/L, 24,13 mg/L ve 10,70 mg/L'dir. Ayrıca 0,3M K_2SO_4 çözeltisi kullanıldığında 75.dk'da elde edilen Cu^{+2} derişimi 36,05 mg/L olup bu değer 0,05 M K_2SO_4 çözeltisi ile 300 dk sonunda elde edilebilmiştir. Sonuç olarak EDI prosesinde yüksek derişimde kullanılan elektrolit çözeltisi ile daha kısa sürede yüksek iyon giderimine ulaştığı söylenebilir.

EDIR prosesinde 0,3 M K_2SO_4 kullanıldığında 45. dk'da 100 mg/L olan Cu^{+2} derişimi 50,56 mg/L'ye inmiş olup prosesin kısa süredeki yüksek verimini ortaya koymuştur. Proseste kullanılan reçineler ve periyodik olarak akımın ters çevrilmesi de kullanılan yüksek derişimli elektrolit çözeltisinin verimine eklenince 300 dk sonunda bu değer 10,24 mg/L'ye kadar azalmıştır. Proses süresince 0,1M K_2SO_4 çözeltisinin etkisi de oldukça verimli görülmüş olup 60.dk'da 50,04 mg/L, 300 dk sonunda ise 20,90 mg/L Cu^{+2} derişimleri elde edilmiştir.



Şekil 3.17 Uygulanan farklı elektrolit derişimleri ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi
a) ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDIR prosesi

ED proseslerinde elektrolit çözeltisinin derişimi arttıkça giderim verimi ve akım verimi artmaktadır. Ancak bu durumun kullanılan elektrolit çözeltisi türüne göre değişebileceği unutulmamalıdır. Bu çalışmada 0,3 M K₂SO₄ çözeltisi kullanımı ile elde edilen %SP değeri %55,69, %CE değeri ise %67,46'dır. Bu değerler 0,1 M K₂SO₄ kullanıldığında sırası ile %49,32 ve %58,60 iken 0,05 M K₂SO₄ kullanıldığında ise %36,79 ve %48,40'tır. Elektrolit derişiminin ED prosesi için EC üzerine önemli bir etkisi olmadığı ise Şekil 3.17-a'dan görülmektedir.

EDR prosesi incelendiğinde giderim veriminin elektrolit derişimi arttıkça keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Elde edilen hesaplama sonuçlarına göre 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M K₂SO₄ elektrolitleri ile elde edilen %SP değerleri sırası ile % 40,11, %44,03 ve %66,63'tür. %CE ise

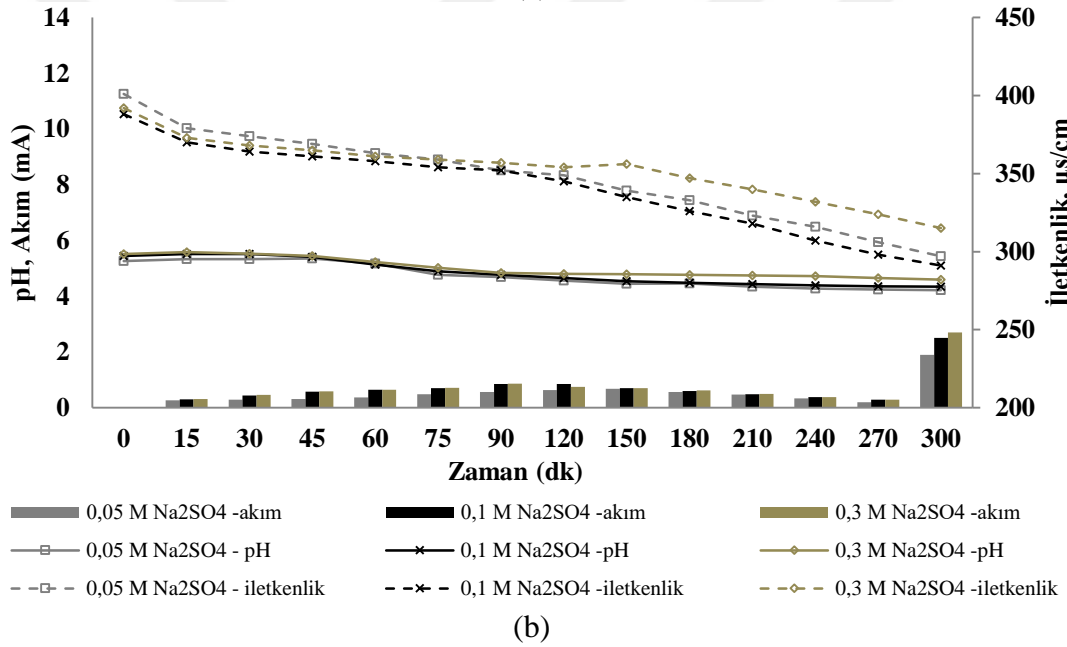
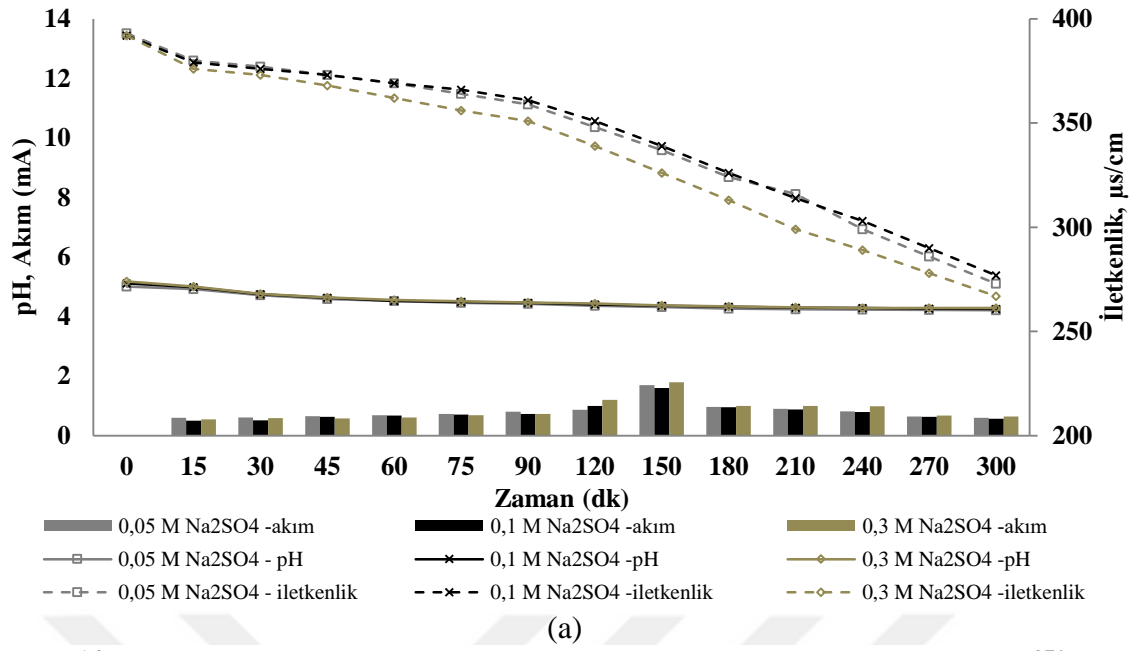
artan elektrolit derişimi ile azalmış buna bağlı olarak da EC değeri artmıştır. Bu durumda proses seçimi EC ve %SP değerleri göz önünde bulundurularak yapılmalıdır.

EDI prosesinde elde edilen değerler Şekil 3.17-c'de gösterildiği gibi artan elektrolit çözeltileri derişimi ile %SP ve EC artarken %CE azalmaktadır. %SP değerine bakıldığında 0,05M'dan 0,3 M K_2SO_4 çözeltilerine geğildiğinde %61,03'ten %89,30'a yükselmiştir. EC ve %CE değerleri farklı derişimdeki elektrolit türleri için çok keskin değişimler göstermemiştir.

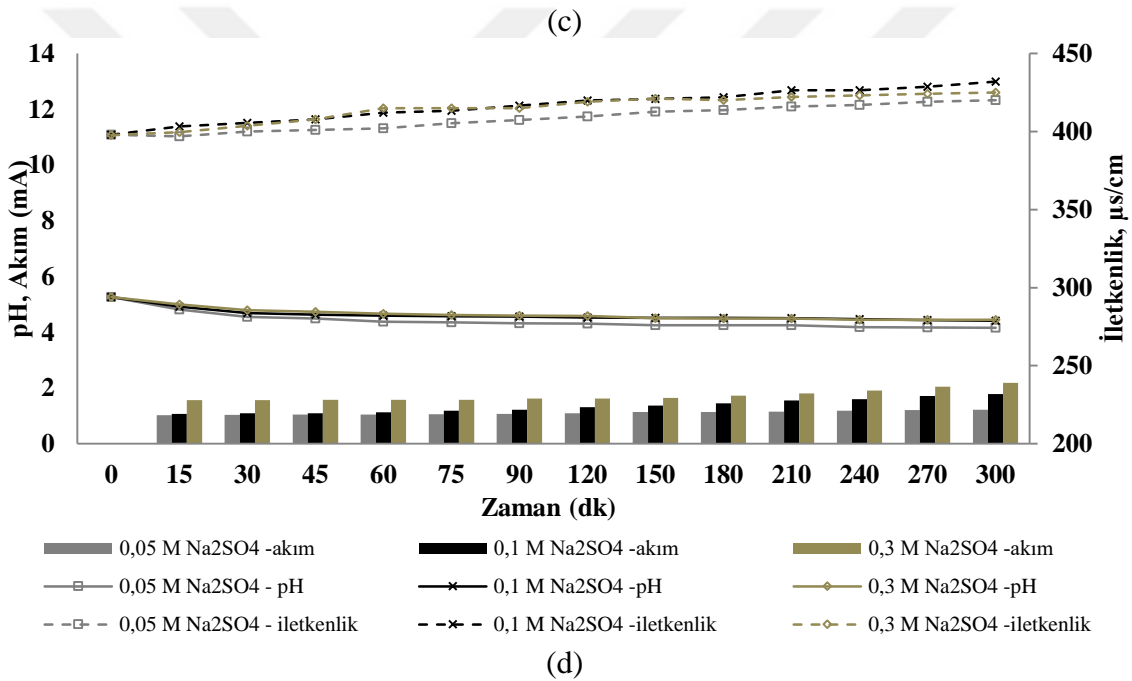
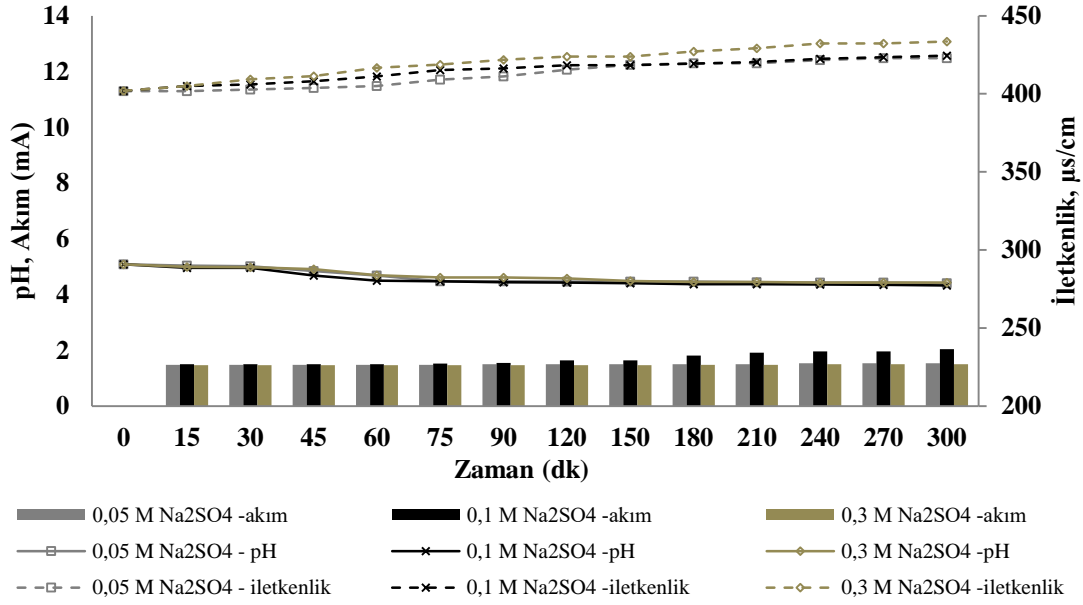
EDIR prosesinde farklı derişimdeki elektrolit çözeltileri EC ve %CE parametreleri için büyük farklılıklar ortaya koymamıştır. Ancak derişim arttıkça %SP' deki artış oldukça belirgindir. 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M elektrolit derişimleri için %SP değerleri sırası ile %65,18, %79,10 ve %89,76'dır. 0,3 M K_2SO_4 çözeltileri kullanıldığında ihtiyaç duyulan enerji miktarı 14,69 watt.sa/m³'tür. Elektrolit konsantrasyonu arttıkça iyon miktarı artmakta ve çözeltilerdeki iletkenlik yükselmektedir. Böylece giderim verimi de artmaktadır. Ancak elektrolit derişimi arttıkça akım değeri yükseldiğinden enerji gereksinimi de artmakta akım verimi düşmektedir.

