

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN KURŞUN, BAKIR VE
NİKEL GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ERSİN AYTAÇ

TEMMUZ 2016

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN KURŞUN, BAKIR VE
NİKEL GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Ersin AYTAÇ

DANIŞMAN: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

ZONGULDAK
Temmuz 2016

KABUL :

Ersin AYTAÇ tarafından hazırlanan “Elektrodiyaliz Yöntemi ile Atıksulardan Kurşun, Bakır ve Nikel Gideriminin Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 29/07/2016

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: Doç. Dr. Hülya BÖKE ÖZKOÇ

19 Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Doç. Dr. Murat Emre KARTAL

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü

Üye: Yrd. Doç. Dr. Sefa KOCABAŞ

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./..../2016



Prof. Dr. Baki HAZER
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.”



Ersin AYTAÇ

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN KURŞUN, BAKIR VE NİKEL GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Ersin AYTAÇ

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

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Süreyya ALTIN

Temmuz 2016, 149 sayfa

Ağır metallerin neden olduğu su kirliliği sorunları günümüzde önemli çevresel problemlerden biridir. Son yıllarda elektrokimyasal yöntemler ağır metal kirleticileri içeren özel atıksuların arıtılmasında ön plana çıkmaya başlamıştır. Elektrodializ yöntemi ise ağır metal giderimde/geri kazanımda en çok tercih edilen elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Daha önceki çalışmalar genellikle tek metal veya tek kirletici üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışma kapsamında hem birden fazla metalin farklı kombinasyonlarının yapılması, hem de sistemin verimini etkileyen tüm parametrelerin işletmeye olan etkisinin bilimsel olarak ortaya konması açısından literatür bilgileri olarak özgün bir çalışma olmuştur. Yapılan çalışma kapsamında, elektrodializ prosesinde ayırmaya etki eden farklı çalışma koşullarının incelenmiş ve her bir deneysel çalışmanın sonuçları birbirleri ile karşılaştırılarak önemli ve kapsamlı bir bilgi birikimi oluşturulmuştur.

ÖZET (devam ediyor)

Çalışmada sanayi atıksularında en çok rastlanan ağır metal türleri olan kurşun, bakır ve nikelin elektrodializ sistemi ile giderimi/geri kazanımı amaçlanmıştır. Ayrıca elektrodializ sisteminin veriminin artırılması ve optimum çalışma koşullarının elde edilmesi amacıyla işletme parametrelerinin (voltaj, debi, besleme çözeltisinin başlangıç pH değeri, besleme çözeltisinin derişimi, elektrolit çözeltisinin derişimi) etkileri incelenmiştir. İşletme parametreleri karşılaştırılırken elektrodializ sisteminin performans kriterleri olan akım verimi, giderim verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarı ilgili eşitlikler yardımıyla hesaplanarak değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ilk adımında tekli metal deneyleri yapılmıştır. Genellikle her bir metal türü için işletme parametreleri benzer performans etkileri göstermektedir. Elde edilen genel sonuçlar; Sisteme uygulanan voltajın artırılması sınırlayıcı akım değerine kadar sistemde taşınan iyon miktarını da artırmaktadır. Debinin artırılmasında taşınan iyon miktarlarını çalışma aralığındaki değerler için artırmıştır. Debinin artırılması ile akım verimi azalmakta, kullanılan enerji miktarı ise artmaktadır. Başlangıç pH değerleri incelendiğinde giderim verimi en iyi pH = 6 için belirlenmiştir. pH değerinin düşmesi akım veriminin azalması ve bunun bir sonucu olarak enerji tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Başlangıç metal derişimleri incelendiğinde, derişimin artması ile giderilen iyon miktarlarının arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte ayırma verimi azalmaktadır. Elektrolit derişiminin artması ile ise prosesin verimi bir değere kadar artmaktadır. Daha yüksek derişimlerde membran polarizasyonu ve tıkanması sorunları ortaya çıkmaktadır. Deneysel çalışmaların ikinci bölümünde besleme çözeltisi içeriğinin farklı metal türleri içermesi durumunda sisteme olan etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda göze çarpan ilk bulgu aynı derişim değerlerine sahip metal iyonlarının giderim verimleri arasındaki farklardır. Bütün deneysel sonuçlarda giderim verimleri sırasıyla $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ şeklinde sıralanmıştır.

Çalışmadan elde edilen verilere göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. Elektrodializ prosesinin metal ayırma işlemlerinde etkili bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir. Çalışma koşullarının optimizasyonu ile sistemin performansı artırılabilir. Besleme çözeltisinde farklı metal türlerinin bulunması durumunda, metalin türü, sayısı ve derişimine göre çalışma koşullarının değiştiği görülmektedir. Her bir metal türü sistemin ayırma verimini ve enerji tüketimini farklı şekilde etkilemektedir.

ÖZET (devam ediyor)

Anahtar Kelimeler: Elektrodializ, Ağır Metal Giderimi\Geri Kazanımı, İşletme Parametrelerinin Etkisi, Hidrasyon Enerjisi, Aktarım Sayısı

Bilim Kodu: 615.02.01.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

REMOVAL OF LEAD, COPPER AND NICKEL FROM WASTEWATER USING ELECTRODIALYSIS PROCESS

Ersin AYTAÇ

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Süreyya ALTIN

July 2016, 149 pages

Water pollution problems caused by heavy metals is one of today's major environmental problems. In recent years, electrochemical methods have begun to come to the fore in the purification of specific wastewater containing heavy metal pollutants. Electrodialysis process is one of the most preferred electrochemical method in removal / recovery of heavy metals. Previous studies have generally focused on one single metal or pollutants. This study has been a unique work on understanding the effect of more than one metal ion type in solution as well as the impact on all parameters affecting the efficiency of the system. With this study, different operating conditions effecting the electrodialysis have been investigated and each experimental results have been compared to each other for important and comprehensive knowledge.

The aim of the study is removal/recovery of most common types of heavy metals such as lead, copper and nickel in industrial wastewater with electrodialysis system. Furthermore, in order to obtain the optimum working conditions and to enhance the efficiency of the electrodialysis system,

ABSTRACT (continued)

effects of operating parameters (voltage, flow rate, the initial pH of the feed solution, concentration of feed solution, concentration of electrolyte solution) has been investigated.

Comparison of the operating parameters have been performed with performance criterias such as current efficiency, removal efficiency, specific electrical energy consumption and amount of matter removed. Usually for each metal type operating parameters shows similar performances.

In the first part of the study single metal ion containing feed solutions have been examined. The overall results, until the limiting current value, increasing applied voltage increases the amount of ions transferred in system. Increasing the flow rate has increased transferred ion values in between operation range. Reversly an increasement of flow rate has dropped the cuurent efficiency and raised the electrical energy consumption. When initial pH of feed solution has been monitored best removal efficiency performance has been caught in pH = 6. Decreasing pH value resulted a decrease in current efficiency and as a result of this an increasement in the electrical energy consumption. When initial metal concentrations were examined, it was found that increasing initial concentration has increased the amount of ions removed. However, the removal efficiency has reduced. Increasing electrolyte concentration has increased the process productivity. But for further increasment in electrolyte concentration may cause concentration polarization and membrane fouling problems.

In the second part of the experimental work, the effects of feed solution containing different types of metal ions has been monitored. Preliminary findings in the study were removal efficiency differences for different metal ion types. For all experimental results, removal efficiencies were $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ respectively. According to the data obtained from the study led to the following conclusions. Electrodialysis process can be used as for metal removal effectively. The performance of the system can increase by optimization of the operating conditions. In the presence of different metal species in the feed solution, operating conditions can vary according to metal type, number and concentration. Each metal type effects removal efficiency and electrical energy consumption in different ways.

Keywords: Electrodialysis, Heavy Metal Removal\Recovery, Effect of Operating Parameters, Hydration Energy, Transference Number.

Science Code: 615.02.01.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bűyűk ilgi ve anlayıőını gűrdűgűm, tez çalıőmasının baőlamasından bitimine kadar her konuda bana yardımcı olan, bilgi ve desteęi ile karar mekanizmasında en önemli rolű űstlenen tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. Sűreyya ALTIN' a sonsuz saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

Tez çalıőmamda yardımlarını esirgemeyen, tecrűbeleriyle bana ıőık tutan tez izleme komite űyeleri Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTIN'a ve Doç. Dr. Adnan TOPUZ'a sonsuz saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

Doktoranın en baőından itibaren her konuda desteklerini esirgemeyen deęerli arkadaőlarım Sayın Arő. Gör Betűl Tuba GEMİCİ, Arő. Gör. Ömer GŪNGR ve Arő. Gör. Elif ÖZTEKİN'e sonsuz saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

Beni bugűnlere getiren ve benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteęini esirgemeyen çok deęerli annem, babam ve kardeőlerime teőekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 AĞIR METALLER VE ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	3
2.1 ÇALIŞMADA KULLANILAN AĞIR METAL TÜRLERİ, KAYNAKLARI VE ETKİLERİ.....	5
2.1.1 Kurşun.....	5
2.1.2 Bakır.....	5
2.1.3 Nikel.....	6
2.2. AĞIR METALLERİN GİDERİM VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ.....	7
2.2.1 Adsorpsiyon	7
2.2.2 Kimyasal Çöktürme	8
2.2.3 Elektrokimyasal Yöntemler	9
2.2.4 İyon Değişimi.....	9
2.2.5 Biyosorpsiyon	10
2.2.6 Fitoremediasyon.....	11
2.2.7 Ultrafiltrasyon	12
2.2.8 Nanofiltrasyon.....	13
2.2.9 Ters Ozmos	13

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.10 Flotasyon.....	14
BÖLÜM 3 ELEKTROKİMYASAL ARITIM SÜREÇLERİ	15
3.1 ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)	15
3.2 ELEKTROFLOTASYON (EF)	16
3.3 ELEKTROFENTON	16
3.4 ELEKTROOKSİDASYON (EO _x)	17
3.5 ELEKTROKİMYASAL SÜREÇLERDE ELEKTRİKSEL İLETİM	18
3.5.1 Ohm Kanunu	18
3.5.2 Faraday Kanunu	19
BÖLÜM 4 ELEKTRODİYALİZ	21
4.1 ELEKTRODİYALİZ SİSTEMİNİ OLUŞTURAN PARÇALAR	27
4.1.1 Elektrotlar	27
4.1.2 Elektrolit Çözeltileri.....	28
4.1.3 İyon Değiştirici Membranlar.....	28
4.1.3.1 İyon Değiştirici Membran (İDM) Türleri.....	31
4.1.4 Pompalar	33
4.1.5 Güç Kaynağı	33
4.1.6 Rezervuarlar	33
4.1.7 Çerçeveler, Ayırıcılar ve Plakalar (Kasa)	34
4.2 ELEKTRODİYALİZ SÜRECİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER.....	34
4.2.1 İşletme Parametrelerinin Elektrodializ Sistemi Üzerine Etkileri.....	34
4.2.1.1 Besleme Çözeltisinin Derişimi.....	34
4.2.1.2 Voltajın veya Akım Yoğunluğunun Etkisi	35
4.2.1.3 Sıcaklık.....	36
4.2.1.4 Besleme Çözeltisinin Debisi	36
4.2.1.5 Membran Türü.....	39
4.2.1.6 Besleme Çözeltisinin Başlangıç pH'sı	39

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2.2 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu	40
4.2.3 Membran Tıkanması ve Derişim Polarizasyonu	43
4.3 GELİŞTİRİLEN YENİ ELEKTRODİYALİZ SÜREÇLERİ	46
4.3.1 Ters Elektrodializ (EDR)	46
4.3.2 Elektrodeiyonizasyon (EDI)	47
4.3.3 Elektrokimyasal İyon Değişimi	48
4.3.4 Bipolar Membranlarla Elektrodializ (BMED)	48
4.3.5 Elektro-elektrodializ (EED)	49
4.3.6 Membran Reaktörlere İyon Değişim Membranlarının Entegrasyonu	51
4.3.7 Kapasitif Deiyonizasyon	52
4.4 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNDE AKI, AKIM VERİMİ, ÖZGÜL ELEKTRİKSEL ENERJİ TÜKETİMİ, GİDERİM VERİMİ VE GİDERİLEN MADDE MİKTARI	53
4.5 İYONİK YARIÇAP, HİDRASYON ENERJİSİ VE İYONİK MOBİLİTE	55
4.6 AKTARIM SAYISI.....	58
BÖLÜM 5 MATERYAL VE YÖNTEM.....	61
5.1 ÇALIŞMADA KULLANILAN METAL KATYONLARININ ÖZELLİKLERİ.....	61
5.2 ELEKTRODİYALİZ SİSTEMİ.....	61
5.3 ELEKTRODİYALİZ MODÜLÜ	62
5.4 İYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI	65
5.5 POMPALAR	66
5.6 GÜÇ KAYNAĞI	66
5.7 ÇÖZELTİLER.....	67
5.8 ANALİZLER.....	67
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA	69
6.1 TEK TİP METAL İYONU İÇEREN (BAKIR, NİKEL veya KURŞUN) BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMININ İNCELENMESİ.....	69
6.1.1 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu Değerinin Saptanması	69

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.1.2 Voltajın Etkisi	70
6.1.3 Debinin Etkisi	74
6.1.4 Besleme Çözeltisinin pH Değerinin Etkisi	77
6.1.5 Besleme Çözeltisinin Derişiminin Etkisi	81
6.1.6 Elektrolit Çözeltisi Derişiminin Etkisi	85
6.2 İKİ TİP METAL İYONU İÇEREN (BAKIR + NİKEL, BAKIR + KURŞUN veya KURŞUN + NİKEL) BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMININ İNCELENMESİ.....	88
6.2.1 Kurşun ve Bakır İçeren Besleme Çözeltilerinin Arıtımının İncelenmesi	89
6.2.2 Nikel ve Bakır İçeren Besleme Çözeltilerinin Arıtımının İncelenmesi	96
6.2.3 Nikel ve Kurşun İçeren Besleme Çözeltilerinin Arıtımının İncelenmesi	103
6.3 ÜÇ TİP METAL İYONU İÇEREN (BAKIR + NİKEL + KURŞUN) BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMININ İNCELENMESİ.....	110
6.4 TEK TİP, İKİ TİP VE ÜÇ TİP METAL İÇEREN BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN KARŞILAŞTIRMALARI.....	119
BÖLÜM 7 SONUÇLAR.....	131
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ	149