3.1.6 Elektrolit Türünün Etkisi

Elektrolit türünün etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmada tüm prosesler için elektrolit çözeltileri değiştirilmiş ve Na_2SO_4 kullanılmıştır. Bir önceki adımda kullanılan elektrolit çözeltilerinin derişimleri ile karşılaştırılabilir olması amacı ile 0,3 M, 0,1 M ve 0,05 M olmak üzere üç farklı konsantrasyonla deneyler Na_2SO_4 ile tekrarlanmıştır. Elde edilen deneysel verilerden zamana bağlı pH, iletkenlik ve akım değişimi Şekil 3.18'de, Cu^{+2} derişim değişimi Şekil 3.19'da, akım verimi, ayırma verimi ve enerji tüketimi Şekil 3.20'de grafikleri çizilmiştir.



Şekil 3.18 Uygulanan farklı elektrolit türlerindeki pH, iletkenlik ve akım değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

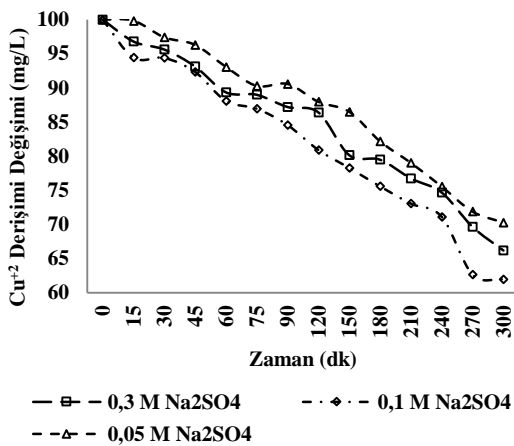


Şekil 3.18 (devam ediyor)

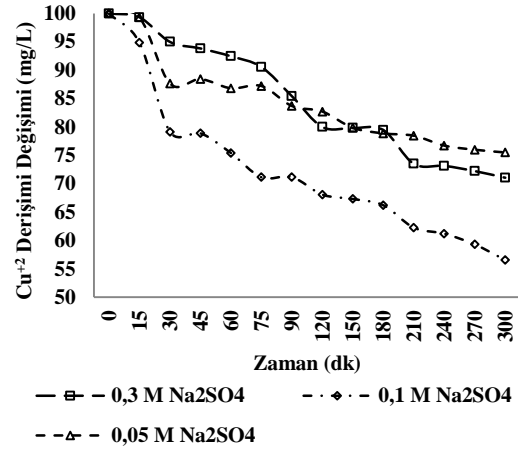
Proses içindeki iletkenlik değişimlerine bakıldığında ED hücresinde 300 dk sonunda iletkenlikler azalmış ancak en yüksek iletkenlik (277 $\mu\text{s/cm}$) değerine 0,1 M derişimindeki Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi ile ulaşılmıştır. pH değişimi çok fazla olmayan bu adımda akım değerleri 150. dakikaya kadar tüm elektrolit çözeltileri için artış göstermiş sonrasında tekrar azalmaya devam etmiştir. 392 $\mu\text{s/cm}$ ile başlanan iletkenlik değeri 300 dk sonunda 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M Na_2SO_4 için sırası ile 273 $\mu\text{s/cm}$, 277 $\mu\text{s/cm}$ ve 267 $\mu\text{s/cm}$ 'dir.

EDR prosesinde 300 dk sonunda akım değerlerinin birden yükseldiği gözlemlenmiştir. pH değerlerinde değişim olmadığı için bu farklılığın periyodik olarak ters çevrilen akımın membran çevresindeki birikmiş iyonları etkilediği ve ortamda iyon artışına sebep olduğu düşünülmektedir.

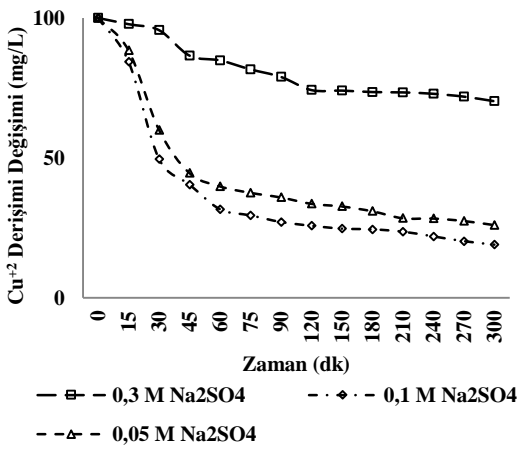
EDI prosesindeki iletkenlik pH ve akım grafiği incelendiğinde her üç parametrenin kararlı bir şekilde ilerlediği görülmüştür. Proseste anlık artış veya azalmalar olmamıştır. Bu durum prosesin kararlılığını ortaya koymuştur. Prosesin başından itibaren en yüksek akım (2,04mA) 0,1 M Na₂SO₄ kullanıldığında elde edilmiştir. EDİR prosesinde iletkenlik ve pH değerleri her üç elektrolit çözeltisi derişimi için benzer ve yaklaşık oranda ilerlerken akım değeri 0,3 M Na₂SO₄ kullanımında artmıştır. Derişim farkına göre elektrik iletkenliğindeki değişim elektrolit türüne göre farklılık göstermektedir. EDR prosesinde 0,1 M Na₂SO₄ kullanıldığında iletkenliğin biraz daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek derişimdeki Na₂SO₄ kullanımı akım miktarını arttıracığından elektrolit türüne göre derişiminin de optimize edilmesi oldukça önemlidir.



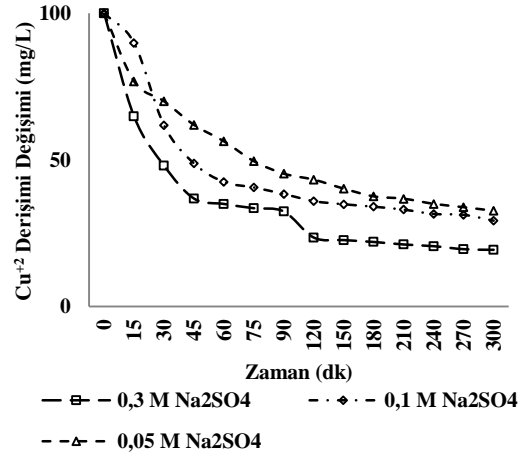
(a)



(b)



(c)



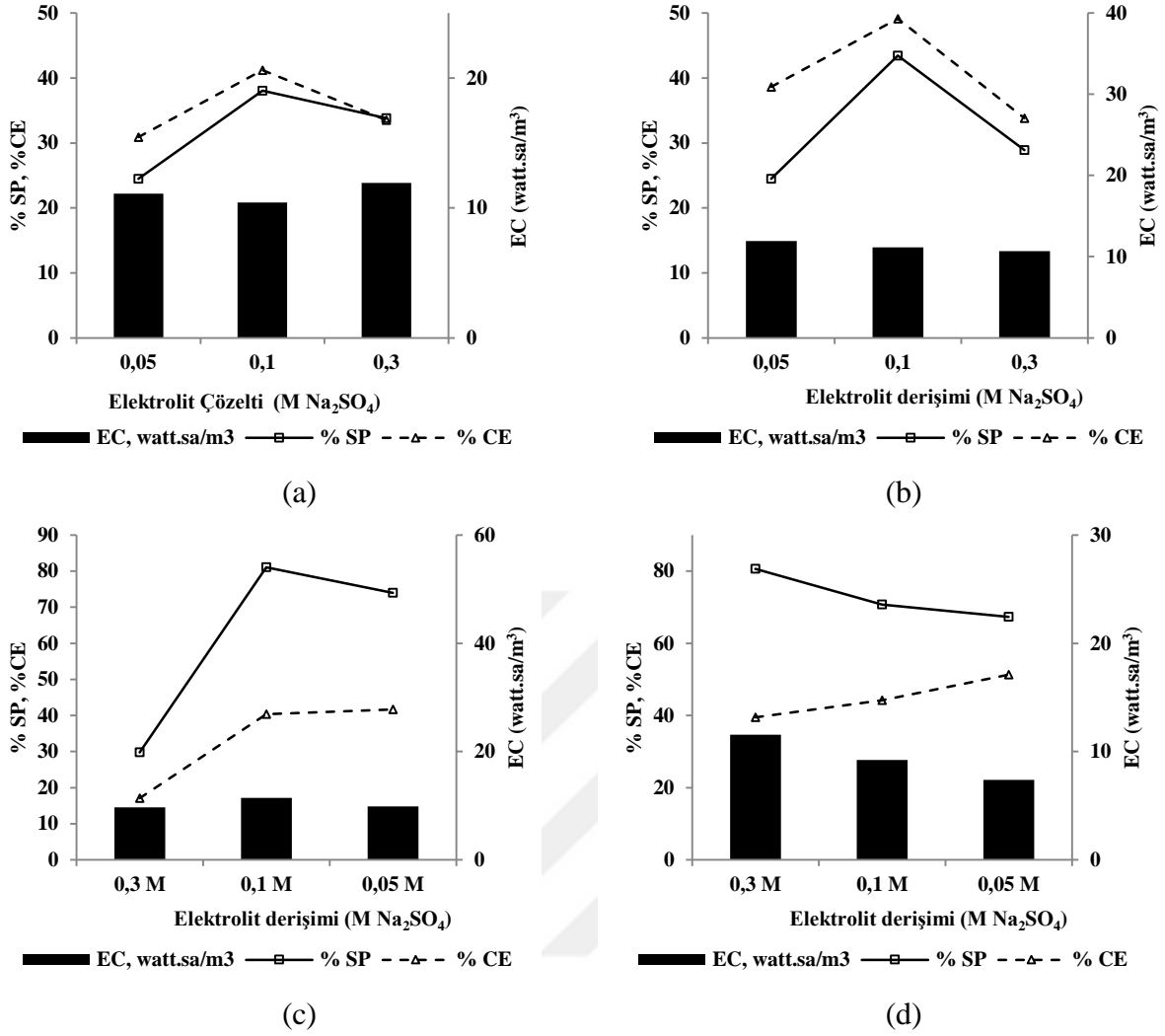
(d)

Şekil 3.19 Uygulanan farklı elektrolit türlerindeki Cu⁺² derişimi değişimi a)ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

Başlangıç Cu^{+2} derişimine bakıldığında ED prosesi için 0,1M Na_2SO_4 kullanımı daha uygun gözükmektedir. 100 mg/L başlangıç Cu^{+2} derişimine sahip proses sonunda 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltileri ile elde edilen son derişimler sırası ile 70,29 mg/L, 61,97 mg/L ve 66,20 mg/L'dir.