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 Bir iletkenin iki noktasına uygulanan potansiyelin etkisi.....	18
Şekil 4.1 Donnan diyaliz sürecindeki taşıma işlemi.....	22
Şekil 4.2 Elektrodializ sürecinin çalışma prensibi.....	22
Şekil 4.3 Bir elektrodializ sisteminde membranların yerleşimi.....	23
Şekil 4.4 Levha akış tipi elektrodializ sistemi.....	24
Şekil 4.5 (a) Levha akış ve (b) dolambaçlı yol akış tasarımlı ED sistemleri.....	24
Şekil 4.6 İyon değişim membranlarının tarihsel gelişimi.....	29
Şekil 4.7 Bipolar membranların yapısı.....	31
Şekil 4.8 Membran ile sıvı fazlar arasındaki film tabakası.....	38
Şekil 4.9 Tipik Akım – Voltaj Eğrisi.....	41
Şekil 4.10 Elektriksel direncin çift taraflı elektriksel akımla olan alakası ve sınırlayıcı akımın bulunması.....	41
Şekil 4.11 Membran yüzeyinde oluşan derişim polarizasyonu.....	44
Şekil 4.12 Membran sınır tabakası kalınlığının, içsel membran zenginleştirmenin, membran akısının ve çözünen difüzyonunun derişim gradyanına olan etkileri.....	45
Şekil 4.13 Anyon değiştirici membran yüzeyinde biriken negatif yüklü kolloidal maddelerin elektrik akımını ters çevrilmesi ile giderimi.....	47
Şekil 4.14 Bir elektrodionizasyon sürecinin işleyişı.....	48
Şekil 4.15 Bipolar membranlarla elektrodializ (BMED) süreci ile sodyum methoksit üretimi.....	49
Şekil 4.16 Elektro-elektrodializ (EED) süreci.....	49
Şekil 4.17 EED ile seryum (III)'ün seryum (IV)'e elektro oksidasyonu ve eş zamanlı olarak katotta bakır tozu birikimi.....	50
Şekil 4.18 Bipolar membranların kullanıldığı yakıt hücreleri.....	51
Şekil 4.19 Membran biyoreaktör sistemi.....	51
Şekil 4.20 Kapasitif Deiyonizasyon.....	52
Şekil 4.21 Farklı yüzeylere sahip membranlar ve yüzeylerinin boyutları.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.22 Su molekülünün yapısı	56
Şekil 4.23 Anyon veya katyon etrafında oluşan hidrasyon tabakası	56
Şekil 5.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrodializ sistemi	62
Şekil 5.2 Elektrodializ Modülü	62
Şekil 5.3 Elektrodializ Hücrelerini oluşturan parçalar	63
Şekil 5.4 Elektrodializ hücresinin sıvı girişleri	64
Şekil 5.5 Elektrodializ modülünde bileşenleri	65
Şekil 5.6 Elektrodializ sisteminde kullanılacak olan güç kaynağı	67
Şekil 5.7 Ağır metal analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri	68
Şekil 6.1 Sınırlayıcı akım yoğunluğu değerlerinin belirlenmesi çalışmalarında elde edilen akım – voltaj eğrileri.....	70
Şekil 6.2 Elektrodializ hücreğine uygulanan voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	71
Şekil 6.3 Elektrodializ hücreğine uygulanan voltajın SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi	73
Şekil 6.4 Seyreltik ve derişik çözeltilerin debisinin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi.....	75
Şekil 6.5 Seyreltik ve derişik çözeltilerin debisinin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi	76
Şekil 6.6 Besleme çözeltilisinin pH değerinin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi ...	78
Şekil 6.7 Besleme çözeltilisinin pH değerinin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi.....	80
Şekil 6.8 Besleme çözeltilisinin derişiminin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi.....	82
Şekil 6.9 Besleme çözeltilisinin başlangıç derişiminin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi	83
Şekil 6.10 Elektrolit çözeltilisi derişiminin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	85
Şekil 6.11 Elektrolit çözeltilisi derişiminin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi...	87
Şekil 6.12 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	90
Şekil 6.13 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	91
Şekil 6.14 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.15 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	93
Şekil 6.16 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	94
Şekil 6.17 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	95
Şekil 6.18 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	97
Şekil 6.19 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	98
Şekil 6.20 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	99
Şekil 6.21 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	100
Şekil 6.22 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	101
Şekil 6.23 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	102
Şekil 6.24 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	104
Şekil 6.25 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	105
Şekil 6.26 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	106
Şekil 6.27 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	107
Şekil 6.28 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	108
Şekil 6.29 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	109
Şekil 6.30 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	112
Şekil 6.31 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	113
Şekil 6.32 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	114
Şekil 6.33 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	115
Şekil 6.34 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	116
Şekil 6.35 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	117
Şekil 6.36 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi	118
Şekil 6.37 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi	119
Şekil 6.38 Bakır metalinin farklı derişimlerinde, farklı voltajlarda ve farklı metal iyonu tipleriyle akım veriminin değişimi	120
Şekil 6.39 Bakır iyonunun farklı iyon tipleri ve derişimleriyle akım ve giderim verimlerinin değişimi	121
Şekil 6.40 Kurşun iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla ve derişimlerde aktarım sayısındaki değişimi	122

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.41 Kurşun iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla ve derişimlerde aktarım sayısı ve SEEC değişimi.....	123
Şekil 6.42 Nikel iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla ve derişimlerde giderilen madde miktarı ve SEEC değerleri	124
Şekil 6.43 Besleme çözeltisinin üç farklı metal tipini farklı derişimlerde içermesi durumunda akım verimlerindeki değişim	125
Şekil 6.44 Besleme çözeltisinde farklı derişimler ve farklı tiplerdeki iyonların tek başlarına veya bir arada bulunması durumunda elektrodializ sürecinde ortaya çıkan ortalama akım verimi ve mol cinsinden giderilen madde miktarlarının değişimi	126
Şekil 6.45 Besleme çözeltisinde farklı derişimler ve farklı tiplerdeki iyonların tek başlarına veya bir arada bulunması durumunda elektrodializ sürecinde ortaya çıkan SEEC ve giderilen madde miktarlarının değişimi.....	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Ağır metal arıtma yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	7
Çizelge 4.1 Geleneksel Elektrodializ Endüstriyel Uygulamaları.....	25
Çizelge 4.2 Bipolar membranlar kullanılarak yürütülen ED süreçleri.....	32
Çizelge 5.1 Çalışmalarda kullanılan kurşun, bakır ve nikel iyonlarına ait bazı özellikler.....	61
Çizelge 5.2 Nafion 117 Katyon Değişim membranının özellikleri.....	65
Çizelge 5.3 Neosepta ACM Anyon Değişim membranının özellikleri.....	66
Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları	74
Çizelge 6.2 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	77
Çizelge 6.3 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	81
Çizelge 6.4 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	84
Çizelge 6.5 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	88
Çizelge 6.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken işletme parametreleri	89
Çizelge 6.7 Kurşun ve bakır içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri.....	89
Çizelge 6.8 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	96
Çizelge 6.9 Nikel ve bakır içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri.....	97
Çizelge 6.10 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	103
Çizelge 6.11 Nikel ve kurşun içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri.....	104

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.12 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları.	110
Çizelge 6.13 Kurşun, nikel ve bakır içeren besleme çözeltilerinin elektrodiyaliz sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- c_1^D = Seyreltik çözeltilerdeki ortalama logaritmik elektrolit derişimi
 t_C^M = Katyonların membrandan taşınımı
 t_C^S = Katyonların çözeltilerden taşınımı
 A_{mem} = Etkin membran alanı
 C_0 = Giriş Derişimi (mol L^{-1})
 C_i = İyonun t anındaki derişimi
 D_i = sınır tabakası sıvısındaki çözünenlerin difüzyon katsayısıdır
 \dot{E} = Uygulanan elektriksel alanın büyüklüğü (V m^{-1})
 E_0 = içsel membran zenginleştirme
 J_{lim} = Sınırlayıcı akı
 J_v = membrana doğru olan hacimsel akı
 V_D = Seyreltik çözeltini hacimsel debisi
 c_1 = XY bileşiminin molar derişimi (M)
 $c_{D,out}$ = çıkış elektrolit derişimi
 u_X = X iyonunun iyonik mobilitesi ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 u_i = İyonik mobilite ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 v_C = Katyonların stokiometrik sabiti
 v_X = X iyonunun çözünme katsayısı (mol kesri)
 z_C = Katyonların değerliği
 z_X = X iyonunun yükü
 ϑ_d = Sürüklenme hızı (m s^{-1})
 $\Delta \varphi$ = Potansiyel (V)
 Δc = Seyreltik çözeltinin giriş ve çıkış derişimleri arasındaki fark
 Δn = t zamanda giderilen madde miktarı (mg)
 Δt = İki zaman dilimi arasındaki fark (s)
 Å = Angström
 A = Metalin atom ağırlığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

D	= Dalton
I	= Akım şiddeti (A)
M	= Elektrolizde toplanan madde miktarı (g)
M	= Molar derişim
N	= Metalin aldığı değerlik
T	= zaman (s)
δ	= sınır tabakasının kalınlığı
A	= Elektrolit hücresinin en kesit alanı (m ²)
A	= Membran Alanı (m ²)
E	= Uygulanan potansiyel (V)
F	= Faraday sabiti (96485 A s mol ⁻¹)
I	= Uygulanan akımın büyüklüğü (A)
J	= Akı (mol m ⁻² s ⁻¹)
Q	= Debi (L s ⁻¹)
R	= Direnç
V	= t zamanda elektrodializ modülünden geçen sıvı hacmi (L)
V	= Voltaj
a	= empirik parametreler
b	= empirik parametreler
k	= Kütle taşınım sabiti
l	= Membranın etkin alanı
l	= Elektrolit hücresinin uzunluğu (m)
n	= Elektriksel akım verimi
n	= Hücre Çifti Sayısı
r	= kristal formdaki iyonun yarıçapı (iyonik yarıçap) (Å)
t	= Zaman aralığı (saat)
u	= Seyreltik çözeltinin lineer debisi
w	= Membranın etkin genişliği
z	= iyonun yükü
φ	= Sınırlayıcı kesim

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

ΔH^0_{hyd}	: Hidrasyon enerjisi, kJ mol^{-1}
A+	: İyon değiştirici yapısında bulunan katyon
B+	: Sulu çözeltilerde bulunan katyon
D	: Dalton, kg mol^{-1}
M-	: İyon değiştirici yapısında bulunan anyon
M^{n+}	: Metal katyonu

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AC	: Alternatif akım
ADM	: Anyon değiştirici membran
BMED	: Bipolar membranlarla elektrodializ
CE	: Akım verimi
DAF	: Çözünmüş hava flotasyonu
DC	: Doğru akım
EC	: Elektrokoagülasyon
ED	: Elektrodializ
EDI	: Elektrodionizasyon
EDR	: Ters elektrodializ
EED	: Elektro-elektrodializ
EF	: Elektroflotasyon
EOx	: Elektrooksidasyon
FAU	: Faujasite
GMM	: Giderilen madde miktarı
İDM	: İyon değiştirici membran
KDM	: Katyon değiştirici membran
MEUF	: Misel gelişmiş ultrafiltrasyon
MBR	: Membran biyoreaktörler
PDM	: Proton değişim membranı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PEUF	: Polimer gelişmiş ultrafiltrasyon
PTFE	: Politetrafloroetilen
RE	: Giderim verimi
SAY	: Sınırlayıcı akım yoğunluğu
SEEC	: Özgül elektriksel enerji tüketimi
UF	: Ultrafiltrasyon

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son zamanlarda sanayide ve teknolojiye yaşanan gelişmeler insanoğlunun yaşam standartlarını ve kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Endüstrileşme ile gelen bu gelişim görünürde her ne kadar insanlığa yarar sağlasa da, üretim sonucu ortaya çıkan atıklar medeniyetimizin halen baş etmek için büyük çaba sarf ettiği bir sorun olarak önümüzde durmaktadır. Geride kalan yüz yılda sanayileşmedeki artış hızına bağlı olarak hava, toprak ve suya bırakılan atıklar da doğru orantılı olarak artmaktadır.

Çevreye arıtılmadan bırakılan atıkların etkileri zamana, kirletici derişimine, kirleticinin tipine ve taşınım mekanizmalarına bağlı olarak çok farklı etkiler gösterebilir. Bu etkiler kısa vadeli ve uzun vadeli etkiler olarak ikiye ayrılır. Aynı zamanda atıkların çevresel etkileri ölümcül ve kalıtsal sorunlar ortaya çıkarabilecek derecede tehlikeli bir hal alabilir.

Su, canlı yaşamının en önemli parçalarından biridir. Hızla artan insan nüfusunun temiz su ihtiyacının karşılanabilmesi ve diğer canlıların hayatlarının ve türlerinin devamının sağlanabilmesi için temiz suya olan ihtiyaç her geçen gün daha kritik bir hal almaktadır. Temiz su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilir bir şekilde kullanılabilmesini için sanayi üretimi sonucu ortaya çıkan atıksuların temiz su kaynaklarına arıtılarak deşarj edilmesi önem arz etmektedir.

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, özellikle ağır metallerin çevreye olan etkilerinin akut veya kronik sonuçlar göstermesi ve kalıtsal hasarlara neden olmaları nedeniyle göz ardı edilemez. Ayrıca ağır metallerin etkileri sadece ağır metal kirliliğine maruz kalmış canlıyla değil, besin zinciri ile biyo birikim sağlayarak farklı canlılar üzerinde de etki göstermeleri nedeniyle önemlidir. Bu nedenle ağır metal ile kirlenmiş atıksuların uygun teknolojiler ile arıtılarak çevreye verebilecekleri olası zararların giderilmesi günümüzde çevre mühendisliği alanının üzerinde çokça uğraş gösterdiği bir konudur.

Çalışma kapsamında, kesikli geri döngülü üç bölmeli bir anyon ve bir de katyon değiştirici içeren laboratuvar boyutlu elektrodializ sistemi kullanılmıştır. Çalışmada ağır metal katyonları olarak bakır, nikel ve kurşun seçilmiştir. Bahsi geçen iyonların seçilme nedeni birçok endüstride ortaya çıkan ana metal kirleticilerinden olmalarıdır. Bakır, nikel ve kurşun iyonlarının atıksu olarak deşarj edildiği temel endüstriler arasında kağıt endüstrisi, petrokimya, klor alkali üretimi, gübre sanayi, demir elik sanayi, enerji üretimi (termik santraller)[1], akü sanayi [2] bulunmaktadır. Bu nedenle çalışmada bakır, nikel ve kurşun metallerinin elektrodializ sistemi ile giderimi veya geri kazanımı incelenmiştir. Sistemde kullanılacak besleme çözeltileri sentetik olarak laboratuvarda hazırlanmıştır.

Çalışmada öncelikle besleme çözeltilisinin tek tip metal içermesi durumunda işletme parametreleri her bir metal için optimize edilmiştir. İkinci adımda besleme çözeltilisine iki tip metal verilmiş, son adımda ise üç metali aynı anda içeren besleme çözeltileri için tüm işletme parametrelerinin sistemin performansı üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın son bölümünde deneysel olarak elde edilen veriler elektrodializ sisteminin tekli, ikili ve üçlü metal kombinasyonları için kullanım potansiyelini ortaya koymuştur. Aynı zamanda metal türünün de sistem verimine olan etkisi de karşılaştırılmalı olarak belirlenmiştir.

Verilerin değerlendirilmesi sonucu, hem çalışılan metaller için sistemin optimum ayırma koşulları belirlenmiş, hem de metal tipinin ve türünün besleme çözeltilerinde bulunması halinde sistemin avantaj ve dezavantajları ortaya konmuştur.

BÖLÜM 2

AĞIR METALLER VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Özellikle endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içerisinde bulunan ve çevre kirliliğine neden olan önemli inorganik kirleticilerden olan ağır metaller, su ortamında toksik etkiler meydana getirmeleri, besin zincirinde birikime neden olarak canlı sağlığını tehdit etmeleri ve bırakıldıkları alanlarda uzun süre kalabilmeleri nedeniyle önemle ele alınması gereken kirleticilerdendir. Sucul ortamlarda doğal olarak belirli derişimlerde denge halinde bulunan ağır metaller, endüstriyel ve kentsel alanlarda daha yoğun olmak üzere sedimentte birikirler ya da biota tarafından tutulurlar [3].

Tüm ekosistemlerde madde ve enerji geçişleri besin zinciriyle yoluyla gerçekleşir. Besin piramidinin üstünde bulunan türler, alt basamaklardaki türlerle beslendikleri için, pek çok kirleticiyi daha fazla biriktirme eğilimindedirler. Dolayısıyla ağır metal kirliliği sadece ekosistemin alt basamaklarını değil tüm basamaklarını tehdit etmektedir [3].

Endüstrileşme ile çevreye verilen toksik madde miktarlarının artması nedeniyle doğanın ekolojik dengesinde değişiklikler meydana gelmeye başlamıştır. İnsan kaynaklı (antropojenik) faaliyetlerin yoğun olduğu kentsel alanlardan ve çeşitli endüstri kuruluşlarından doğaya salınan toksik maddeler çevre kirliliğini artırmaya devam etmektedir. Meydana gelen, kirliliğin en önemli nedenlerinden birini de ağır metaller oluşturmaktadır. Ağır metaller zaten yerkabuğunda doğal olarak bulunmaktadır, besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile insan bünyesine eser miktarlarda alınırlar. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) canlı metabolizmasının devamlılığı için gereklidir. Tanım olarak ağır metaller, yoğunlukları 5 g/cm^3 'den büyük olan elementlerdir. Ayrıca atom ağırlıkları 63.5 ile 200.6 g/mol arasındadır [4]. Bu kategoriye uyan yaklaşık 40 kadar element vardır. Bakır, çinko, gümüş, civa, kurşun, nikel ve kobalt en çok bilinen ağır metallerdir [5]. Demir, bakır, çinko ve mangan gibi metaller iz elementlerdendir ve canlı metabolizmasında önemli rol oynarlar [3]. Fakat bakır, çinko, nikel, mangan, kobalt ve molibden gibi ağır metaller yüksek derişimlerde çok

tehlikelidirler. Cıva, kadmiyum, kurşun ve krom(VI) ise çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksiktir [5]. Ayrıca iz elementler de aşırı olarak alındığında toksik etki oluşturabilmektedir [3].

Metaller, doğal yollardan veya insan kaynaklı olarak su, toprak, hava gibi çevresel taşınım mekanizmaları ile besinlere, içme sularına dolayısıyla canlı organizmasına girebilirler [6]. Ağır metaller çoğu organik kirleticiler gibi biyolojik olarak indirgenemezler [3]. Alıcı ortama verilen ağır metaller ve ağır metal bileşikleri doğada bozunmadan yıllarca kalabilirler [5]. Besinlerin normal bileşeni olabildikleri gibi kirlilik olarak da bulunabilirler. Çevre kirlenmesi sonucu metaller biyo birikim ile besin zincirine geçebilir. Denizler, göller, akarsular, insan aktiviteleri sonucu ağır metallerle kirlenir.

Ağır metal içeren atıksuların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi çok zararlı ve kalıcı çevresel etkiler meydana getirebilir. Havada, toprakta ve suda kontrolsüz olarak dağılmış ağır metalleri ve bileşiklerini bertaraf etmek çok zor ve pahalı bir süreçtir. Dolayısıyla bu tür atıkları doğal ortamlara dağılmadan kontrol etmek daha akılcı olacaktır. Bu nedenle ağır metal içeren atıksular doğal ortama verilmeden (deşarj edilmeden) önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Ağır metaller canlı metabolizmasında gelişim ve büyümeyi azaltma, kanser, organ zararı, sinir sisteminin zararı ve çok yüksek miktarlarda alınması durumunda ise ölüm gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açarlar [5].

Son yıllarda ekosistemde ağır metal birikimi ve kirliliği ile ilgili hem Türkiye hem de dünyada birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya da devam etmektedir. Madencilik, eritme, yakma, endüstriyel atıklar, kömür kullanımı ve pestisit üretimi gibi birçok sektör ağır metal kirliliği ortaya çıkarmaktadır. Asidik atıklar ve asit yağmurları da ağır metallerin sucul ortamdaki etkisini artırmaktadır [7].

Bazı ağır metal türlerinin özellikleri, kaynakları ve çevreye ve canlı hayatına olan etkileri aşağıdaki başlıklarda verilmiştir.

2.1 ÇALIŞMADA KULLANILAN AĞIR METAL TÜRLERİ, KAYNAKLARI VE ETKİLERİ

2.1.1 Kurşun

Kurşunun çalışma ortamlarında izin verilen sınır değeri 0.1 mg/m^3 tür. İnsan vücudundaki kurşun değeri tahmini olarak 125 - 200 mg civarındadır. İnsan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1 - 2 mg kadar kurşunu atabilir. Kurşun, Dünya Sağlık Örgütü sınıflandırmasına göre ikinci sınıf kanserojen gruptadır [8].

Çevreye iyon veya bileşik olarak yayılan kurşun toksik etkileriyle ekolojik sisteme zarar veren bir ağır metaldir. Toprakta kurşun derişimi $1 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında değişir ve ortalama miktar 15 mg kg^{-1} 'dir. Kurşunun toprağa karışmasına neden olan insan kaynaklı faaliyetler ise otomobil sanayisinde, akü ve benzin katkısı olarak kullanılması ve kurşun içeren pestisitlerin tarımsal mücadelede kullanılmasıdır. Atmosferde kurşun zerreciklerinin ömürleri 7 - 30 gündür ve bu zerrecikler rüzgarın etkisiyle geniş alanlara taşınmaktadır [9].

En büyük kullanım alanı akü imalatı olan kurşununun diğer bir kullanımında yer altı haberleşme kablolarının izolasyonudur. Kurşunun kablo kaplamasında kurşun oksit içeren boyaların kullanımı, kurşun tetraetil ve tetrametil formlarında benzin içinde oktan ayarlayıcı bileşikler olarak kullanımı, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle X ışınlarından korunmada kullanımı, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde kullanımı da bulunmaktadır. Işıklıandırma, haberleşme sistemleri ve elektrik enerjisi depo edilecek birçok endüstriyel ve askeri sistemlerde yine kurşun kullanılmaktadır. Kurşun zehirlenmesi belirtilerin en çok görüldüğü sistemlerden birisi sindirim sistemidir. Kurşun zehirlenmesinde sinir sistemi ile ilgili belirtiler de oluşur. Kan-beyin bariyerini aştığı için beyin-omurilik sıvısına geçebilen kurşun beyin ödemeine yol açabilir. Yine böbreklerde tübüler reabsorbsiyon mekanizmasını bozar, bunun sonucu olarak da idrara glikoz, amino asitler ve fazla miktarda fosfat çıkar [6].

2.1.2 Bakır

Otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri, elektrik, elektronik vb. endüstrilerde bakır farklı amaçlarda kullanılmaktadır. Kırsal alanlarda havadaki ortalama bakır derişimi $5 - 50 \text{ ng/m}^3$ iken endüstriyel olarak kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyunda 0.15

$\mu\text{g/L}$ ve tatlı suda ise 1 - 20 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehirli özellik gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenlerinden biridir. Sebzelerde ve meyvelerde bakır bulunur. Eksikliği durumunda hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, kemik erimesi, solunum sisteminde enfeksiyonlar, saç ve deride renk kaybı ve anemi gibi hastalıklar görülebilir. Dünya Sağlık Örgütü sınır değerini 2 mg/L olarak belirlemiştir. Gün içinde vücuda kadınlarda 12 mg, erkeklerde 10 mg, 6 - 10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg alınmalıdır [8].

Bakır farklı özelliklerinden dolayı endüstride çokça talep edilen bir maddedir. Bu özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme sayılabilir. Tarımsal topraklarda bakır derişimi 2 – 100 mg kg^{-1} arasında değişir [9].

Kusma, hematemez, melana, koma ve sarılık bakır zehirlenmesinin başlıca belirtileridir. Ayrıca düşük doğum ağırlığı, doğum sonrası büyüme yavaşlığı, letarji, apati, hipoaktivite, hipokromik mikrositik anemi, pubertenin gecikmesi ve hücrel immünite anormalliği gibi fizyolojik fonksiyon bozukluklarına da sebep olabilir [6].

2.1.3 Nikel

Nikel elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde kimyasal katalizör olarak, pigmentler, mınatıslar, madeni para, kaynak ürünleri, elektrik fişleri, elektrotlar, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır. Toksik etkileri kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik etki olarak üç gruba ayrılabilir. Deriyi tahriş etmesi, kalp-damar sistemine zararı ve kanserojen etkileri gibi büyük sorunlar yaratabilir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve nikel tuzlarıyla zehirlenmeye çok az rastlanır. Nikel besin olarak alınımı, hayvansal yiyeceklere veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel ihtiyacının yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır. Besinlerin günlük 150 μg 'dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir [8].

Büyük bir çoğunluğu, korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Ana kullanım alanları içinde paslanmaz elik, bakır-nikel alaşımları ve diğerkorozyona dayanıklı alaşım üretimleri bulunur [9]. Nikelin kanserojen etkisi olduğu için güvenilirlik limitinin belirtilmesi mümkün değildir [6].

2.2. AĞIR METALLERİN GİDERİM VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

Atıksulardan ağır metallerin giderilmesi veya geri kazanılması için yıllar içerisinde çok farklı fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Kimyasal yöntemlere adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal arıtım ve iyon değişimi örnek verilebilir. Biyolojik yöntemler arasında ise biyosorpsiyon ve fitoremediasyon gösterilebilir. Fiziksel ağır metal giderim yöntemleri ise ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmos ve flotasyon yöntemleridir.

Çizelge 2.1’de ağır metallerin giderimi veya geri kazanımı süreçleri ile bu süreçlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Ağır metal arıtma yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları [10]

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek derişimlerde zor ayrılma Atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metalin geri kazanımı	Pahalı Sadece yüksek derişimlerde etkili
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgeme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
Buharlaştırma	Etkin arıtım ve saf metal geri kazanımı	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
İyon Değişimi	Saf atık elde etme	Partiküllere hassas Reçinelerin pahalı olması
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

2.2.1 Adsorpsiyon

Bir ortam içerisinde bulunan kirleticilerin katı ya da sıvı maddelerin yüzeylerine değerek yüzeyde tutunmaları olayına adsorpsiyon denir [11]. Yüzeye tutunan maddeye adsorplanan, tutunulan madde veya adsorplayan maddeye adsorbent denir [12]. Tutunan madde ile adsorban arasında kimyasal veya fiziksel bağ oluşur. Dipol dipol veya Van der Waals kuvvetleri fiziksel tutunmada etkin kuvvetlerdir [13]. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan maddelerle ile yüzey molekülleri arasında gerçek bir reaksiyon meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon çoğu zaman katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bölgelerinde meydana gelir [14].