EDI prosesinde farklı elektrolit türünün etkisi incelendiğinde 0,3 M ve 0,05 M Na_2SO_4 ile elde edilen Cu^{+2} derişimleri birbirine çok yakınken, 0,1 M Na_2SO_4 ile elde edilen Cu^{+2} derişimi oldukça düşüktür (56,57 mg/L). Ayrıca 0,1 M Na_2SO_4 ile Cu^{+2} derişimindeki azalma diğerlerine göre oldukça hızlıdır.

EDIR prosesi Şekil 3.19-c'de de görüldüğü üzere yüksek derişimdeki elektrolit ile çok yüksek bir giderim sağlamazken 0,1 M Na_2SO_4 ile 300 dk sonunda Cu^{+2} derişimi 18,97 mg/L'ye düşmüştür. Bu da hücrede giderilen maddenin derişimi önemli olduğu kadar elektrolit çözeltilisinin türü ve derişiminin de önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Belirli bir sınırın üzerine çıkıldığında veya altına inildiğinde elektrolit çözeltileri de proses verimini olumsuz etkilemektedir. Elektrolit çözeltilerin elektriği iletme yetenekleri türüne, derişimine ve prosese göre değişim göstermektedir.



Şekil 3.20 Uygulanan farklı elektrolit türleri ile proseslerdeki %SP, %CE ve EC değişimi
a) ED prosesi b) EDR prosesi c) EDI prosesi d) EDİR prosesi

ED prosesi için Şekil 3.20-a'da gösterilen %SP, %CE ve EC değişim grafiği incelendiğinde 0,1 M derişimindeki elektrolit çözelti olan Na₂SO₄ kullanımı ile en yüksek %SP ile %CE ve en düşük EC değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu değerler sırası ile %38,03, %41,22 ve 10,43 watt.sa/m³'tür. En düşük %SP değeri %24,50 ile 0,05 M Na₂SO₄ kullanımında görülürken en yüksek EC değeri de 0,3 M Na₂SO₄ kullanımını ile 11,93 watt.sa/m³'tür. Bu durumda ED prosesi için en uygun elektrolit çözeltisi 0,1 M Na₂SO₄'tür.

EDR prosesi incelendiğinde %CE ve %SP' nin birlikte azalıp arttığı görülmektedir. İki parametrenin en yüksek değere ulaştığı nokta elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M Na₂SO₄ kullanımında gerçekleşmiştir. Bu değerler %SP için %43,43, %CE için ise %49,16'dır.

EDI prosesinde 0,3 M Na₂SO₄ kullanıldığında %29,76 olan giderim verimi 0,1 M Na₂SO₄ kullanıldığında aniden %81,03'e yükselmiştir. Bu değer sonrasında ise 0,05 M Na₂SO₄ kullanıldığında %73,94'e düşmüştür. EDI prosesin Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanıldığında yüksek derişimlerde giderim verimi bakımından iyi sonuçlar vermemektedir.

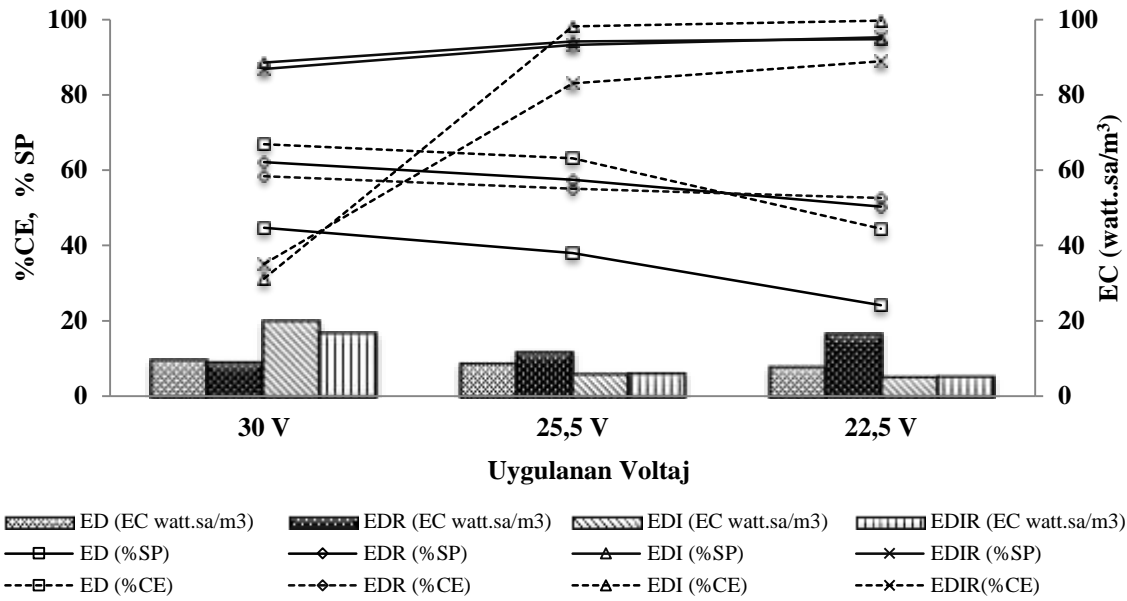
EDIR prosesindeki değişim Şekil 3.20-d'den incelendiğinde keskin artışların olmadığı ancak elektrolit çözeltisinin derişimi arttıkça %SP ve EC değerlerinin arttığı, %CE değerinin ise azaldığı görülmektedir. 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M Na₂SO₄ elektrolit derişimleri için %SP sırası ile %67,34, %70,69 ve 80,64'tür. %CE değerleri ise sırası ile %51,28, %44,20 ve %39,50'dir. Son olarak da EC değerleri sırası ile 7,38 watt.sa/m³, 9,23 watt.sa/m³ ve 11,55 watt.sa/m³'tür. Elektrolit çözeltilerin derişimi arttıkça her zaman giderim verimi de artmamakta, membranlarda tıkanmalara neden olarak asıl giderilmesi gereken iyonun yerini aldığı bilinmelidir. Bu nedenle prosesin verimli çalıştırılmasında elektrolit çözeltilerin türü kadar derişimi de önemlidir.

3.2 ED, EDR, EDI VE EDIR SİSTEMLERİNİN BİRBİRLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

ED, EDR, EDI ve EDIR prosesleri kendi içinde farklı parametrelere göre karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar yukarıda anlatılmıştır. Bu bölümde ise prosesler aynı koşullar altında uygulanan farklı parametrelerin %SP, %CE ve EC üzerine etkileri bakımından birbirleri ile karşılaştırılmış, birbirlerine göre olan eksiklikleri veya üstünlükleri ortaya konulmuştur.

3.2.1 Uygulanan Voltajın Etkisi

ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde 22,5V, 25,5V ve 30 V değerleri için proseslerin giderim verimi (%SP), akım verimi (%CE) ve enerji gereksinimi (EC watt.sa/m³) hesaplanmış ve Şekil 3.21'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Farklı voltajlarda 300dk sonunda ED, EDR, EDI ve EDIR prosesleri için %SP, %CE ve EC değerleri.

Elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında ED ve EDR prosesleri için %SP değeri artan voltajla artarken, EDI ve EDIR prosesleri için ise düşük voltajlarda yüksek %SP değerleri elde edilmiştir. ED ve EDR prosesleri karşılaştırıldığında ise her üç voltaj değerinde de EDR’deki %SP, ED prosesine göre daha yüksektir. Her iki processte de 25.5 ve 30 V dikkate alındığında akım verimi değerleri voltajın yükselmesi ile daha az artmaya başlamıştır. Bu proseslerin LCD değerine yaklaştığını göstermektedir. ED prosesine uygulanan elektriksel güç EDR prosesindeki gibi bir ters akım uygulaması olmadığından EDR prosesinde kullanılan güçten daha azdır bu nedenle ED prosesinin ayırma verimi düşük olmasına karşın, akım verimi daha fazladır. Ayrıca EDR proseslerinde akım veriminin düşük olması aralıklı olarak verilen ters akımlar sırasında kullanılan ilave enerjiden ve bu süre içerisinde iyonların seyreltik bölmeye yeniden geçişinden kaynaklanabilir. ED prosesinde 22,5 V, 25,5 V ve 30 V için elde edilen %SP değerleri sırası ile %24,10, %37,98 ve %44,75, EDR prosesinde ise %50,33, %57,43 ve %62,25’tir. ED ve EDR proseslerinde uygulanan voltaj arttıkça artan giderim verimi de literatürdeki ED çalışmaları ile de desteklenmektedir (Kabay et al. 2016, Marder et al. 2003). Ayrıca EDR ve ED proseslerinde %SP miktarları arasındaki fark uygulanan potansiyel azaldıkça artmıştır. Düşük gerilim uygulandığında membranların direncini yenmek zorlaştığından iyon taşınımının azaldığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar düşük voltaj değerlerinde ED prosesinin sistemin artan direncinden daha fazla etkilendiğini göstermektedir. EDR prosesinde ise akımın periyodik olarak ters çevrilmesi, prosesin kendi temizliğini yapmasına neden olarak yüzde giderim verimini olumlu bir şekilde

etkilemiştir. EDR prosesinde uygulanan voltajın azalması ile giderilen iyon miktarı azalırken, birim hacim başına tüketilen enerji miktarı artmıştır. Düşük voltaj değerlerinde EDR' nin güç tüketimi ve iyon giderimi fazla, ED'nin ise daha düşüktür. ED prosesleri için sınırlayıcı akım yoğunluğuna yakın çalışıldığında güç tüketimi uygulanan voltajın artması ile artmaktadır.

ED ve EDR proseslerinde voltajın düşmesi ile % CE azalırken, EDI ve EDIR proseslerinde artmıştır. Proseslerdeki %CE'deki değişim, % SP'deki değişimle uyumludur. EDI ve EDIR proseslerinde akım verimi ED ve EDR proseslerine göre oldukça yüksektir. Proseslere eklenen katyonik reçineler giderilen mol miktarını arttırmış ve bu durum akım veriminin yükselmesine neden olmuştur. ED prosesinin LCD değerine göre hesaplanan voltaj değerleri özellikle EDI ve EDIR prosesleri için değişkenlik gösterebilir. Elde edilen değerlere göre EDI prosesinin LCD değerinin daha düşük olabileceği ve bu nedenle yükselen voltajda giderim veriminin azaldığı düşünülmektedir. Mahmoud and Hoadley (2012) yaptıkları çalışmada EDI prosesi ile Cu^{+2} giderimini çalışmış ve prosesinde artan voltajla giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. Feng et al. (2008) EDI ile yaptıkları çalışmada artan voltajla Cu^{+2} giderimini %99,5'in üzerine çıkardıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada voltajın artması ile giderim veriminin artarken, akım veriminin düşebileceğini belirtmişlerdir. Yüksek potansiyellerde elektrot reaksiyonları sonucu H^+ ve OH^- üretimi artmaktadır. Sonuç olarak bu iyonlar konsantre bölmeye geçerek akım verimini düşürmektedirler.