Adsorpsiyonu etkileyen parametreler, pH, kation değistirme kapasitesi ve adsorplayıcılarda gözenekliliktir [13].

Literatürde atıksulardan ağır metal giderimi için çok farklı malzemelerden absorban üretilerek ağır metal giderimi yapılmıştır. Bu malzemeler arasında;

- Pirinç kabuğu külü [15]
- Manyetik kompozit malzeme [16]
- Kahve telvesi [17]
- Çekirdek kabuğu [18]
- Kömür [19]

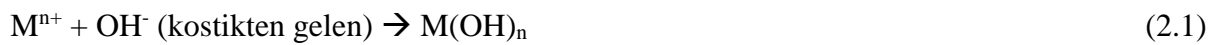
bulunmaktadır.

2.2.2 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme endüstride en çok kullanılan ve en etkili ağır metal giderim yöntemlerden biridir [20]. Çok tercih edilmesinin nedeni göreceli olarak basit ve ucuz olmasıdır. Kimyasal çöktürmede kimyasallar ağır metallerle çözünemeyen çökelti oluştururlar ve bu çökelti çöktürme veya filtrasyon süreçleri ile ayrılabilirler [4].

Çökeltme olayı; çekirdek oluşumu, kristal gelişmesi ve olgunlaşma adımlarından meydana gelir. Çözünürlük çarpımı aşıldığında dahi çökeltme meydana gelmeyebilir. Bazı hallerde aşırı doygun çözeltilerde katı faz oluşumu için uzun süreler gerekmektedir. Kimyasal çökeltmede alüminyum, kalsiyum veya demir tuzları çökeltici ajan olarak kullanılabilir [21].

Kimyasal çöktürme işlemi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Zn, Se, As, Cd ve Pb gibi katyonlar sülfid kullanılarak çökeltmeye tabi tutulmuştur [22]. Ağır metallerin çökeltmesinde kullanılan en önemli çökeltme ajanlarından biri ise kostiktir (NaOH). Metal iyonları Denklem 2.1'de görüldüğü gibi sodyum hidroksitten suya geçen hidroksil iyonları ile birleşerek ortamın pH değeri de yeterli olduğunda çökeltme karakteristiği gösterirler [23].



2.2.3 Elektrokimyasal Yöntemler

Ağır metallerin elektrokimyasal süreçler ile atıksulardan giderimi veya geri kazanımı işleminde elektro-koagülasyon, elektro-flotasyon ve elektro-biriktirme gibi elektrik enerjisinden ve elektrotlardan yararlanılan süreçler kullanılmaktadır. Elektrokimyasal süreçler ile arıtım işlemleri yüksek yatırım maliyetleri ve pahalı elektrik enerjisi kullanımları gibi durumlar sebebiyle çokça tercih edilen süreçler değildir [4].

Elektrokoagülasyon işlemi demir veya alüminyum elektrotların elektrik ile çözünerek koagülant oluşturmasıdır [24]. Elektrokoagülasyon ile ağır metal giderimi yöntemi, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ ve $Cr_2O_7^{2-}$ ağır metallerinin arıtımı [25], metal kaplama atıksularından kaynaklı kompleks metal türlerinin paslanmaz çelik elektrotlar giderilmesi [26] ve Hg^{2+} katyonunun sentetik atıksulardan uzaklaştırılması için kullanılmıştır [27].

Elektroflotasyon yöntemi suyun elektrolizi ile hidrojen ve oksijen gazları üretilerek kirleticilerin bu gaz baloncukları ile ortamdan ayrılması sürecidir [4]. Elektroflotasyon yöntemi ile metal işleme atıksularının arıtımını bazı çalışmalarda gerçekleştirmişlerdir [28]. Yine elektroflotasyon yöntemiyle alüminyum elektrotlar yardımıyla demir, nikel, bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum giderimini incelemişlerdir [29].

Elektro biriktirme yönteminde metal iyonları elektriksel kuvveti ile elektrokimyasal olarak elektrot yüzeyine indirgenir ve ortamdan uzaklaştırılır. Bu sayede atık metaller daha değerli bir formda geri kazanılır [30]. Elektro biriktirme ağır metallerin arıtımında geride kalıntı bırakmayan temiz bir teknolojidir [31]. Yapılan çalışmalarda model atıksulardan spiral sargılı çelik elektrotlar kullanarak elektro birikim yöntemi ile kadmiyum giderimi çalışmıştır [32]. Elektro birikim yöntemi ile yapılan diğer bir çalışmada ise uygun koşullar altında elektro birikim yönteminin metallerin geri kazanımında uygulanabilir bir yöntem olduklarını göstermişlerdir [33].

2.2.4 İyon Değişimi

İyon değiştirme, çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir süreçtir [34]. İyon

değiştiricilerin işletme ve yatırım maliyetleri oldukça yüksektir, bu nedenle büyük hacimli arıtmalar için uygulanması güçtür [35]. İyon değiştiriciler doğal iyon değiştiriciler ve sentetik iyon değiştiriciler olarak ikiye ayrılabilir. Doğal iyon değiştiriciler arasında zeolitler, iyon değiştirici kömürler, magnezyum ve alümina silikatlar, kaolinit, odun, kağıt, kil mineralleri, lignin ve pamuk gösterilebilir. Sentetik iyon değiştiriciler ise asidik veya bazik fonksiyonel grupları bulunan çözünmez granüler maddelerdir [36].

M-A⁺ yapısındaki bir iyon değiştirici ele alındığında, M - kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A⁺ ise değişebilir katyonu gösterir. M-A⁺ iyon değiştirici, içerisinde B⁺ katyonları bulunan bir sulu çözeltiliye konursa Denklem (2.2) meydana gelir [37].



İyon değişimi yöntemi endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla kullanıldığında, iyon değiştirici kolonların kısa sürede doygunluğa ulaşması nedeniyle rejenere edilmesi veya değiştirilmesi gerekir [35].

Ağır metallerin iyon değiştiricilerle giderimi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Co(II)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması [36], kadmiyum, kurşun, çinko ve bakır katyonlarının doğal ve yapay zeolitlerle iyon değişiminin incelenmesi [38], Cu(II) içeren atıksuların D851 iyon değişim reçineleri ile arıtımı [39] ve faujasite zeolit kullanılarak Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının arıtımı bunlardan birkaçıdır [40].

2.2.5 Biyosorpsiyon

Ağır metallerin çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi çok yeni ve gelecek vadeden bir konudur [4]. Fungus, bakteri, alg vb. biyokütleler ile yapılan adsorpsiyon işlemine “biyosorpsiyon” denir [41]. Biyosorpsiyonda canlı olmayan ağaç kabuğu, lignin ve fıstık kabuğu gibi biyokütle de kullanılabilir [42]. Biyosorpsiyon sürecinde kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşturma iyon değişimi, adsorpsiyon, mikro çökeltme süreçleri içerebilir [41].

Biyosorpsiyonun kapasitesi ve hız, mikroorganizma türü, yüzey özellikleri, yüzey alanı, adsorplanan bileşenin cinsi ve özellikleri, pH ve sıcaklık diğer bileşenlerin varlığı gibi

durumlardan etkilenir [43]. Biyosorpsiyon teknolojisinin avantajlarından biri atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır [42].

Biyosorpsiyon süreci ile ağır metal giderimi yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. *Undaria pinnatifida* (bir çeşit su yosunu) ile kesikli ve sürekli süreçlerde çinko ve kadmiyum giderimi yapılan çalışmalar arasındadır [44]. Biyosurfaktant üreten bakteri ile sulu çözeltilerden Cd(II)/Pb(II) biyosorpsiyonunda izoterm kinetik karakteristiklerini ve mekanizmalarını incelenmiştir [45]. Yine kesikli reaktörlerde ve sabit yataklı kolonlarda çam kozalağı kabuklarına bakır ve kurşun biyosorpsiyonu işlemini gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş *Aspergillus niger* biyokütlesine Zn(II), Co(II) ve Cd(II) biyosorpsiyonunu incelenmiştir [46]. Yine bir bakteri türü olan *Bacillus laterosporus* ile kadmiyum ve nikelin biyosorpsiyonu incelenmiştir [47].

2.2.6 Fitoremediasyon

Fitoremediasyon sözcüğü “fito” (Yunanca: bitki) ve “remedium” (Latince: bir kötülüğü düzeltmek veya gidermek) kelimelerinden türetilmiştir [48]. Fitoremediasyon, ortamda bulunan kirleticilerin giderilmesi amacı ile kirleticilerin çeşitli bitkiler kullanılarak ekstrakte edilmesi, bitki bünyesinde tutulması, sabitlenmesi ya da indirgenmesini içeren bir arıtım işlemidir [49]. Fitoremediasyon, birçok organik ve inorganik kirleticiler için etkin bir temizleme yöntemidir [50].

Fitoremediasyon ile ağır metallerle kirlenmiş topraklarda, sediment veya su ortamından bitkiler yardımıyla ağır metallerin uzaklaştırılması, rhizfiltrasyon; yer altı suları ve atık sudaki metallerin bitki kökleriyle absorblanması, phtostabilization; topraktaki metallerin mobilitelerini ve yayılabilirliklerini sınırlayan bitkilerin kullanımını, phytovolatilization; buharlaşma özelliğine sahip olan kirletici metallerin ilk önce bitki bünyesine alınmasını ve sonra bitki tarafından atmosfere salınması ve phytoekstaksiyon; topraktaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla bitki köklerine ve hasat edilebilen aksamalarına geçmesini sağlayarak, ortamdaki uzaklaştırılması gibi 4 farklı alt uygulamaya sahiptir [51].

Fitoremediasyonun sürecinin dezavantajları arasında, ortamı temizlemekte kullanılan bitkilerin o ortamda bulunması ve kirliliği yaratan madde üzerinde etkili olması, toprak özellikleri,

toksisite seviyesi, iklimin bitki gelişimi için elverişli olması ve kullanılan bitkilerin kök derinliğinin yeterli olması sayılabilir [50].

Yapılan bir çalışmada Portekiz'deki eski madencilik alanlarında ağır metallerin ve arseniğin yabani bitkiler tarafından özütlenmesini incelemiştir [52]. Diğer bir çalışmada ise ağır metal kontaminasyonuna maruz kalmış alanlarda ağaçların fitoremediasyonunu çalışılmıştır [53]. Keten (*Linum usitatissimum*) bitkisinin ağır metal fitoremediasyonunu fitoremediasyon ile yapılan diğer bir çalışmadır [54]. Yine bir tür hasır otu olan *typha angustifolia* kullanılarak fenol ve melanodidin çözeltilerinden ağır metallerin fitoremediasyonu yapılmıştır [55]. Bu çalışmaların hepsi fitoremediasyon yöntemi ile ağır metal arıtımı yapılan çalışmalar arasındadır.

2.2.7 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon ayırım süreci 0.1 – 0.01 µm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılan fiziksel bir filtrasyon sürecidir. Ultrafiltrasyon membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000 - 100.000 D (Dalton) (kg/kmol) arasındadır [56]. UF sistemlerinde genellikle 1 - 15 bar arasında basınç uygulanabilir [57]. Metal iyonlarının giderim verimlerinin artırılması için misel gelişmiş ultrafiltrasyon (MEUF) ve polimer gelişmiş ultrafiltrasyon (PEUF) süreçleri geliştirilmiştir [4]. Miseller ampifilik yüzey aktif molekülleri tarafından oluşturulan dinamik kolloidal kümelerdir [58].

Ultrafiltrasyon membranları ile genellikle kolloidal maddeler, askıda katı maddeler, yüksek molekül ağırlıklı maddeler ve bakteriler giderilebilmektedir. Ultrafiltrasyon membran süreçleri genellikle tekstil, gıda, ilaç, kimya (yağ-su karışımları, boya geri kazanımı), süt, kağıt, deri endüstrilerinde kullanılmaktadır [59]. Ultrafiltrasyon ile ağır metal giderimi yapılan çalışmalar arasında; Misel destekli ultrafiltrasyonun Pb(II) ayırımı için optimizasyonu [60], misel destekli ultrafiltrasyon yöntemi ile Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının seçimli olarak ayrılması [58], polimer geliştirilmiş ultrafiltrasyon yöntemi ile kesikli süreçlerle atıksulardan civa(II) geri kazanımı [61], MCM-41, MCM-48 ve faujasite (FAU) zeolit-seramik kompozit membranlar kullanılarak çapraz akışlı ultrafiltrasyon yöntemi ile Cr(VI) giderimi [62], polivinilamin geliştirilmiş ultrafiltrasyon membranları ile atıksulardan civa(II) giderimi [63] gösterilebilir.

2.2.8 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon membranları üretilmeye başladıkları tarih 1970'li yılların başlarıdır [64]. Nanofiltrasyonun moleküler ağırlık ekleme katsayısı değeri 200 civarındadır. Düşük basınçta bile iyonik yükü yüksek ve molekül ağırlığı 200 den büyük olan organikleri içeren çözeltiler membran tarafından giderilebilir [65].

Nanofiltrasyon membranları ile genellikle 5 – 30 bar arasında çalışılır ve ters osmoz ile ultrafiltrasyon membranları arasında bulunmaktadır [66]. Nanofiltrasyon sürecinin avantajları arasında işletme kolaylığı, güvenilirliği, göreceli olarak az enerji harcaması ve yüksek verimli çalışması sayılabilir [67].

Yapılan çalışmada sentetik atıksulardan iki tip ticari nanofiltrasyon membranı kullanarak beş değerlikli arsenik giderimine bakılmıştır [68]. Nanofiltrasyon membranları kullanarak metal iyonlarının giderimi üzerine deneyler yapılmıştır [69]. Bir diğer çalışmada ise içme sularından ağır metal giderimine bakılmıştır [70]. Bu gibi çalışmalar nanofiltrasyon yönteminin ağır metal gideriminde kullanımının olabileceğini göstermişlerdir.