EDIR prosesinde 22,5V değerinde %95,27 giderim verimi elde edilerek düşük voltajda diğer proseslere göre daha verimli olmuştur. Ayrıca EDIR prosesinin 22,5V'taki EC değeri de 5,25 watt.sa/m³ olup aynı voltajdaki ED (7,53 watt.sa/m³) ve EDR prosesine (16,43 watt.sa/m³) göre daha az enerji sarfiyatına sahiptir. EDIR proseslerinde akımın ters çevrilmesi çoğu zaman fazla enerji sarfiyatına neden olacağı düşünülürken, bu çalışmada kullanılan parametreler için ED prosesine göre daha düşük voltajlarda daha az enerji sarfiyatı elde edilmiştir. Birim hacim başına giderilen madde miktarı bakımından enerji gereksinimleri hesaplandığından düşük voltaj değerlerinde yüksek giderimler elde edilen EDIR prosesi bu çalışma için daha verimli bir prosesdir. ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde elde edilen sayısal değerler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Farklı voltaj uygulamalarında ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri

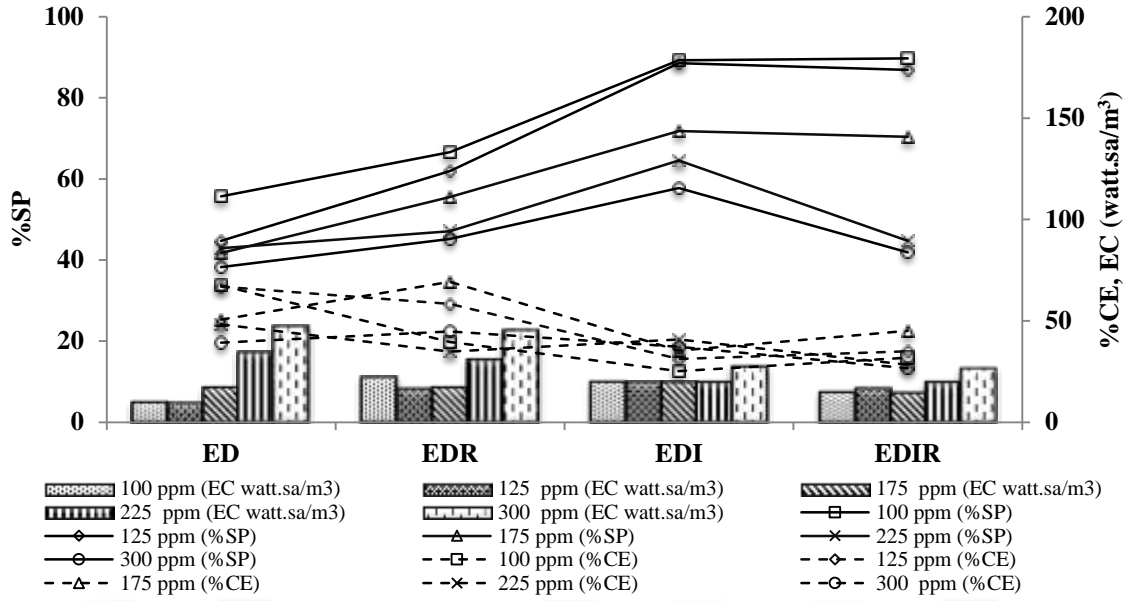
Uygulanan Voltaj	ED			EDR		
	30 V	25,5 V	22,5 V	30 V	25,5 V	22,5 V
% SP	44,75	37,98	24,10	62,15	57,43	50,33
%CE	66,87	63,12	44,5	58,44	55,11	52,66
EC (watt.h/m ³)	9,37	8,40	7,53	9,03	16,43	11,62
EC (watt.sa/mol)	10,64	11,23	15,86	8,01	13,49	11,92
Uygulanan Voltaj	EDI			EDIR		
	30 V	25,5 V	22,5 V	30 V	25,5 V	22,5 V
% SP	88,59	94,23	94,75	86,91	93,24	95,27
%CE	31,16	98,16	99,70	35,07	83,05	88,90
EC watt.h/m ³	19,69	5,91	5,18	16,56	6,14	5,25
EC (watt.sa/mol)	11,29	3,19	2,77	9,68	3,34	2,80

Çizelge 3.1’de verilen değerlere göre en yüksek giderim verimi %95,27 ile EDIR prosesinde 22,5 V değerinde görülmüştür. Bu değere ait olan akım verimi de oldukça yüksek olup %88,90’dır. Uygulanan voltajlarda enerji gereksinimi bakımından en düşük değerler 22,5 V değerinde çalıştırılan EDI ve EDIR proseslerinde sırası ile 5,18 watt.sa/m³ ve 5,25 watt.sa/m³ olarak elde edilmiştir.

Keramati et al. (2010) ED ve EDI proseslerini karşılaştırdıkları çalışmada prosese uygulanan voltaj ve akış hızının akım verimi üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre düşük voltaj değerlerinde EDI prosesinin daha başarılı olduğunu belirtmişlerdir. Uygulanan voltaj değerleri için elde edilen sonuçlar, yapılan bu çalışmayı desteklemektedir.

3.2.2 Başlangıç Ağır Metal Konsantrasyonunun Prosesler Üzerine Etkisi

Başlangıç ağır metal konsantrasyonunun etkisinin belirlenebilmesi amacı ile dört prosese de Cu⁺² konsantrasyonu 100, 125, 175, 225 ve 300 mg/L olarak hazırlanan besleme çözeltileri verilmiştir. Elde edilen giderim verimi (%SP), akım verimi (%CE) ve enerji gereksinimi (EC watt.sa/m³) Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22 Farklı besleme konsantrasyonlarında 300dk çalışma süresi sonunda ED, EDR, EDI ve EDIR prosesleri için %SP, %CE ve EC değerleri.

Şekil 3.22’den de görüldüğü üzere ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde başlangıç metal derişimi arttıkça yüzde giderim verimi düşmektedir. Bu tip proseslerin seyreltik çözeltilerde daha verimli çalışıyor olmasını desteklemektedir. Bununla birlikte hücre sayısı, çalışma süresi, akış hızı veya sisteme uygulanan voltaj değiştirilerek yüksek derişimlerde farklı sonuçlar da elde edilebilir. Çalışılan bu koşullar altında kullanılan prosesler için 100 mg/L değerinin sınır değer olduğu düşünülmektedir. Bu değer üzerinde prosesler konsantrasyon polarizasyonu, hücre içindeki iyon fazlalığı, voltajın yeterli gelmemesi gibi sebeplerden dolayı %SP bakımından olumsuz etkilenmiştir.

Kullanılan tüm proseslerde 100 mg/L Cu^{+2} besleme derişimi için en iyi yüzde giderim verimi EDIR prosesinde (%89,76) en düşük yüzde giderim verimi ise ED prosesinde (% 44,97) elde edilmiştir. EDIR prosesinde ED prosesine göre 2 kat fazla % SP değeri elde edilmiş ve bunun sebebi olarak ise sisteme eklenen reçinelerin ve polaritenin belirli aralıklarla ters çevriliyor olmasının etkisinin olduğu düşünülmektedir. Ancak konsantrasyon arttıkça EDIR prosesinde membran kapasitesinin aşılması ve konsantrasyon polarizasyonunun da etkisi ile % SP azalarak (300 mg/L için %41,93), ED prosesindeki %SP (% 36,05) ile çok yakın bir değere gelmiştir. ED ve EDI prosesleri karşılaştırıldığında %SP değerleri bakımından EDI prosesi daha yüksek verimlere ulaşmıştır. Aralarındaki fark besleme çözeltilerinin derişimi azaldıkça artmaktadır. Yapılan bir çalışmada da ED proseslerinin çok fazla seyreltik sularda yüksek direnç, enerji ihtiyacı ve polarizasyon nedeni ile EDI prosesine göre daha düşük verimler elde

ettiğini belirtmiştir (Bouhidel and Lakehal 2006). 100mg/L'deki giderim verimlerine bakıldığında bu durumu destekleyen sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Proseslerdeki %CE değerlerine bakıldığında değişen derişimlerde her proses kendi içinde birbirine yakın %CE'ye ulaşmıştır. Konsantrasyon arttıkça ED prosesindeki %CE düşüş gösterirken diğer prosesler bu kadar kararlı bir azalma göstermemişlerdir. Bunun sebebi ise her prosesin kullanılan kirletici derişimi bakımından kendine özgü bir sınır değeri olmasıdır. Bazı prosesler daha yüksek derişimleri tolere edebilirken bazı prosesler seyreltik çözeltilerde daha verimli giderim elde etmektedir. Ayrıca proseslerdeki akım verimindeki düşüşün konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklı olabileceği düşünülürse her proses için farklı derişimlerde farklı akım verimlerinin görülmesi beklenen bir durumdur.

Birim hacim başına tüketilen enerji ED prosesinde derişimle artmaktadır. Bu artış EDR ile karşılaştırıldığında bir miktar daha fazladır. Derişim arttıkça aradaki farkın kapandığı görülmektedir. Düşük derişimlerde EDR prosesinde elde edilen EC değeri ED' ye göre fazla olmasına karşın yüksek derişimlerde hemen hemen eşitlenmektedir. Bu eşitlenme EDI ve EDIR prosesleri için de geçerlidir. Başlangıç derişimi 225 ve 300 mg/L değerlerinde EDI ve EDIR' ye ait enerji ihtiyacının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Belli bir derişimden sonra membran direnci veya membran alanı iyon taşınımını sınırlamakta bu da prosteki akım değerinin değişmesini yavaşlatarak enerji sarfiyatını etkilemektedir.

ED, EDR, EDI ve EDIR için en yüksek EC değerleri sırası ile 47,06 watt.sa/m³, 45,06 watt.sa/m³, 27,19 watt.sa/m³, 26,25 watt.sa/m³ olup 300 mg/L Cu⁺² derişiminde elde edilmiştir. EDI ve EDIR için gerekli enerji çalışma süresince ve çoğu derişimde ED ve EDR prosesleri için gerekli enerjiden daha düşüktür. Prostese eklenen reçinenin giderim verimini arttırarak enerji gereksinimini düşürdüğü yapılan bu deneysel koşullar altında ortaya konulmuştur. Dört sistemde farklı besleme derişimlerinin kullanılması ile elde edilen sayısal değerler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Farklı besleme derişimleri uygulandığında ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri

ED						EDR				
Derişim (mg/L)	100	125	175	225	300	100	125	175	225	300
% SP	55.69	44.75	41.7	42.92	38.24	66.62	61.91	55.52	47.08	45.19
%CE	67.46	66.87	50.55	48.32	39.25	39.58	58.44	69.21	34.86	44.79
EC (watt.sa/m ³)	9.71	9.37	16.96	34.31	47.06	22.03	16.43	16,96	30.68	45.06
EC (watt.sa/mol)	11,07	10,64	14,76	22,57	26,04	21,02	13,46	11,07	18,34	15,87
EDI						EDİR				
Derişim (mg/L)	100	125	175	225	300	100	125	175	225	300
% SP	89,30	89,59	71,78	64,54	57,80	89,76	86,91	70,36	44,71	41,93
%CE	25,13	31,16	35,34	40,86	37,26	31,77	35,07	45,04	28,31	26,55
EC watt.sa/m ³	19,69	19,69	19,69	19,69	27,19	14,69	16,56	14,38	19,69	26,25
EC (watt.sa/mol)	14,00	11,29	9,95	8,61	9,96	10,39	9,68	7,41	12,43	13,25

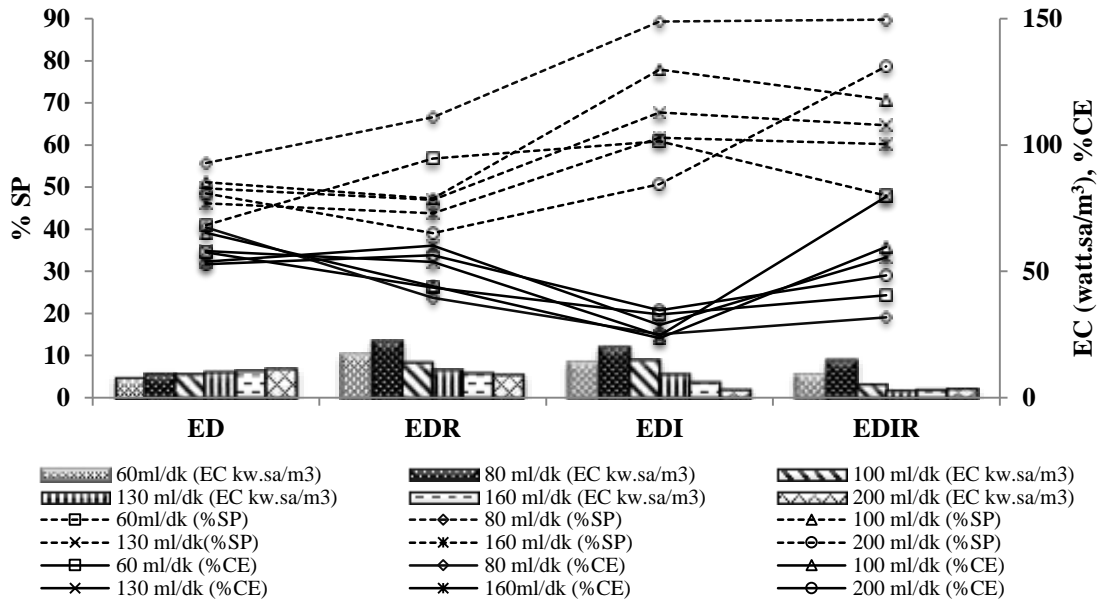
Çizelge 3.2’de verilen değerler dikkate alındığında diğer derişimlere göre 100 mg/L’de ED (%55.69), EDR (%66.62), EDI (%89,30) ve EDİR (%89,76) en iyi ayırma verimine sahiptir. % CE ise belli bir derişimden (ED 100mg/L, EDR 175 mg/L, EDI 225 mg/L, EDİR 175 mg/L) sonra azalmaktadır. Bu sistem direncini ifade eder. EDI için daha yüksek bir derişimde sistemin direncinin oluştuğu söylenilebilir. Derişimin artması çözeltilerin elektrik direncini düşüreceğinden akımın iletimini kolaylaştırır akım verimi belirli bir derişime kadar artar. Daha yüksek derişimlerde ise konsantrasyon polarizasyonuna neden olması veya voltajın düşük kalması nedeni ile akım veriminin düşmesi mümkündür. Özellikle ED prosesi için akım veriminin düşmesi sistemin direnç göstermesinin bir işaretidir. Aynı derişimde EDR, EDI ve EDİR prosesleri ED’ ye göre daha iyi ayırma verimine sahiptir.

ED ve ED’nin modifiye edilmesi ile oluşan proseslerin seyreltik çözeltilerde daha başarılı sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında 100 mg/L değerinde prosesler yüzde giderim verimi açısından pik değerine ulaşmış ve sonrasında artan konsantrasyon membranlar açısından tıkanmalara sebep olabileceğinden veya proseste olabilecek diğer dezavantajlarından dolayı giderim verimi düşmüştür. 100 mg/L’ nin altında çalışıldığında %SP’deki artışın konsantrasyonla artacağının görülmesi tahmin edilmektedir. Arar et al. (2011) EDI ile yaptıkları çalışmada artan başlangıç Cu⁺² konsantrasyonu ile Cu⁺² gideriminin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca başlangıç metal konsantrasyonu arttıka akım verimi de

artmıştır. Yapılan bu çalışmada ise %SP ve %CE değerlerindeki artışın başlangıç derişimi bakımından belirli bir sınıra kadar artış gösterdiği ortaya konulmuştur.

3.2.3 Akış Hızının Prosesler Üzerine Etkisi

Proseslerde kullanılan akış hızları iyon hareketini etkilemekte ve elde edilen temas süreleri prosesin verimini belirlemektedir. ED, EDR, EDI ve EDIR proseslerinde farklı akış hızlarında elde edilen %SP, %CE ve EC grafikleri Şekil 3.23'te gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Farklı akış hızlarında 300dk çalışma süresi sonunda ED, EDR, EDI ve EDIR prosesleri için %SP, %CE ve EC değerleri

Grafikte de belirtildiği gibi tüm akış hızlarındaki % SP değeri EDI prosesinde en yüksek değere (%89,76) ulaşmıştır. Ancak yüksek akış hızlarında genellikle %SP' nin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunu nedeni ise hücre içindeki iyonların yeterli temas süresine ulaşamaması ve iyon gideriminin sağlanamamasıdır. Belirli bir akış hızından sonra tüm prosesler için %SP düşmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ED, EDR, EDI ve EDIR prosesleri için en yüksek %SP değerleri sırası ile %55,69, %66,62, %89,30 ve %89,76'dır ve bu değerler 80ml/dk akış hızında elde edilmiştir. Akış hızı arttıkça giderim veriminin arttığı literatürde yapılan bazı çalışmalardan bilinmektedir (Arar et al. 2011). Bu proses için akış hızındaki sınır değer 80 mL/dk olduğu düşünülmektedir. Çünkü bu değer üstündeki akış hızlarında tüm proseslerin %SP değerleri düşüş göstermiştir. Proseslere ait deneysel sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Farklı akış hızı uygulamalarında ED, EDR, EDI ve EDİR sistemlerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri

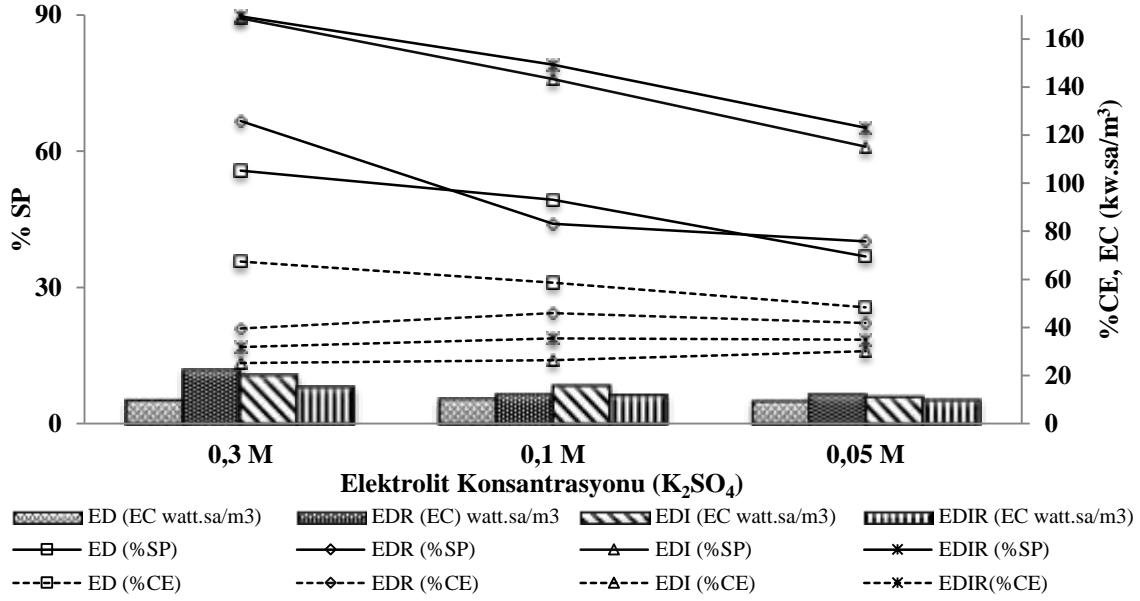
Akış Hızı (ml/dk)	ED						EDR					
	60	80	100	130	160	200	60	80	100	130	160	200
% SP	40,94	55,69	51,14	49,70	46,12	48,53	56,76	66,62	47,29	47,01	43,82	39,06
% CE	57,54	67,46	65,23	58,03	53,90	52,78	43,64	39,58	44,15	53,71	60,17	56,34
EC (watt.sa/m ³)	8,06	9,37	9,15	9,87	10,18	11,12	16,65	22,03	13,56	10,78	9,31	8,84
EC (watt.sa/mol)	12,50	10,68	11,36	12,61	14,02	14,55	18,64	21,00	18,22	14,57	13,51	14,39
Akış Hızı (ml/dk)	EDI						EDİR					
	60	80	100	130	160	200	60	80	100	130	160	200
% SP	60,91	89,30	77,90	67,72	61,69	50,68	47,98	89,76	70,76	64,70	60,18	78,71
% CE	32,93	25,13	23,55	24,53	28,81	34,54	40,51	31,77	59,73	79,60	55,50	48,42
EC (watt.sa/m ³)	13,58	19,69	14,53	9,15	5,86	3,21	8,75	14,69	5,25	2,76	3,03	3,61
EC (watt.sa/mol)	14,16	14,00	11,84	8,58	6,03	4,03	11,58	10,39	4,71	2,70	3,20	2,91

%CE değerlerine bakıldığında en yüksek %CE, ED için 80 ml/dk'da %67,46 elde edilirken, EDR' de 160 ml/dk'da %60,17, EDI' da 200 ml/dk'da %34,54 ve EDİR' de 130 ml/dk'da %79,60 elde edilmiştir. 80 ml/dk'da EDR, EDI ve EDİR için elde edilen %CE ise ED' ye göre oldukça düşüktür. 80 ml/dk akış hızının bu proseslerdeki iyon hareketliliği için yeterli olmadığı görülmektedir. Ancak yeterli deneysel işlem süresi prosesler için yeterli olduğundan 300 dk. sonunda 80 ml/dk akış hızında elde edilen % SP değerleri diğer prosesler için de oldukça yüksektir. Prosesler arasında en yüksek %CE 130 ml/dk'da %79,6 ile EDİR' de elde edilmiştir. Ancak bu akış hızında giderim veriminin (%64,70) çok yüksek olmadığı ve enerji gereksiniminin de 2,76 watt.sa/m³ olduğu görülmektedir. Giderim veriminin yüksek olduğu daha düşük akış hızlarında çalışmak bu şartlar altında proses maliyeti açısından daha uygun olacaktır.

EDR ve EDİR proseslerindeki enerji gereksinimleri karşılaştırıldığında, birim hacim başına gerekli enerji miktarı EDR prosesinde tüm akış hızları için daha yüksek çıkmıştır. EDİR prosesinde bulunan iyon değiştirici reçinelerin düşük akımlarda dahi iletkenliği artırması proses içindeki enerji gereksiniminin daha düşük olmasına neden olmuştur. EDR ve EDİR prosesinin karşılaştırıldığı başka bir çalışmada da farklı akış hızlarındaki enerji gereksinimi bakımından aynı sonuçlar elde edilmiştir (Lee et al. 2013).