2.2.9 Ters Ozmos

Ters ozmos süreci yarı geçirgen membranların saflaştırılacak sıvıların geçişine izin verirken kirleticilerin geçişine izin vermeyen bir arıtım sürecidir [4]. Bu yöntem düşük molekül ağırlıklı maddelerin ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır [64]. Ters ozmos membranlarının çalışma aralığı 0.1 - 1 nm arasındadır. Ters osmoz membranları membran süreçleri içerisinde en ileri ve en yüksek giderim verimleri ile anyon ve katyonları, tüm çözünmüş maddeleri ve metal iyonlarını sudan giderilebilmektedir. Sürecin işletme basınç aralığı 20-100 bardır [59].

Ters ozmos sistemlerinde gerekli enerji pompalama kapasitesi ve işletme basınçları için sırasıyla 2.4 ila 4.5 kWh/m³ iken besleme suyu debisi 1.2 – 76.2 cm/sn arasında değişir [71]. Dünyada uygulanan tuzsuzlaştırma süreçlerinin % 20'si ters ozmos sistemleriyle yapılmaktadır [72]. Ters ozmos süreçlerinin verimi besleme suyu sıcaklığına, filtrasyon kapasitesi, membran

özelliğine, bertaraf edilecek çözünmüş maddeye, işletme basıncına ve sistemin yapısına bağlı olarak değişmektedir [71].

Ters osmoz kullanılarak yapılan bir çalışmada Cu^{2+} ve Ni^{2+} ağır metallerinin ters osmoz ve şelatlama ajanlarıyla giderimini incelenmiştir [73]. Yine ters osmoz kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada arsenik kalıntılarının ters osmoz sistemleri ile giderimleri incelenmiştir [74]. Sulu çözeltilerden Ni(II) ve Zn(II) gideriminde ters osmoz kullanılmıştır [75].

2.2.10 Flotasyon

Flotasyon endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan etkin bir yöntemdir [76]. Flotasyon, ortamda bulunan kirleticilerin hava kabarcıklarına bağlanması ile ortamdan giderilmesi yöntemidir. Çözünmüş hava flotasyonu (DAF), iyon flotasyonu ve çökeltme flotasyonu çözeltilerden ağır metal gideriminde kullanılan ana flotasyon süreçleridir [4]. Flotasyon yönteminde hidrofobik parçacıklar hava baloncuklarına tutunarak sudan ayrılır, yüzeye çıkar ve köpük halinde ortamdan uzaklaştırılır [77].

Flotasyon süreci basitliği, kısa sürede etki etmesi, yüksek giderim verimi sağlaması, düşük derişimlerde etkili olması ve çok geniş fiziko kimyasal halde ve kimyasal yapıda kirletici için kullanılabilmesi avantajları sayesinde son zamanlarda ilgi çekmeye başlamıştır [78].

Sıvı çözeltilerden kadmiyum(II) gideriminde flotasyon koşullarının incelenmesi [78], atıksulardan Ni(II) ve Zn(II) gideriminde iyon flotasyonunun kullanımı [76], ekonomik polimerik toplayıcılar yardımıyla çözünmüş hava flotasyon süreci ile ağır metallerin atıksulardan arıtımı [77] ve iyon flotasyon yöntemi kullanılarak atıksulardan Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ve Ag^+ iyonlarının giderimi [79] flotasyon ile ağır metal giderimi yapılan çalışmalar arasında bulunmaktadır.

BÖLÜM 3

ELEKTROKİMYASAL ARITIM SÜREÇLERİ

Elektrokimya; kimyasal enerji ile elektrik enerjisi arasındaki bağıntıları, bu iki enerjinin karşılıklı dönüşmelerini ve bunlarla ilgili olayları inceler. Elektrokimyasal arıtım süreçlerinde çöktürme, pıhtılaştırma, yumaklaştırma, absorpsiyon, adsorpsiyon ve yüzdürme gibi işlemler yer alır [80]. Bu tip süreçler çevre mühendisliği alanında son yıllarda artan öneme ve ilgiye sahiptirler. Elektrokimyasal arıtım metotları, kolay elde edilebilmeleri, basit işletme şartları ve yüksek etkinlikleri sebebiyle kullanımları geniş alanlara yayılmaktadır [81]. Elektrokimyasal prosesleri çevresel kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterler ise çok yönlülük, enerji verimliliği, otomasyona uyma kabiliyeti, çevreye uyumu ve uygun maliyetleri olarak sıralanabilir [82]. Günümüzde elektrokimyasal süreçlerden en çok kullanılanları, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrodiyaliz elektrofenton ve elektrooksidasyondur.

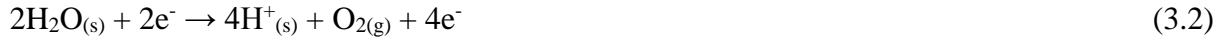
3.1 ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)

Elektrokoagülasyon; çözünebilir ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip metal (alüminyum ve demir gibi) bir elektrodun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir. Elektrokoagülasyonda pıhtılaşma ve çökeltme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Kullanılan elektrodun çözünmesi sonucu ortaya çıkan M^{n+} iyonu ve suyun hidrolizi sırasında ortaya çıkan OH^- iyonunun birleşerek koagülant madde oluşturması ve kirleniciyi çöktürmesi esasına dayanır.

Elektrokoagülasyon işlemi sırasında oluşan elektrokimyasal tepkime aşağıdaki gibidir;

Anotta;





Katotta;



EC, laboratuvar ve endüstriyel düzeyde su ve atıksu arıtımında kullanılmıştır. Son yıllarda dökme demir, paslanmaz çelik, alüminyum ve grafit gibi elektrotlar kullanılarak yapılan EC arıtımlarında diğer yöntemlerle arıtımı zor olan endüstriyel atıksular başarıyla arıtılmıştır [83].

3.2 ELEKTROFLOTASYON (EF)

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi sonucu oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) ile kolloidal partiküllerin adsorplanıp su yüzeyine hareket ettirilerek toplanması işlemidir. Elektroflotasyon sürecinde anotta ve katotta oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Anotta;



Katotta;



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 mm arasında çaplara sahiptirler. Kabarcıkların sayısı elektrot yüzey alanına bağlı olarak 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir. Elektrofiltrasyon sürecinin sürdürüldüğü cihaza elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar sıyırıcılar yardımıyla sıyırılarak filtrasyona gönderilir [82].

3.3 ELEKTROFENTON

Elektrofenton yöntemi, hidrojen peroksitin (H_2O_2), Ferroz (Fe^{2+}) iyonlarıyla katalizlenmesi ile OH^\bullet radikallerinin oluşturulmasına dayanır. OH^\bullet radikalleri oldukça iyi oksidant özelliğe sahip

olup, organik maddeleri kolayca parçalayabilir [84]. Elektrofenton sürecinde meydana gelen zincirleme reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Katotta;



Anotta;

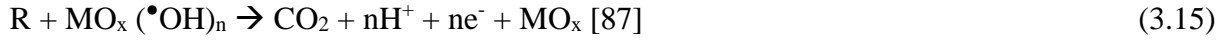


3.4 ELEKTROOKSİDASYON (EO_x)

Elektrooksidasyon süreci inert metal elektrotları içeren reaktörde organik maddelerin oksitlenmesine dayanır. Bu süreç doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Doğrudan anodik proseste kirleticiler önce anot yüzeyine adsorbe olurlar, daha sonra elektron transferi anot yüzeyinden gerçekleşir.

Dolaylı elektrooksidasyon süresince ise, oksidasyonda etkili olan klor (Cl⁻), hipoklorit (ClO⁻), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve ozon (O₃) gibi kimyasallar anodik olarak üretilebilir [86].

Elektrooksidasyonda aktif oksijenin iki oksit türü anot yüzeyinde üretilebilir (MO_x). Bunlardan birisi kimyasal adsorplanmış aktif oksijendir (MO_{x+1}) ve elektrokimyasal çevrimden sorumludur (Denklem (3.14)). Diğeri ise elektrokimyasal parçalanmadan sorumlu olan fiziksel olarak adsorplanmış oksijendir (•OH) (Denklem (3.15)).



Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi çözünmeyen metal/metal elektrotlar elektrooksidasyonda en çok kullanılan elektrotlardır. E_{Ox}'da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı saptanmıştır [82].

3.5 ELEKTROKİMYASAL SÜREÇLERDE ELEKTRİKSEL İLETİM

Elektrokimyasal süreçlerde elektrolit hücresine uygulanan elektirksel kuvvetin sisteme olan etkileri Ohm kanunu ve Faraday kanunu ile açıklanabilir.

3.5.1 Ohm Kanunu

Ohm kanunu bir iletkenin iki noktası arasından geçen akımın bu iki nokta arasındaki voltaj ile doğru orantılı olduğunu söylemektedir. Şekil 3.1'de bir iletkenin iki noktası arasına bir potansiyel uygulandığında oluşacak olan akım görülmektedir. Eğer iletkenin iki noktası arasındaki direnç sabit alınırsa Ohm kanununun matematiksel ifadesi;

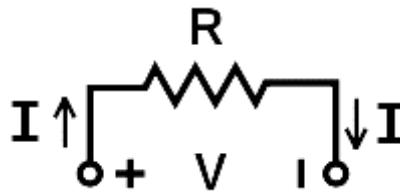
$$I = \frac{V}{R} \quad (3.16)$$

Burada ;

I = Akım

V = Voltaj

R = Direnç [88]



Şekil 3.1 Bir iletkenin iki noktasına uygulanan potansiyelin etkisi

Bir iletkeneye uygulanan voltajın ne kadarlık bir akım oluşturacağını anlamak için o iletkenin direnç oluşturan parçalarının neler olduğu bilinmelidir. Elektrodiyaliz sistemleri ele alındığında ise anot ile katot arasına uygulanan voltaj farkının ne tür dirençlerle karşı karşıya gelerek sistemden ne kadarlık bir akım geçirdiğinin bilinmesi gerekir. Elektrodiyaliz modülü çerçeveler, contactlar, elektrotlar, sıvı girişleri ve ayırıcılar gibi birçok parçanın bir araya gelmesiyle oluşturulmaktadır ve bu sisteme bir DC güç kaynağıyla potansiyel uygulandığında bütün parçaların bir direncinin olduğu ve sistemden geçen akıma etki edeceği unutulmamalıdır.

3.5.2 Faraday Kanunu

Bir elektroliz hücresine uygulanan elektrik ile maddesel değişimler arasında bağlantı bulunmaktadır. Bu bağlantı Michael Faraday tarafından ortaya konmuştur ve bir elektroliz hücresinde 1 F'lık akım geçtiğinde (96485 A.s/mol) 1 mol elektron açığa çıkmaktadır. Elektroliz hücresinde aynı elektriksel akım geçirildiğinde elektrotlarda toplanan maddelerin eşdeğer gram sayıları birbirine eşittir. Elektroliz sürecinde toplanan madde miktarı Denklem (3.17)'deki gibi hesaplanabilir.

$$M = \frac{I t A}{n 96485} \quad (3.17)$$

Burada;

M: Elektrolizde toplanan madde miktarı (g)

I: Akım şiddeti (A)

t: zaman (s)

A: Metalin atom ağırlığı

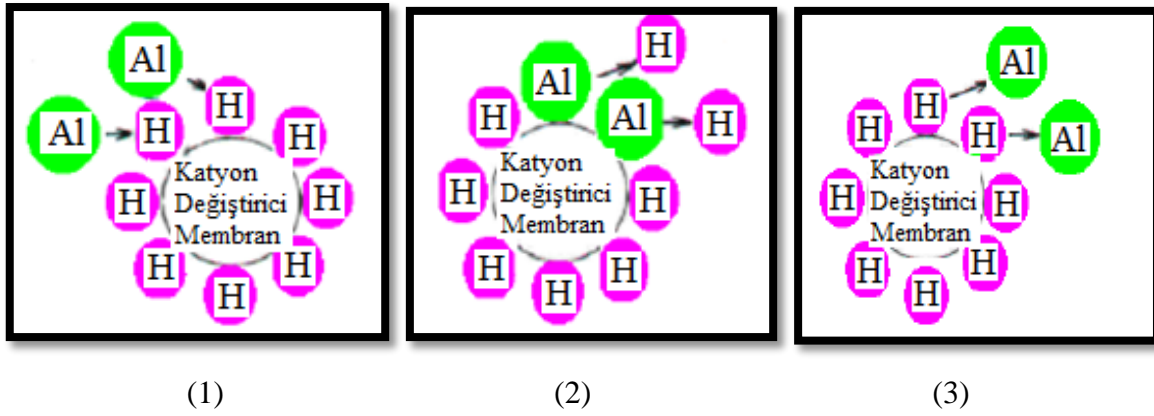
n: Metalin aldığı değerlik [89]

BÖLÜM 4

ELEKTRODİYALİZ

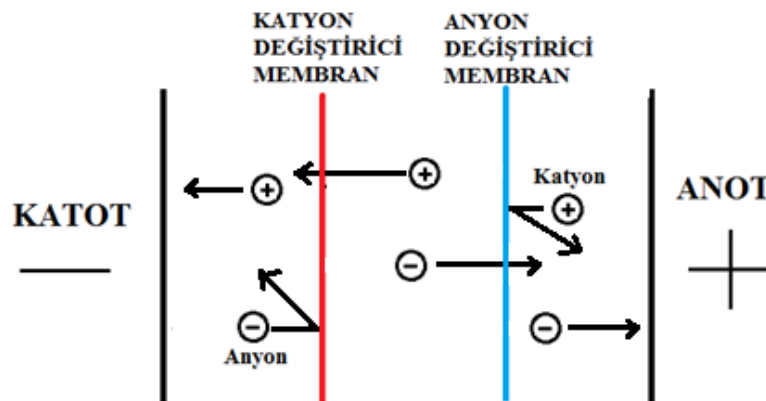
İyon değişim membranlarının kullanıldığı elektrodiyaliz (ED) sistemleri en önde gelen membran arıtım yöntemlerinden biridir [90]. ED sistemi 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından elektroliz ve diyaliz sistemlerinin birleştirilmesi sonucu ortaya çıkmıştır [91]. Diyaliz sisteminin performansını artırmak amacıyla sisteme elektrotların bağlanması ve doğru akım uygulanması ile geliştirilmiştir. Fakat 1940’lardan itibaren birçok yönüyle diyalizden ayrılmıştır [92]. Donan diyalizine dış kaynaklı (güç kaynağı ile) akım uygulayarak ayırma işleminin gerçekleştirilmesi elektrodiyaliz olarak tanımlanır [93]. Donan diyalizinde iyon transferi, anyon ve katyon değiştirici membranlar tarafından gerçekleştirilir ve yüklü iyonlar “donnan denge” şartını sağlayana kadar karşı tarafa geçmeye devam etmektedir [94].