3.2.4 Elektrolit Derişiminin Sistemler Üzerine Etkisi

Elektrolit konsantrasyonu elektromembran proseslerinin iletkenliğini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Çalışmanın bu aşamasında elektrolit konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için 3 farklı derişimdeki (0,3, 0,1, 0,05 M K₂SO₄) elektrolit çözelti tüm proseslerde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.24 ve Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.24 Farklı elektrolit konsantrasyonlarında 300 dk çalışma süresi sonunda ED, EDR, EDI ve EDIR sistemleri için %SP, %CE ve EC değerleri

Elektrolit konsantrasyonu azaldıkça, hücre içindeki iletkenlik azalmış ve dört processte de %SP' nin düşmesine neden olmuştur. Diğer yandan en yüksek %SP her üç elektrolit derişiminde de EDIR prosesinde elde edilmiştir. EDIR'deki %SP değerleri 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M için sırası ile %65,18, %79,10 ve %89,76'dır. Diğer prosesler için en yüksek %SP değerleri ise 0,3 M K₂SO₄ kullanıldığında elde edilmiş olup bu değerler EDI prosesinde %89,30, EDR prosesinde %66,63 ve ED prosesinde ise %55,69'dur. EDR, EDI ve EDIR proseslerinin %CE değerleri birbirine çok yakın olup, ED prosesinde elde edilen %CE değerleri daha yüksektir. Enerji gereksiniminin de artan elektrolit derişimi ile arttığı görülmektedir.

Proseslerdeki %CE değerleri incelendiğinde ED prosesinde elektrolit derişimi arttıkça %CE artarken EDR, EDI ve EDIR prosesleri için durum tam tersi olmuştur. ED prosesinde 0,05 M K₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanıldığında %48,40 olan akım verimi 0,3 M K₂SO₄ elektrolit

çözeltisi kullanıldığında %67,46'ya yükselmiştir. Aynı zamanda enerji gereksinimi de 8,96 watt.sa/m³'ten 9,37 watt.sa/m³'e yükselmiştir. Giderilen madde miktarının artmasıyla enerji gereksinimi yükselmiş olsa da diğer proseslere göre daha az enerji sarfiyatına ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. 0,3 M K₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanıldığında en yüksek %SP'ye (%89,76) sahip olan EDİR prosesi için ise enerji gereksinimi 14,69 watt.sa/m³'tür. Elde edilen sayısal değerler Çizelge 3.4'de verilmiştir.

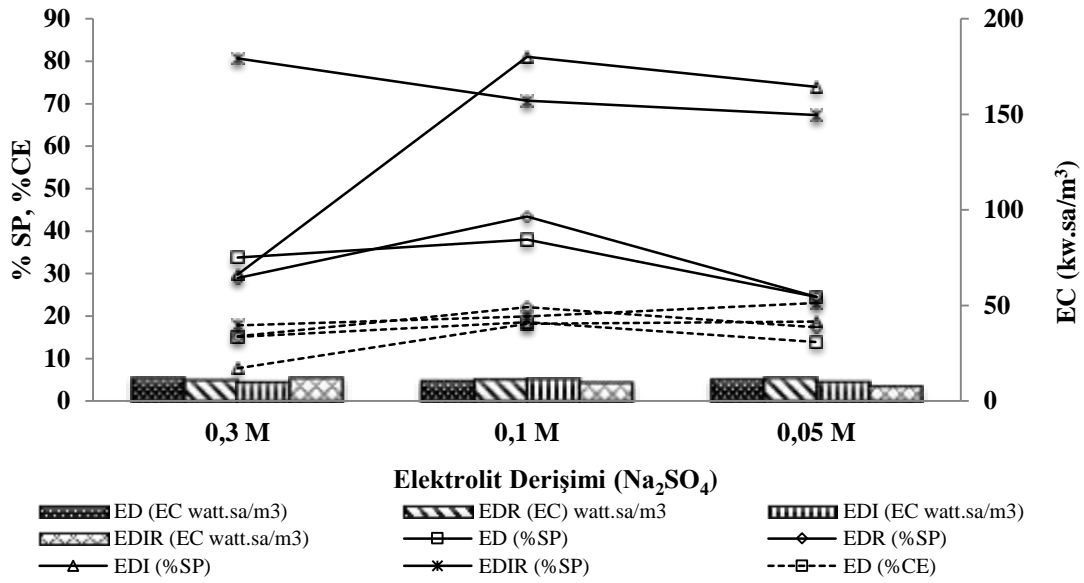
Çizelge 3.4 Farklı elektrolit derişimlerinde ED, EDR, EDI ve EDİR sistemlerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri

Elektrolit Derişimi	ED			EDR		
	0.05 K ₂ SO ₄	0.1 K ₂ SO ₄	0.3 K ₂ SO ₄	0.05 K ₂ SO ₄	0.1 K ₂ SO ₄	0.3 K ₂ SO ₄
% SP	36.79	49.32	55.69	40.11	44.03	66.63
%CE	48.40	58.60	67.46	41.85	45.93	39.58
EC (watt.sa/m ³)	8.96	9.96	9.37	12.03	12.09	22.03
EC (watt.sa/mol)	15,46	12,82	10,68	19,07	17,46	21,01
Elektrolit Derişimi	EDI			EDİR		
	0.05 K ₂ SO ₄	0.1 K ₂ SO ₄	0.3 K ₂ SO ₄	0.05 K ₂ SO ₄	0.1 K ₂ SO ₄	0.3 K ₂ SO ₄
% SP	61,03	75,87	89,30	64,18	79,10	89,76
%CE	30,03	26,35	25,13	34,89	35,43	31,77
EC watt.h/m ³	10,88	15,44	19,69	9,56	11,53	14,69
EC (watt.sa/mol)	11,32	12,92	14,00	9,32	9,26	10,39

Prosesler arasında en düşük EC değeri 8,96 watt.sa/m³ ile ED prosesinde 0,05 M K₂SO₄ kullanımında gerçekleşmiştir. Ancak %SP bu koşullarda %36,79'un üstüne çıkamamıştır. Tüm proseslerde elektrolit derişimi arttıkça iletkenlik değeri de artmış ancak enerji gereksinimini de yükselmiştir.

3.2.5 Elektrolit Türünün Sistemler Üzerine Etkisi

Elektrolit çözeltisinin türünün prosesler üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile tüm proseslerde elektrolit çözelti olarak Na₂SO₄ kullanılmış ve diğer elektrolit çözeltide olduğu gibi 0,3 M, 0,1 M ve 0,05 M olmak üzere 3 farklı derişimi çalışılmıştır. Her üç derişim için elde edilen sonuçlar Şekil 3.25'te ve Çizelge 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.25 Farklı elektrolit türünün 300 dk sonunda ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinde %SP, %CE ve EC üzerine etkisi.

Şekil 3.25'e göre %SP bakımından en yüksek değerin % 81,03 ile EDI prosesinde 0,1 M Na₂SO₄ kullanıldığında elde edildiği görülmektedir. 0,1 M Na₂SO₄ kullanıldığında ED, EDR ve EDİR için elde edilen %SP değerleri sırası ile %38,03, %43,43 ve %70,69'dur. Aynı elektrolit derişimindeki % CE ise ED, EDR, EDI ve EDİR için sırası ile %41,22, %49,16, %40,36 ve %44,20 olup birbirlerine oldukça yakın değerlerdir. Enerji gereksinimleri incelenen proseslerde değerlerin çok yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle düşük elektrolit derişimi ile yüksek %SP oranına sahip olan EDI prosesinin 0,1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi ile kullanılması proses maliyeti açısından da faydalı olacaktır.

Çizelge 3.5 Farklı elektrolit türünde (Na₂SO₄) ED, EDR, EDI ve EDİR sistemlerinde elde edilen %SP, %CE ve EC değerleri

Elektrolit Türü	ED			EDR		
	0.05 Na ₂ SO ₄	0.1 Na ₂ SO ₄	0.3 Na ₂ SO ₄	0.05 Na ₂ SO ₄	0.1 Na ₂ SO ₄	0.3 Na ₂ SO ₄
% SP	24.50	38.03	33.80	24.5	43.43	28.93
%CE	30.92	41.22	33.54	38.64	49.16	33.8
EC (watt.sa/m ³)	11.09	10.43	11.93	11.95	11.15	10.68
EC (watt.sa/mol)	23,70	17,42	22,41	20,84	16,31	23,46
Elektrolit Türü	EDI			EDİR		
	0.05 Na ₂ SO ₄	0.1 Na ₂ SO ₄	0.3 Na ₂ SO ₄	0.05 Na ₂ SO ₄	0.1 Na ₂ SO ₄	0.3 Na ₂ SO ₄
% SP	73,94	81,03	29,76	67,34	70,69	80,64
%CE	41,63	40,36	17,06	51,28	44,20	39,50
EC watt.h/m ³	9,87	11,42	9,68	7,38	9,23	11,55
EC (watt.sa/mol)	8,48	8,95	20,66	6,96	8,29	9,09

Çizelge 3.5 incelendiğinde EDI ve EDIR proseslerindeki %SP değerleri birden yükselmiş olup, prosese eklenen katyon değiştirici reçinelerin bu artışta etkisinin büyük olduğu düşünölmektedir. Tüm derişimlerde iki elektrolit çözelti karşılaştırıldığında ise K_2SO_4 çözeltisinin iletkenliği Na_2SO_4 çözeltisine göre daha yüksek olduğundan %SP değerlerinin de yüksek olmasına neden olduğu düşünölmektedir.



BÖLÜM 4

DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında elektrokimyasal ayırma proseslerinden ED, EDR, EDI ve EDİR proseslerinin ayırma verimleri ve bakırın seyreltik çözeltilerden ayrılması çalışılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Söz konusu proseslerin performansı yüzde giderim verimleri, yüzde akım verimleri ve enerji tüketim değerleri ile belirlenmiştir. Proseslerin işletme parametreleri ise sınırlayıcı akım yoğunluğu, uygulanan voltaj, akış hızı, başlangıç derişimi ve elektrolit özellikleridir.

Yapılan çalışmada sınırlayıcı akım yoğunluğu, ED prosesi için belirlenmiştir. Uygulanan voltajın etkisinin belirlenmesi için, bulunan bu sınırlayıcı akım yoğunluğu değerinin %100, %85 ve %75'i kullanılmıştır.

Tüm proseslerde her bir işletme parametresinin etkisi belirlenerek karşılaştırılması için aynı aralık ve değerlerde çalışılmıştır. Uygulanan voltaj; 22,5 V, 25,5 V ve 30 V, başlangıç derişimi; 100 mg/L, 125 mg/L, 175 mg/L, 225 mg/L ve 300 mg/L Cu^{+2} , akış hızı; 60 mL/dk, 80 mL/dk, 100 mL/dk, 130 mL/dk, 160 mL/dk ve 200 mL/dk, elektrolit derişimi; 0,05 M, 0,1 M ve 0,3 M, elektrolit türü K_2SO_4 ve Na_2SO_4 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1'de ED prosesi için belirlenen optimum işletme parametrelerinde çalıştırılan tüm prosesler için performans değerleri verilmiştir. ED prosesindeki en yüksek %SP değerinin %55,69 olduğu ve aynı şartlar altında EDR, EDI ve EDİR proseslerinde elde edilen % SP'nin sırası ile %66,63, %89,30 ve %89,76 olduğu görülmektedir. EDİR prosesi için en uygun şartlar kullanılmamasına karşılık proses en yüksek giderim verimine sahiptir. Yüzde giderim verimleri olarak karşılaştırıldığında prosesler EDİR > EDI > EDR > ED olarak sıralanmaktadır.