Donnan denge şartı bir membran tarafından ayrılmış iki çözelti arasındaki dengeyi ifade eder. Membranlar bazı parçacıkların geçişine izin veren bazılarını da engelleyen yapıdaki zarlardır. Donnan etkisi yüklü parçacıkların yarı geçirgen bir membran iki yüzeyi arasında dengeli şekilde dağılmaması davranışı olarak adlandırılır. Bu durumun nedeni, membran etrafında bulunan ve membrandan geçemeyen bir yüklü parçacığın bulunması ve membranın iki yüzeyi arasında eşit olmayan bir elektriksel yük meydana getirmesidir. Membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkı oluşması durumuna ise Donnan Potansiyeli denir. Donnan diyaliz sürecindeki taşıma işleminin mekanizması Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Donnan diyaliz sürecindeki taşıma işlemi (1) Besleme çözeltisindeki metalin membrana doğru hareketi, (2) Besleme çözeltisindeki kirleticinin membrandaki sabit yüklü gruba bağlanması, (3) Donnan potansiyel etkisi ile kationun membrandan ayrılarak alıcı tarafa geçmesi [95].

Bir ED sistemi anot ve katot arasında sıralı olarak yerleştirilmiş anyon ve kasyon değişim membranlarından oluşmaktadır. Hücreye uygulanan elektrik potansiyeli ile oluşan akım sonucu yüklü kirleticiler iyon seçici membranlardan geçerek kirletici sıvıdan uzaklaşarak arıtım gerçekleşmiş olur. Kasyonlar (artı yüklü iyonlar) negatif yüklü kasyon değişim membranlarında geçerken anyonlar (eksi yüklü iyonlar) geçemez, aynı süreç tam tersi olarak da gerçekleşir [92]. ED işleminde uygulanan elektriksel potansiyeli, iyonların ayrılmasında yürütücü kuvvet olarak görev alır [93]. ED sürecinde etkili olan mekanizmalar difüzyon (derişim farkı) ve elektrik potansiyelidir [96]. ED sisteminde membran hücresinin konfigürasyonu giderilecek olan iyon miktarını belirler. Membran hücresi dikey veya yatay olabilir [97]. Aşağıdaki şekilde basit bir ED sürecinin çalışma prensibi görülebilmektedir.

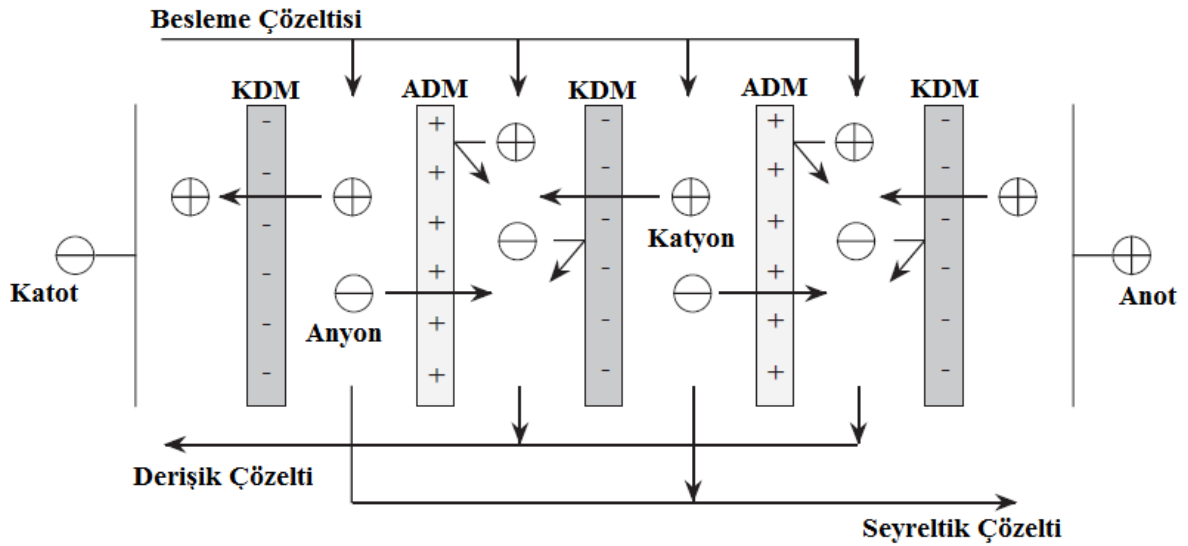


Şekil 4.2 Elektrodializ sürecinin çalışma prensibi

Bir ED hücresi genel olarak 7 birimden oluşur. Bunlar;

1. Elektrotlar (anot ve katot)
2. Elektrolit çözeltileri
3. İyon değiştirici (seçici) membranlar (anyon veya katyon değişim membranları)
4. Pompalar
5. Güç kaynağı
6. Rezervuarlar (besleme ve elektrolit çözeltileri)
7. Çerçeveser, ayırıcılar ve plakalar (kasa)

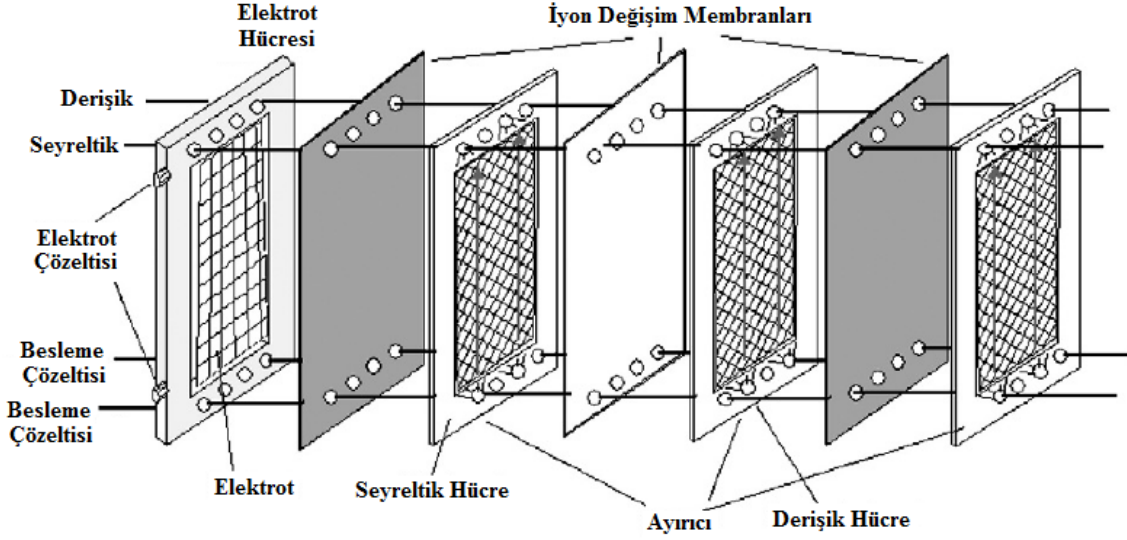
Geleneksel elektrodializde anyon ve katyon değişim membranları iki elektrot arasına sıralı şekilde yerleştirilme ile oluşturulur ve Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3 Bir elektrodializ sisteminde membranların yerleşimi [98]

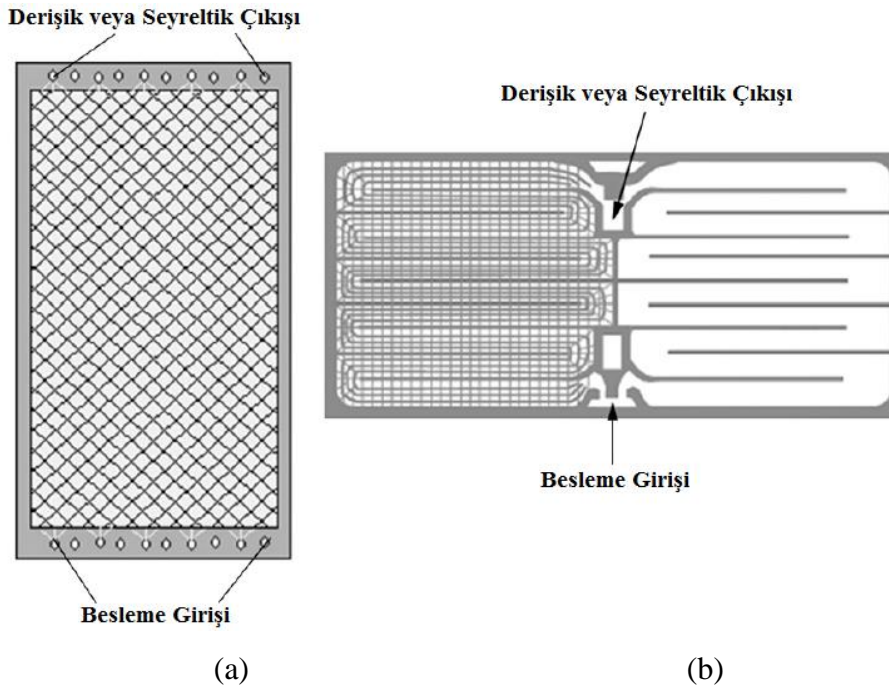
Katyon ve anyon değişim membranları, ayırıcı contalar ile birbirlerinden ayrılarak bireysel kompartımanları oluştururlar.

Endüstriyel ölçekli bir ED hücresi 100 – 200 kompartıman çiftinin elektrotlar arasında dizilmesinden meydana gelir. Pratik uygulamalarda Levha (katman) akış veya dolambaçlı akış yığın tasarımı gibi farklı ayırıcı ve yığın tasarımları kullanılmaktadır. Levha akış yığını Şekil 4.4’de görülmektedir [99].



Şekil 4.4 Levha akış tipi elektrodiyaliz sistemi [99]

Dolambaçlı yol akış yığın tasarımında membranlar ve ayırıcılar yatay olarak konumlandırılmıştır. Levha akış ve dolambaçlı yol akış yığın tasarımları Şekil 4.5a ve 4.5b’de görülmektedir [99].



Şekil 4.5 (a) Levha akış ve (b) dolambaçlı yol akış tasarımlı ED sistemleri [99]

Ayrıcılar sadece membranları ayırmaz, ayrıca iki farklı akışın hücrede dağılımını sağlar ve çözeltilerin iyi karışmalarını sağlayan manifoldlardır. Levha akış ve dolambaçlı yol akış arasındaki ana fark, levha akış ayırıcılarında kompartımanlar dikey olarak ayarlanmıştır ve

sürecin akış yolu daha kısadır. Debi 2 – 4 cm/s ve hücredeki basınç kaybı düşüktür (0.2 – 0.4 bar) dolambaçlı yol akış tipinde membran ayırıcılar dikey konumlandırılmıştır ve akış yolu için uzun birleşik kanallar vardır. Hücredeki besleme debisi göreceli olarak yüksektir (6 – 12 cm/s), bu durum derişim polarizasyonunu daha iyi kontrol altına almayı sağlar ve daha yüksek sınırlayıcı akım yoğunluğuna neden olur, fakat kanallardaki basınç kaybı biraz yüksektir (1 – 2 bar) [99].

Çoğu pratik ED uygulamalarında hücredeki seyreltik ve derişik çözeltiler ve doğrusal akış hızları hidrostatik basınç düşüşünü engellemek için aynı yönlüdür. Bu tip işletim yöntemi besleme suyunun % 50'sini üretilen su olarak geri kazanmayı sağlar. Hücreye beslenen atıksuyun arıtım yüzdesi, atıksuyun derişimine, uygulanan akım yoğunluğuna ve çözeltilerin hücrede kalış süresine bağlıdır [99].

Geleneksel elektrodializinin endüstride kullanıldığı alanlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Geleneksel Elektrodializinin Endüstriyel Uygulamaları [100]

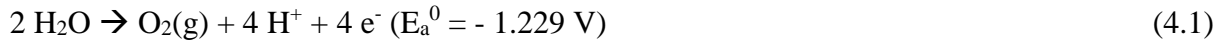
Endüstriyel Uygulama	Hücre ve Süreç Tasarımı	Uygulama Durumu	Ana Sorunlar
Tuzlu su saflaştırma	Tabaka akış, dolambaçlı yol hücre tipi, ters kutuplaştırma	Ticari	Ölçekleştirme, maliyet
Kazan besleme suyu üretimi	Tabaka akış, dolambaçlı yol hücre tipi, ters kutuplaştırma	Ticari	Maliyet
Su ve proses suyu üretimi	Tabaka akış, tek yönlü akış	Ticari	Membran tıkanması
Ultra saf su üretimi	Tabaka akış, dolambaçlı yol hücre tipi, ters kutuplaştırma	Ticari	Membran biyotıkanması
Yiyecek ürünlerinin deminerilizasyonu	Tabaka akış ya da dolambaçlı yol hücre tipi, tek yönlü akış	Ticari ya da pilot ölçekli	Membran biyotıkanması ve ürün kaybı
Sofra tuzu üretimi	Tabaka akış hücre tipi, tek yönlü akış	Ticari	Membran tıkanması
Ters osmoz deniz suyu atıksuyu derişikleştirme	Tabaka akış hücre tipi, tek yönlü akış	Pilot ölçekli	Atık uzaklaştırma

Atıklardan yararlı ürünlerin ve suyun geri kazanımı, gıda süreçlerinden tuz ve asitlerin ayırımı, medikal çözeltilerin giderimi, deniz suyunda tuz eldesi, deniz suyunun tuzsuzlaştırılması, tuzlardan asit ve baz üretimi, asetik asit geri kazanımı, meyve sularında asit geri kazanımı, proteinlerin saflaştırılması, fotografik kimyasalların rejenerasyonu [101], ultra saf su üretimi, organik asitlerin ve şekerin demineralizasyonu, amino asit ve kan arıtımı, elektrolitlerin ayrıştırılması, izotonik çözeltilerin hazırlanması, şarap stabilizasyonu [90], metaller için arıtım veya zenginleştirme elektrodializ sisteminin kullanıldığı bazı süreçlerdir.

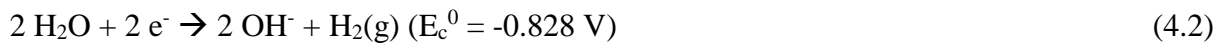
Elektrodializ sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki tip akış kullanılır. Tüm membran arıtım işlemlerinde olduğu gibi uzun süreli işletme sırasında iyon değişim membranlarının kirlenmesi, tıkanması veya bozulması gibi etkiler görülebilir [102].

Elektrodializin performansı, hücre çifti sayısı, hücredeki çözeltinin izlediği yolun uzunluğu, uygulanan gerilim, debi, besleme çözeltisinin derişimi, sıcaklık vb. parametrelerden etkilenir. Sertlik ve organik kirlilik gibi besleme çözeltisi kalitesi göstergeleri membran tıkanması gibi faktörleri etkileyerek ED prosesinin performansını etkiler [103].

ED hücresine akım uygulandığında suyun elektroliz aşağıdaki gibi gerçekleşir;



Nötral veya alkali ortamda katotta pH değeri artar çünkü katotta OH^- iyonları oluşur;



Eğer ortam asidik ise H^+ iyonunun indirgenmesi nedeniyle hidrojen gazı oluşur;



ED prosesinin avantajları şu şekilde sayılabilir;

- ED süreci öncesinde basit bir ön arıtım yeterli olabilmektedir,
- Düşük basınçlarda işletilebilir,
- Yüksek basınçlı pompalara gerek olmamasının yanı sıra süreç çok sessiz, basit ve sorunsuzdur,

- Membran koruyucu gerekli değildir,
- İşletme bakım maliyetleri düşüktür,
- İyon halindeki birçok kirletici için etkili bir giderim mekanizmasıdır,
- Yüksek derişimli atıksular içinde etkilidir,

ED sürecinin;

- Elektrik tüketiminin sorun oluşturabilmesi,
- İyon halindeki kirleticiler dışındaki (mikroorganizma, organik kirleticiler gibi) kirleticiler için çok etkili olamaması [101],

gibi dezavantajları vardır.

Elektrodiyaliz, tuzlu sudan içme suyu eldesi için 50 yıldan beri kullanılan bir süreçtir. O zamandan beri sürekli deiyonizasyon, difüzyon diyalizi, kapasitif deiyonizasyon gibi süreçler için elektrodiyaliz süreci devamlı olarak modifiye edilmiş ve gıda ve kimya endüstrisinde birçok alanda kullanılmıştır. Daha sonraları tuzlu su arıtımında ED yerine mikrofiltrasyon kullanımı daha yaygın hale gelmiştir. Fakat yüksek kaliteli endüstriyel süreç suyu ve belirli endüstriyel atıkların arıtımı, elektrodiyaliz sistemine bipolar membranlar ve iyon değişim membran reçinelerinin birleştirilmesiyle daha fazla uygulanmaya başlamıştır Bu süreçlerin bazıları halen büyük endüstriyel ölçeklerde kullanılmakta ve teknoloji harikası süreçler olarak görülmektedir [99].

Elektrodiyaliz sürecinde seyreltik hücrede bulunan iyonlar konveksiyon, moleküler difüzyon ve elektroforoz kuvvetlerinden etkilenecek derişik hücreye geçiş yaparlar. Membranın iki tarafındaki derişim farkından dolayı oluşan ozmotik basınç çözünenin membrandan geçerek derişik hücreye geçmesini sağlar [105].

4.1 ELEKTRODİYALİZ SİSTEMİNİ OLUŞTURAN PARÇALAR

4.1.1 Elektrotlar

Elektrotlar katot ve anot arasında akım üreticilerdir [96]. Elektrotlar doğru akım (DC) güç kaynağına bağlanırlar [97]. Anot kompartımanlarındaki korozyon oluşumu nedeniyle ED sistemlerinde kullanılan elektrotlar platin, platin kaplı titanyum, metal oksit kaplı titanyum, paslanmaz çelik ve grafit gibi elektrik akımıyla çözünmeyen materyallerdir [96]. Metal

elektrotların yapımında kullanılan ve esas olarak demir – karbon alaşımı olan çelik diğer tip elektrotlara nazaran çok daha ucuz olduğu için daha fazla tercih edilir [102]. Atıksuda yüksek derişimde klor bulunması veya elektrotlara yüksek amper uygulamak elektrotların ömrünü azaltır [97].

Elektrot seçimi yapılırken göz önünde bulundurulması gereken özellikler şu şekildedir;

- Yüksek fiziksel dayanıklılık,
- Yüksek kimyasal kararlılık,
- Yüksek elektriksel iletkenlik,
- Uygun fiziksel biçime getirmek için işlenebilme,
- Uygun elektrokatalitik özellikler,
- Uzun kullanım ömrü,
- Kirlilik yaratmaması,
- Düşük maliyet,
- Güvenlik,
- Kolay elde edilebilir ve onarılabılır olması [106].

4.1.2 Elektrolit Çözeltileri

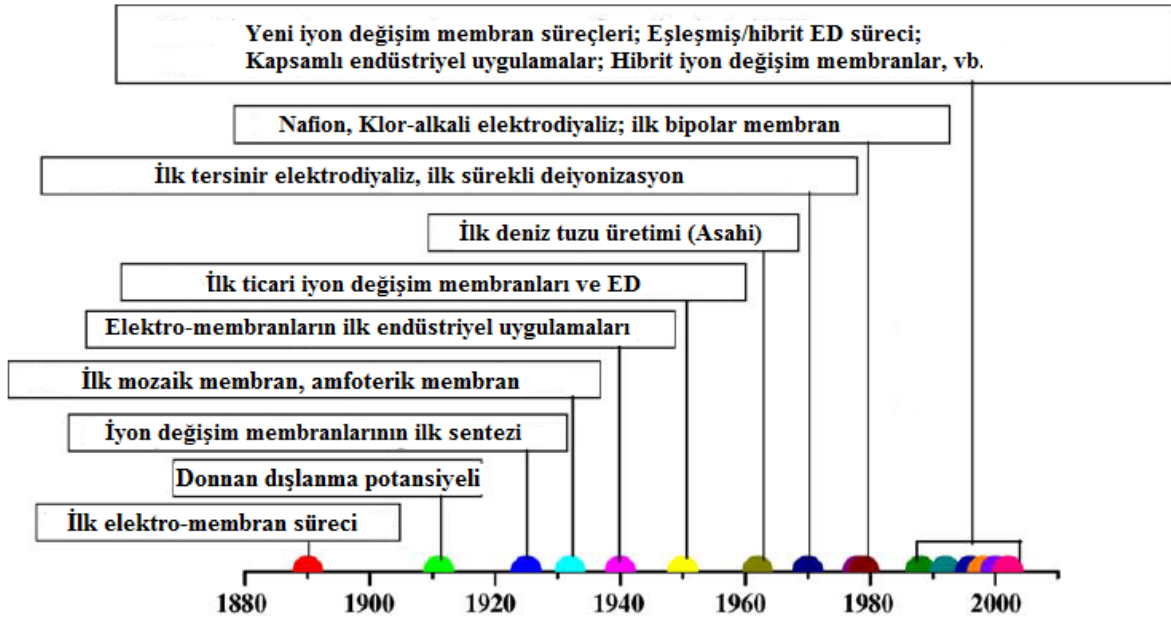
Elektrotlarla membranlar arasındaki elektrik akımının geçişini elektrolit çözeltileri sağlar. ED hücresinin enerji tüketimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de elektrolit çözeltileridir [96]. En çok kullanılan elektrolitler Na_2SO_4 , NaCl , NaOH ve HCl gibi çözeltileridir.

4.1.3 İyon Değişirici Membranlar

Geleneksel olarak iyon değişim membranları membran yüzeyine bağlı olan iyonik grup tipine göre anyon ve katyon değişim membranları olarak ikiye ayrılırlar. Katyon değişim membranları $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ vb. negatif yüklü grupları içerir ve bu gruplar katyonların taşınımına izin verirken anyonları iletmezler. Anyon değişim membranları ise $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NP}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ vb. anyonların geçişine izin veren grupları içerirler. Yüklü grupların membran yüzeyine bağlantı yönlerine ya da kimyasal yapılarına göre homojen veya heterojen membranlar olarak ikiye ayrılırlar. Homojen membranlarda yüklü gruplar membran

yüzeyine kimyasal bağ ile bağlıyken, heterojen membranlarda yüklü gruplar membran yüzeyine fiziksel olarak karışmış durumdadır. Fakat çoğu uygulamada kullanılan iyon değişim membranları homojendir ve iyonik grupların bağlı olduğu yüzeyler hidrokarbon veya florokarbon polimerleridir. İyon değişim bazlı süreçlerin gelişimi 1890'da Ostwald'ın çalışmalarıyla başlamıştır. Fakat iyon değişim membranlarıyla ilgili temel çalışmalar 1925'te Michealis ve Fujita tarafından gerçekleştirilmiştir [100].

Polimerik iyon değişim membranları dışında, iyon değişim membranları zeolit, betonit ve fosfat tuzları gibi inorganik materyallerden de üretilebilir. Fakat bu tip membranlar yüksek maliyetleri, göreceli kötü elektrokimyasal özellikleri ve büyük gözenekli oluşları nedeniyle tercih edilmezler. Ayrıca organik membranlardan göre ısıya daha az dayanıklıdırlar. Polimerlerden üretilen iyon değişim membranları eğer silika gibi bir inorganik yapıyla birleşik halinde olurlarsa hem iyi kimyasal kararlılık sağlarlar hem de mükemmel iletkenlik sunabilirler. Günümüze kadar inorganik-organik (hibrit), amfoterik, mozaik, bipolar iyon değişim membranları geliştirilmiştir ve iyon değişim membranlarının tarihsel gelişimi Şekil 4.6'da gösterilmiştir [100].



Şekil 4.6 İyon değişim membranlarının tarihsel gelişimi [100]

Günümüzde iyon değişim membranları ve ona bağlı süreçler teorik araştırmalar ve endüstriyel uygulamalarda multi disiplinler olarak ilgi görse de, iyon değişim membranlarının modifikasyonları gibi bazı özel konular dışında bütün iyon değişim membran tipleri, sentezleri

ve yeni iyon değişim bazlı süreçler yetersiz kalmaktadır. Ticari ilgiden dolayı iyon değişim membranları ters ozmos, nano filtrasyon, ultra filtrasyon gibi basınç tabanlı uygulamalardan daha az önemli sayılmaktadır. Fakat iyon değişim membranları uygulamaları iyonik türlerin ayırımında özellikle çevrenin korunması, temiz üretim ve birçok diğer uygulamalarda vazgeçilmezdir ve distilasyon, iyon değişimi ve birçok kromatografik prosedür ile rekabet halindedir [100].

İyon değişim membranları yapıları ve üretim metodlarına göre farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Üretim metodlarına göre genelde homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Hazırlanış şekline göre, aşılı membranlar, interpolimer membranlar ve yapıştırılmış membranlar olarak üçe ayrılır [107].

Ticari olarak satılan katyon değişim membranları, alkali klorlu çözeltilerin elektrodializi için üretilmiştir ve perflorlu polimerlerden üretilmiştir. Klora ve diğer ajanlara karşı dirençlidir. (Nafion Dupont membranlar, Asahi Glass Flemion membranlar) [108].

Seçici moleküllerin veya iyonların taşınımını sağlamak için farklı membran yüzey modifikasyonları geliştirilmiştir. Membran yüzeyleri performansı, biyo uyumluluk için belirli proteinler, proteinler ve çözücüler için membran seçiciliği ve diğer iyonlar için geliştirilmektedir [109]. Genel olarak iyon değişim membranları aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdırlar.

Yüksek seçici geçirgenlik: iyon değişim membranları karşı iyonların yüksek geçirimliliğine, benzer iyonların geçirimsizliğine sahip olmalıdır.

Düşük elektriksel direnç: yüksek verim için elektriksel potansiyel gradyanında, karşı iyonların geçirgenliği olabildiğince yüksek olmalıdır.

İyi form ve mekanik kararlılık: membran, çalışma şartlarında mekanik gerilimin önüne geçmek için şişmemeli ve çekmemelidir. Ayrıca mekanik olarak sağlam kalmalıdır.

İyi kimyasal kararlılık: membran oksitleyici türlerin varlığına karşı geniş bir pH ve sıcaklık aralığında dayanıklı olmalıdır [110].