Çizelge 4.1 ED sisteminde elde edilen en iyi sonuçlara sahip parametrelerin EDR, EDI ve EDİR sistemleri ile karşılaştırılması (Uygulanan voltaj:30V, Başlangıç Cu^{+2} Derişimi: 100 mg/L, Akış hızı:80mL/dk, Elektrolit: 0,3M K_2SO_4)

Performans Değerleri	ED	EDR	EDI	EDİR
%SP	55,69	66,63	89,30	89,76
%CE	67,46	39,58	25,13	31,77
EC watt.sa/m³	9,37	22,03	19,69	14,69
EC watt.sa/mol	10,68	21,01	14,00	10,39

EDI ve EDİR proseslerindeki yüksek ayırma verimi proste kullanılan iyon değiştiricinin olumlu etkisini göstermektedir. EDR prosesindeki ayırma veriminin ED prosesinden daha iyi olmasının nedeni ise iyonların akım yönünün periyodik olarak değişmesinden kaynaklı daha kolay hareket edebilmeleri olabilir.

ED prosesi en yüksek akım verimine sahiptir. Çünkü işletme koşulları olarak ED prosesi için belirlenen optimum değerler kullanılmıştır. Diğer proseslerde akım veriminin daha düşük olmasının nedeni çalışılan voltaj aralığının bu prosesler için LCD değerinin altında kalması olabilir. EDR'nin akım verimi ED'ye göre daha düşüktür. Bunun nedeni ise ters olarak uygulanan akımın iyon taşınımı için kullanılamaması ve her ters akım verildiğinde bir miktar iyonun seyreltik bölmeye geri dönmesi olabilir. EDİR prosesinin akım verimi ise EDI prosesine göre daha yüksektir. Yukarıda belirtilen çalışma koşullarında yüzde akım verimleri açısından prosesler ED > EDR > EDİR > EDI olarak sıralanabilir.

EDR prosesi enerji ihtiyacı en fazla olan prostedir. Bunun nedeni polaritenin ters çevrilmesi sırasında seyreltik bölmeye yüksek oranda geçen iyonların yeniden konsantre bölmeye geçmesi için kullanılan enerjidir. Çalışma koşulları ED prosesi için optimize edilen değerler olduğundan enerji gereksinimi oldukça düşüktür. Proseye uygulanan voltaj verimli bir şekilde iyon gideriminde kullanılmış ilave bir enerji gereksinimi olmamıştır. EDR prosesinin enerji ihtiyacı EDİR prosesinin enerji ihtiyacından daha fazladır. Bunun nedeni EDİR prosesinde polaritenin ters çevrilmesi sırasında iyonların membrandan fazla uzaklaşmadığı için yeniden taşınmasında kullanılan enerjinin daha az olması ile açıklanabilir. En yüksek enerji gereksiniminden en düşük enerji gereksinimine göre prosesleri EDR > EDI > EDİR > ED olarak sıralamak mümkündür.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yapılan deneysel işlemler sonucunda prosesler değişen işletme parametreleri üzerinden birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Değişen şartlar prosesleri farklı şekillerde etkilemiş ve bu etkilerin sebepleri incelenmiştir.

Proseslere uygulanan voltaj değişiminin etkisi incelendiğinde, voltaj artışı ile iyon hareketliliğini sağlayan elektriksel alanın ve giderim veriminin arttığı bilinmektedir. Ancak bu durum sınırlayıcı akım yoğunluğu (LCD) ile sınırlanmaktadır. Her prosesin kendine ait bir LCD değeri vardır. Bu değer aşıldığında voltaj artsa dahi akım değişmez ve sistemdeki %SP sabit duruma geçer. Voltaj artışı devam ettikçe de konsantrasyon polarizasyonu sonucu giderilen iyon sayısında azalma görülür. ED prosesinde 30V değerinde en yüksek yüzde giderim verimi elde edilmişken, diğer proseslerde daha düşük voltajlarda yüksek yüzde giderim verimlerinin elde edilmesi de bu durumun bir sonucudur. EDI ve EDIR proseslerinin LCD değerinin daha düşük olduğu düşünülmektedir. Bu iki prosesdeki voltajın artması ile %SP değerindeki düşüş bu düşüncüyü desteklemektedir.

EDI ve EDIR proseslerinde farklı voltajların uygulandığı çalışmada birbirine yakın performans değerlerine ulaşılmıştır. Ancak EDIR prosesinde ayırma verimi daha iyi iken, uygulanan elektriksel akımın polaritesinin ters çevrilmesi nedeni ile enerji tüketimi yüksek ve akım verimi ise düşüktür. Bu durum membran ömrü ve prosesin kullanım süresinin iyileştirilmesi göz önüne alındığında ihmal edilebilecek seviyededir. Bunun yanı sıra EDI prosesinde sürekli iyon bulunması ile akımın zamanla azalması sorunu ortaya çıkmadığından EDI prosesi düşük voltajlarda daha yüksek ayırma ve akım verimine ulaşabilir. Uygulanan voltaj 30V olduğunda proseslerdeki %SP sıralaması EDI > EDIR > EDR > ED şeklindedir.

Elektromembran proseslerde besleme çözeltisinin başlangıç derişimi arttıkça ortamdaki iyon miktarı artar ve bu durum hücre içindeki iletkenliği artırır. Ancak çok yüksek derişimlerde

sınır değeri aşılar, membran tıkanmaları meydana gelir ve prosesler olumsuz etkilenir. Yapılan bu çalışmadaki tüm proseslerde besleme çözeltisinin Cu^{+2} derişimi arttıkça %SP azalmıştır. Bu nedenle uygulanan şartlarda prosesler için başlangıç ağır metal derişimi olarak 100 mg/L sınır değeri olarak belirlenmiştir. 100 mg/L Cu^{+2} besleme çözeltileri kullanıldığında prosesler %SP bakımından $\text{EDIR} > \text{EDI} > \text{EDR} > \text{ED}$ şeklinde sıralanabilir. Seyreltik çözeltilerde ED prosesi EDI prosesine göre daha yüksek dirence sahiptir ve konsantrasyon polarizasyonundan daha çok etkilenir. Bu nedenle de ED prosesi en düşük giderim verimine sahiptir.

ED ve ED prosesinin modifiye edilmesi ile oluşan proseslerde akış hızı arttıkça membran etrafında zamanla oluşan film tabakasının kalınlığı inceler ve iyon geçişi kolaylaşarak giderim verimi artar. Ancak çok yüksek akış hızlarında iyonlar membranlar veya reçineler ile yeterli temas süresi bulamayabilir. Tüm prosesler için en iyi %SP 80 mL/dk akış hızında elde edilmiştir. 80 mL/dk akış hızı için elde edilen %SP değerlerinin sıralanması $\text{EDIR} > \text{EDI} > \text{EDR} > \text{ED}$ şeklindedir. EDI ve EDIR proseslerinin yüksek akış hızlarındaki enerji gereksinimleri de oldukça düşüktür. Bu iki proses kullanılan reçineler ile kısa sürede yüksek giderim verimine ulaşmıştır.

Hücre içindeki iletkenliği ve elektrotların korunmasını sağlayan elektrolit çözeltilerin derişimi arttıkça prosesin iletkenliği artar. Ancak çok yüksek derişimlerdeki elektrolit çözeltiler bazı durumlarda sistemde fazla iyon yüküne ve membranda tıkanmalara sebep olabilir. Yapılan bu çalışmada elektrolit çözelti olarak öncelikle K_2SO_4 kullanılmış ve farklı derişimdeki etkileri belirlenmiştir. Kullanılan elektrolit çözeltisinin derişimi arttıkça proseslerdeki giderim verimi de artmış, en yüksek yüzde giderim verimi 0,3 M K_2SO_4 kullanıldığında elde edilmiştir. Bu derişimdeki proseslerin %SP sıralaması $\text{EDIR} > \text{EDI} > \text{EDR} > \text{ED}$ şeklindedir. %SP düşük olmasına karşılık ED prosesinde elde edilen %CE diğer proseslere göre en yüksek değerdir. Uygun voltajın ED prosesine göre belirlenmesinin bu durumdaki etkisi büyüktür. 0,3 M Na_2SO_4 kullanıldığında ise %SP sıralaması $\text{EDIR} > \text{ED} > \text{EDI} > \text{EDR}$ şeklindedir. Her iki elektrolit çözelti karşılaştırıldığında ise K_2SO_4 ile yapılan deneylerde elde edilen yüzde giderim verimleri daha yüksektir.

Çizelge 4.1'e göre özellikle EDI ve EDIR proseslerinde %80'in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Bu proseslerin bireysel olarak optimize edilmesi ile ağır metal gideriminin hem maliyet hem de ayırma verimi yönünden iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Özellikle EDI

ve EDİR prosesleri için LCD çalışması yapılarak bu proseslerde uygun voltaj değerleri belirlenebilir ve akım verimlerinde artış sağlanabilir.

Derişim artışının, yüzde giderim verimi üzerindeki net etkisini görebilmek için daha düşük başlangıç derişimlerinde çalışılması uygun olabilir. Çünkü bu çalışmada belirlenen 100mg/L'lik başlangıç derişimi, en üst sınır değere çok yakındır.

Akış hızının etkisini daha iyi ortaya koyabilmek için akış hızı çalışma aralığı düşürülerek akış değerleri birbirine daha yakın seçilebilir.

EDI ve EDİR prosesinde katyon değiştirici reçine yerine karışık reçinelerin kullanılması da denenebilir. Ayrıca reçine miktarı, boyutu, türü ve yapısının proses verimine etkisi de araştırılabilir. EDR ve EDİR proseslerinde de akımı ters çevirme periyotları değiştirilerek prosese olan etkileri belirlenebilir.

Sonuç olarak ED prosesi düşük derişimdeki çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesi için uygun bir prosestir. Ancak derişim yükseldikçe membranın ömrünün uzaması ve proses sürekliliği için EDİR prosesinin en uygun proses olacağı öngörülebilir.



KAYNAKLAR

- Abo-Farha S A, Abdel-Aal A Y, Ashour I A and Garamon S E** (2009) Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 190-194.
- Abou-Shady A, Peng C, Almeria O J and Xu H** (2012) Effect of pH on separation of Pb (II) and NO₃⁻ from aqueous solutions using electrodialysis. *Desalination*, 285: 46-53.
- Ali B S M, Hafiane A, Dhahbi M and B. H** (2014) Electrodialytic Removal of Cadmium from Brackish Water: Effects of Operating Parameters. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 3: 67-77.
- Ali B S M, Hamrouni B and Dhahbi M** (2010a) Electrodialytic defluoridation of brackish water: effect of process parameters and water characteristics. *Clean Soil, Air, Water*, 38: 623-629.
- Ali B S M, Mnif A, Hamrouni B and Dhahbi M** (2010b) Electrodialytic desalination of brackish water: effect of process parameters and water characteristics. *Ionics*, 16: 621-629.
- Alvarado L and Chen A** (2014) Electrodeionization: principles, strategies and applications. *Electrochimica Acta*, 132: 583-597.
- Arar Ö, Yüksel Ü, Kabay N and Yüksel M** (2011) Removal of Cu²⁺ ions by a micro-flow electrodeionization (EDI) system. *Desalination*, 277: 296-300.
- Arar Ö, Yüksel Ü, Kabay N and Yüksel M** (2014) Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review. *Desalination*, 342: 16-22.
- AWWA** (1990) Water treatment plant design. Baruth E E, Fourth Edition ISBN 0-07-141872-5, McGraw-Hill, USA, 598 pp/s.
- Baker R W** (2012) Ion exchange membrane processes- electrodialysis. *Membrane Technology and Applications*, Third Edition, ISBN: 9780470020395, Wiley, USA, 417-451.
- Barragan V M and Ruiz-Bauza C** (1998) Current–voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205: 365-373.
- Bazinet L** (2005) Electrodialytic phenomena and their applications in the dairy industry: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: 525-544.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Benvenuti T, Krapf R S, Rodrigues M A S, Bernardes A M and Zoppas-Ferreira J** (2014) Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 129: 106-112.
- Bouhidel K-E and Lakehal A** (2006) Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency. *Desalination*, 193: 411-421.
- Buzzi D C, Viegas L S, Rodrigues M A S, Bernardes A M and Tenório J A S** (2013) Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. *Minerals Engineering*, 40: 82-89.
- Chao Y-M and Liang T M** (2008) A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal. *Desalination*, 221: 433-439.
- Chiapello J M and Gal J Y** (1992) Recovery by electrodialysis of cyanide electroplating rinse waters. *Journal of Membrane Science*, 68: 283-291.
- Choi J H, Lee H J and Moon S H** (2001) Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 238: 188-195.
- Cifuentes L, García I, Arriagada P and Casas J M** (2009) The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}$ solutions. *Separation and Purification Technology*, 68: 105-108.
- DPT** (2001) Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu. *Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu*, Teşkilatı D P, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ISBN 975-19-2861-3 Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 11-18.
- Ergun E, Tor A, Cengelolu Y and Kocak I** (2008) Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Separation and Purification Technology*, 64: 147-153.
- Feng X, Gao J-s and Wu Z-c** (2008) Removal of copper ions from electroplating rinse water using electrodeionization. *Journal of Zhejiang University*, 9: 1283-1287.
- Feng X, Wu Z and Chen X** (2007) Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water. *Separation and Purification Technology*, 57: 257-263.
- Fu F and Wang Q** (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92: 407-418.
- Fu L, Wang J and Su Y** (2009) Removal of low concentrations of hardness ions from aqueous solutions using electrodeionization process. *Separation and Purification Technology*, 68: 390-396.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gherasim C V, Krivcik J and Mikulasek P** (2014) Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 256: 324-334.
- Ghosh P, Samanta A N and Ray S** (2011) Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, 266: 213-217.
- Goodman N B, Taylor R J, Xie Z, Gozukara Y and Clements A** (2013) A feasibility study of municipal wastewater desalination using electro dialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation. *Desalination*, 317: 77-83.
- Güvenç A and Karabacakolu B** (2005) Use of electro dialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater. *Desalination*, 172: 7-17.
- Harman H** (2010) Hidrometalurjik yöntemlerle bakır kimyasalları üreten tesislerden çıkan bakır içerikli atıksuların iyon değişimi metodu ile temizlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul 67 s.
- Hu H, Li X, Huang P, Zhang Q and Yuan W** (2017) Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *Journal of Environmental Management*, 203: 1-7.
- Huang S Y, Fan C S and Hou C H** (2014) Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 278: 8-15.
- Jablonska B and Siedlecka E** (2015) Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds. *Journal of Environmental Management*, 155: 58-66.
- Kabay N, Arar Ö and Bunani S** (2016) Water treatment by electromembrane processes. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, Hankins N and Singh R, ISBN: 978-0-444-63312-5, John Fedor, Boston, USA, 181-214.
- Kabay N, Arar Ö, Samatya S, Yüksel Ü and Yüksel M** (2008) Separation of fluoride from aqueous solution by electro dialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 107-113.
- Kanavova N, Machuca L and Tvrzník D** (2014) Determination of limiting current density for different electro dialysis modules. *Chemical Papers*, 68: 324-329.
- Karabackoğlu B** (2001) Seyreltik çözeltilerden gümüş iyonlarının uzaklaştırılmasında elektrodializinin uygulanması. *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir 136s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Katz W E** (1979) The electro dialysis reversal (EDR) process. *Desalination*, 28: 31-40.
- Keramati N, Moheb A and Ehsani M R** (2010) Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Merox tower using membrane systems: Electro dialysis and electrodeionization processes. *Desalination*, 259: 97-102.
- Krol J J, Wessling M and Strathmann H** (1999) Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science*, 162: 145-154.
- Lee G** (2011) Effects of operating parameters on the removal performance of electro dialysis for treating wastewater containing cadmium. *Desalination and Water Treatment*, 35: 150-157.
- Lee H J, Hong M K and Moon S H** (2012) A feasibility study on water softening by electrodeionization with the periodic polarity change. *Desalination*, 284: 221-227.
- Lee H J, Song J H and Moon S H** (2013) Comparison of electro dialysis reversal (EDR) and electrodeionization reversal (EDIR) for water softening. *Desalination*, 314: 43-49.
- Lee H J, Strathmann H and Moon S H** (2006) Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity. *Desalination*, 190: 43-50.
- Lee J W, Yeon K H, Song J H and Moon S H** (2007) Characterization of electroregeneration and determination of optimal current density in continuous electrodeionization. *Desalination*, 207: 276-285.
- Li L, Pan D a, Li B, Wu Y, Wang H, Gu Y and Zuo T** (2017) Patterns and challenges in the copper industry in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 127: 1-7.
- Lu H, Wang Y and Wang J** (2014) Removal and recovery of Ni²⁺ from electroplating rinse water using electrodeionization reversal. *Desalination*, 348: 74-81.
- Mahmoud A and Hoadley A F A** (2012) An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. *Water Research*, 46: 3364-3376.
- Marder L, Bernardes A M and Zoppas Ferreira J** (2004) Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. *Separation and Purification Technology*, 37: 247-255.
- Marder L, Sulzbach G O, Bernardes A M and Ferreira J Z** (2003) Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electro dialysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14: 610-615.
- Meng H, Deng D, Chen S and Zhang G** (2005) A new method to determine the optimal operating current (I_{lim}) in the electro dialysis process. *Desalination*, 181: 101-108.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mohammadi T, Razmi A and Sadrzadeh M** (2004) Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination*, 167: 379-385.
- Montalvo L G A, Escamilla C O, Gómez J A D and Rodríguez-Torres I** (2009) Limiting current studies in an electrodialysis cell: influence of mean linear velocity and KCl concentration in the diluate channel. *ECS Transactions*, 20: 83-90.
- Nataraj S K, Hosamani K M and Aminabhavi T M** (2007a) Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination*, 217: 181-190.
- Nataraj S K, Hosamani K M and Aminabhavi T M** (2007b) Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination*, 217: 181-190.
- Nikbakht R, Sadrzadeh M and Mohammadi T** (2007) Effect of operating parameters on concentration of citric acid using electrodialysis. *Journal of Food Engineering*, 83: 596-604.
- Papadopoulos A, Fatta D, Parperis K, Mentzis A, Haralambous K J and Loizidou M** (2004) Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and Purification Technology*, 39: 181-188.
- Park J S, Song J H, Yeon K H and Moon S H** (2007) Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes. *Desalination*, 202: 1-8.
- Peng C, Liu Y, Bi J, Xu H and Ahmed A-S** (2011) Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis. *Journal of Hazardous Materials*, 189: 814-820.
- Pilat B V** (2003) Desalination and the environment: fresh water for all industrial application of electrodialysis reversal systems. *Desalination*, 158: 87-89.
- Polat Ş** (2007) Polimer membranlar kullanılarak ağır metallerin sulu çözeltilerden filtrasyon tekniği ile ayrılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Afyon, 62 s.
- Ravikumar Y V L, Sridhar S and Satyanarayana S V** (2013) Development of an electrodialysis–distillation integrated process for separation of hazardous sodium azide to recover valuable DMSO solvent from pharmaceutical effluent. *Separation and Purification Technology*, 110: 20-30.
- Resmigazete** (2004) Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği.
- Rodrigues M A S, Amado F D R, Bischoff M R, Ferreira C A, Bernardes A M and Ferreira J Z** (2008) Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane. *Desalination*, 227: 241-252.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Song J H, Yeon K H, Cho J and Moon S H** (2005) Effects of the operating parameters on the reverse osmosis-electrodeionization performance in the production of high purity water. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22: 108-114.
- Spoor P B, Veen W R t and Janssen L J J** (2001) Electrodeionization 1: Migration of Nickel ions absorbed in a rigid, Macroporous Cation-exchange Resin. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 523-530.
- Srivastava N K and Majumder C B** (2008) Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 151: 1-8.
- Strathmann H** (2010) Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264: 268-288.
- Stricker N E G** (2001) Removal of salts from urine by electrodialysis using batch recirculation: fouling effect. *Master Thesis*, University of Puerto Rico, Chemical Engineering, Puerto Rico, 105 pp.
- Sun X, Lu H and Wang J** (2016) Brackish water desalination using electrodeionization reversal. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 104: 262-270.
- Takahashi K, Umehara K, Cruz G P T, Nii S and Kawaizumi F** (2005) Mutual separation of two monovalent metal ions by multistage electrodialysis. *Chemical Engineering Science*, 60: 727-734.
- Tanaka Y** (2007) Ion exchange membranes: fundamentals and applications. *Membrane Science and Technology* Tanaka Y, 12, ISBN:978-0-444-51982-5, Elsevier, The Netherland, 546.
- Valerdi Perez R and Ibanez Mengual J** (2001) Current—voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents. *Desalination*, 141: 23-37.
- Valero F and Arbos R** (2010) Desalination of brackish river water using Electrodialysis Reversal (EDR): Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. *Desalination*, 253: 170-174.
- Wen R, Deng S and Zhang Y** (2005) The removal of silicon and boron from ultra-pure water by electrodeionization. *Desalination*, 181: 153-159.
- Wood J, Gifford J, Arba J and Shaw M** (2010) Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. *Desalination*, 250: 973-976.
- Xing Y, Chen X, Yao P and Wang D** (2009) Continuous electrodeionization for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 67: 123-126.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Yeon K H, Song J H and Moon S H** (2004) A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant. *Water Research*, 38: 1911-1921.
- Yıldız A H** (2000) Membran sistemi ile florürün arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, 84 s.
- Zhang Z and Chen A** (2016) Simultaneous removal of nitrate and hardness ions from groundwater using electrodeionization. *Separation and Purification Technology*, 164: 107-113.
- Zhang Z, Liba D, Alvarado L and Chen A** (2014) Separation and recovery of Cr(III) and Cr(VI) using electrodeionization as an efficient approach. *Separation and Purification Technology*, 137: 86-93.
- Zuo W, Zhang G, Meng Q and Zhang H** (2008) Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization. *Desalination*, 222: 187-196.



ÖZGEÇMİŞ

Elif ÖZTEKİN, 1983 yılında Kocaeli' nde doğdu. İlköğretim ve liseyi Kocaeli' nde okudu. 2001 yılında Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü' nde başladığı lisans öğreniminden 2005 yılında mezun oldu. 2009-2012 yıllarında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı. 2012 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde 2011 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Çevre Mühendisliği Bölümü 67100 İncivez/ZONGULDAK

Tel: 0 372 291 11 00

e-posta: elif.alaydin@beun.edu.tr