4.1.3.1 İyon Değişirici Membran (İDM) Türleri

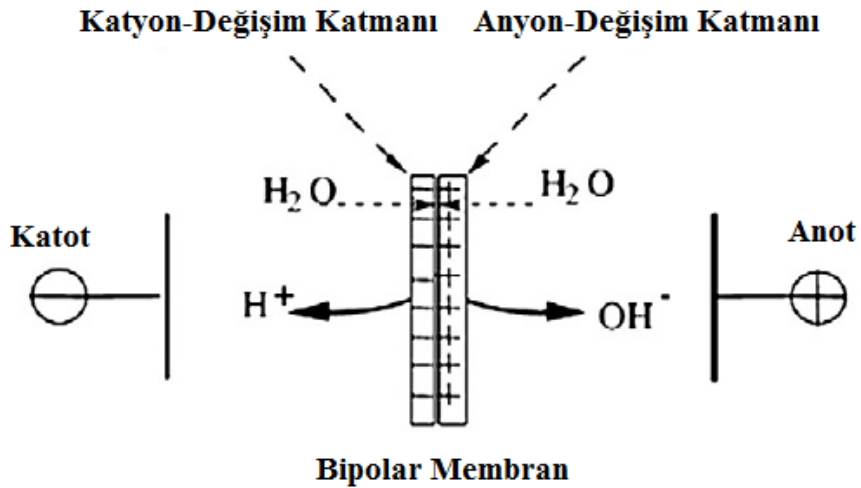
Monopolar (Anyon ve Katyon) İyon Değişim Membranları

Monopolar iyon değişim membranları yük seçiciliği olan membranlardır ve katyonların geçişine izin veren katyon değişim membranı (KDM) ve proton değişim membranı (PDM) ile anyonların geçişine izin veren anyon değişim membranı (ADM) ve olmak üzere üç gruba ayrılabilirler. Bu tip membranlar polimer yüzeyinde $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NR}_4^+$ gibi sabit yüklü gruplar bulundurarak ters yüklü iyonların geçişine olanak sağlarlar. Çok az da olsa anyonların ve katyonların ters yönlere göçünde meydana gelebilmektedir. Bunlara ek olarak istenen iyon iletkenliğine bağlı olarak bazı doğal gazların, organik bileşiklerin ve elektrolit tuzlarının da membranlardan geçişi olabilmektedir [111].

Bipolar İyon Değişim Membranları

Bipolar membranlar katyon seçici katman (negatif yüklü) ve anyon seçici katman (pozitif yüklü) içeren kompozit membranlardır. İlgili tuzlardan asit ve baz üretiminde elektrodialitik su ayrıştırma işlemi enerji verimlidir fakat bipolar membranların yüksek akım verimlerinde kararsızlığı gibi sorunları vardır [100].

Bipolar membranın yapısı Şekil 4.7’de görülmektedir. Bir bipolar membran 4 – 5 nm inceliğindeki geçiş tabakasına bağlı anyon ve katyon değişim membranlarından oluşur.



Şekil 4.7 Bipolar membranların yapısı [100]

Bipolar membranların kullanıldığı ED süreçleri Çizelge 4.2’de verilmiştir

Çizelge 4.2 Bipolar membranlar kullanılarak yürütülen ED süreçleri [99].

Uygulama	Süreç Gelişim Durumu	Potansiyel Avantajları	Uygulamaya Bağlı Sorunlar
Tuzlardan asit ve baz üretimi	Pilot tesis işletmesi	Düşük enerji tüketimi	Ürünlerin kontaminasyonu
Fermantasyondan asit geri kazanımı	Ticari tesis	Entegre süreç, düşük maliyet	Tatmin etmeyen membran kararlılığı
Kimyasal süreçlerde pH kontrolü	Laboratuvar çalışmaları	Daha az kimyasal maliyeti ve tuz birikimi	Uygulama deneyimi azlığı, süreç maliyeti
Baca gazlarından SO ₂ giderimi	Pilot tesis testleri	Azaltılmış tuz üretimi	Uzun süreli membran kararlılığı
İyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu	Pilot tesis testleri	Daha düşük iyon değiştirici rejenerasyon maliyeti	Yüksek yatırım maliyeti

İnorganik-Organik (Hibrit) İyon Değişim Membranları

İnorganik-organik (hibrit) iyon değişim membranları mekanik, termal, elektriksel ve manyetik özelliklerinin saf organik polimer veya materyallerden daha iyi olması nedeniyle gözde iyon değişim membranları olmaya başlamıştır. Bu tür membranlarda, organik yapılar yapısal esneklik, kullanışlılık, ayarlanabilir elektriksel özellikler, foto iletkenlik, verimli lüminisans veya yarı iletkenlik için potansiyel sunar. İnorganik yapılar ise yüksek taşıyıcı mobilite için potansiyel, bant aralığı ayarlanabilirliği, mekanik ve dielektrik özellikler ve termal ve mekanik kararlılık sağlar [100].

Amfoterik İyon Değişim Membranları

Amfoterik iyon değişim membranları zayıf asidik (negatif yüklü) grupları ve zayıf bazik (pozitif yüklü) grupların birlikte olduğu ve membran yüzeyine rastgele dağıldığı yapılardır. Amfoterik iyon değişim membranları dış çözeltinin pH'sının değişimi ile yük özelliğinin kontrol edilebilirliği, yüzeyine organik moleküllerin ve biyolojik makro moleküllerin adsorpsiyonunun engellenmesini sağlayan anti tıkanma materyalleri sayesinde iyon değişim membranlarının geleceği olarak görülmektedir. Bu tip membranlar biyomedikal ve endüstriyel alanlarda, medikal cihazlarda (ör: hemodiyaliz membranı), iyonik ilaçların ve proteinlerin ayrıştırılmasında, nanofiltrasyonla elektrodializ azaltılmasında, piezodiyaliz ve yüksek performans jel işletici gibi alanlarda kullanılmaktadır [100].

Mozaik İyon Değişim Membranları

Mozaik membranlarda anyon ve katyon değişim elemanları, membran yüzeyinde paralel olarak dağılmaktadır. Her bir paralel membran yolu sayesinde anyon ve katyonlar ayrı ayrı geçiş yollarını kullanmaktadırlar. Geleneksel iyon değişim membranları endüstriyel uygulamalarda çokça görülürken, mozaik iyon değişim membranları ticari olarak mevcut değildir. Mozaik membranlar negatif tuz reddetme ya da ozmotik basınç gibi kendine özgü özellikler sunar. Bu tip özellikler suda çözülebilen organik maderlerden tuz ayrımı, boya, gıda, süt, fermantasyon, tarım, madencilik ve ilaç sanayi gibi alanlarda atıksu arıtımında karşılaşılan değişik problemlerin üstesinden gelmede kullanışlı olabilirler [100].

4.1.4 Pompalar

Membranlara paralel olarak geçecek olan seyreltik ve derişik suların taşınması için gerekli basıncı oluşturacak cihazlardır. Sürekli sistemlerde rezervuarlardan aldıkları suyu ED hücresine taşırlar. Kesikli ve kesikli geri döngülü sistemlerde ise rezervuarlardan aldıkları suları çıkış kanallarından tekrar rezervuarlara taşırlar.

4.1.5 Güç Kaynağı

Elektrotlara istenilen akım ve voltaj değerinin uygulanarak iyonların elektrotlara doğru hareketlenmesini sağlayan cihazlardır. ED sisteminin galvanostatik (akım kontrollü) veya potansiyostatik (voltaj kontrollü) olacak şekilde çalıştırılabilmesini sağlayan cihazlardır. Doğru akımlı (DC) güç kaynakları kontrol edilebilirliği nedeniyle daha fazla tercih edilirken, alternatif akımlı (AC) güç kaynakları da uygulamalarda kullanılmaktadır.

4.1.6 Rezervuarlar

ED hücresine farklı kompartımanlarına beslenen derişik veya seyreltik çözeltilerin toplandığı kaplardır. Atıksuyun tipine göre cam veya plastikten üretilirler. Farklı kompartımanlardaki akışların birbirine karışmaması için besleme çözeltisi (seyreltik) ve elektrolit çözeltisi (derişik) membranlara ve elektrotlara farklı rezervuarlardan taşınır [97].

4.1.7 Çerçevesel, Ayırıcılar ve Plakalar (Kasa)

ED hücresinde bulunan elektrotlar, membranlar, akış hücrelerini yani kısacası ED sisteminin bir arada tutmak için gerekli yapılardır. Çeşitli şekillerde ve materyallerde levhalar, vidalar ve plakalar içerirler. Ayırıcı levhalar (kasa) genellikle polipropilen veya düşük yoğunluklu polietilenden üretilir ve akış yollarını birbirinden ayırmak üzere kullanılır [97].

4.2 ELEKTRODİYALİZ SÜRECİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Bir elektrodializ hücresinin performansını değerlendirirken ele alınacak parametreler, besleme çözeltisinin derişimi, ED modülüne uygulanan voltaj veya akım, besleme çözeltisinin debisi, elektrolit çözeltisinin türü, elektrolit çözeltisinin derişimi, sıcaklık, membranın türü ve besleme çözeltisinin başlangıç pH'sı gibi işletme parametreleridir.

4.2.1 İşletme Parametrelerinin Elektrodializ Sistemi Üzerine Etkileri

İşletme parametrelerinin elektrodializ sistemi üzerinde çok farklı etkiler gösterebilir. Bu etkiler başlıklar altında şu şekilde açıklanabilir.

4.2.1.1 Besleme Çözeltisinin Derişimi

Besleme çözeltisinin başlangıç derişiminin sistemin verim parametrelerine pozitif veya negatif etkisi olabilir. Derişimin artırılmasının pozitif etkileri, çözeltinin iletkenliğini ve iyonik gücünü artırmasıdır [112]. İletkenlikteki bu artış ED modülünden geçen akımı artırır ve böylece giderim veriminin artmasını sağlayabilir. Fakat derişimi artırmak derişim polarizasyonunu [113] ve membran tıkanması [114] sorunlarının beraberinde getirebilir ve sistemin verimini düşürebilir. Kirlenici derişiminin elektrodializ sistemi üzerindeki etkisi birkaç araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bir çalışmada giriş atıksuyundaki sodyum iyon derişiminin CO₂ geri kazanımında bir etkisinin olmadığını bulunmuştur [115]. Yine diğer bir çalışmada 500 ppm ve 1000 ppm giriş kirlenici derişimlerindeki atıksuların giderim verimlerinde neredeyse hiç fark olmadığını saptanmıştır [113].

Besleme çözeltilisinin derişiminin incelendiği bir çalışmada atıksu ve elektrolit çözeltilerindeki madde derişimlerinin artışının akımda artışa neden olduğunu, bunun nedeninin ise sulardaki katyon artışıyla birlikte elektrik taşınımındaki artış olduğunu belirlenmiştir [116]. Başka bir çalışmada ise giriş florür derişimi arttıka giderim veriminin arttığını gözlemlenmiştir. Bunun nedenini ise florür iyonlarının suyun iletkenliğini artırması olarak açıklanmıştır. Fakat toplam işletme süresinin giriş florür derişimi arttıka arttığını gözlemlenmiştir [112].

Tuzlu sulardan tuz giderimi gerçeleştirdikleri çalışmalarında artan besleme çözeltilisi derişimi ile ED modülünün performansının düştüğünü öne sürölmektedir. Bu durumun nedenini ise artan derişimle birlikte derişim polarizasyonu sorununun daha fazla ön plana çıkması olarak açıklanmıştır [117]. Yukarıda belirtilen çalışmalar giriş kirletici derişiminin sistem üzerindeki etkilerinin değişken olduğunu göstermektedir.

4.2.1.2 Voltajın veya Akım Yoğunluğunun Etkisi

Elektrodiyaliz yönteminde iyonik türlerin ED modülü boyunca hareket etmesini sağlayan kuvvet elektriksel kuvvettir ve bu kuvvet galvanostatik (akım kontrollü) veya potansiyostatik (voltaj kontrollü) olacak şekilde seğılebilir. Yapılacak seğıim çalışma aralığına, güç kaynağının tipine, elektrodiyaliz modülünün çeşidine veya uygulama tipine göre belirlenir. Akım yoğunluğu elektrot alanı başına uygulanan akım miktarı olarak tanımlanır ve A/m^2 veya mA/cm^2 cinsinden ifade edilir. ED sistemine uygulanan akım yoğunluğu veya voltajın büyüklüğu elektrodiyaliz sistemlerinde en önemli parametrelerden biridir. Bunun nedeni ise atıksuda bulunan iyonların akım yoğunluğu veya voltaj, dolayısıyla elektrik alanın büyüklüğüne göre anot ve katoda doğru yönelme hızlarının belirlenmesidir. İyon seğıici membranlardan geçen iyonların miktarı doğrudan kullanılan elektriksel enerjiye bağlıdır [104].

ED sistemlerinde seyreltik hücrede kirletici derişiminin düşük olması durumunda sisteminde oluşacak olan voltajın yüksek çıkması zor olacağı için ED hücreleri galvanostatik yerine potansiyostatik olarak işletilebilir [118].

Karbonat çözeltilerinden CO_2 geri kazanımı ile ilgili yaptıkları çalışmada akım yoğunluğu ile giderim verimi arasında neredeyse doğru orantı olduğunu bulunmuştur [115]. Aynı şekilde

elektro kaplama atıksularından krom giderimi yaptıkları çalışmada akım yoğunluğunun 10'dan 30 mA/cm²'ye çıkarılması sonucu kromat gideriminde arttığını fark edilmiştir [119].

Benzeri [120] çalışmalarda akım yoğunluğu ile giderim verimi arasında doğru orantı bulunmaktadır. Yani akım yoğunluğu arttıkça giderim verimi de artmaktadır. Fakat akım yoğunluğunun sistemlere olan ters etkilerinden biri akım yoğunluğunun artmasıyla sistemin sıcaklığının artması ve buna bağlı olarak gelişen ters etkilerdir. Akım yoğunluğunun artmasının bir diğer negatif etkisi de elektrik tüketiminin artması ve arıtım maliyetlerinin artmasıdır [121-123]. Aynı şekilde akım yoğunluğu arttıkça işletme süresinin düştüğü de fark edilmiştir [104].

Voltajın değişimi sonucu giderim verimindeki değişim incelenmiş ve voltaj arttıkça çıkış suyundaki kirletici (tuz) oranının düştüğü görülmüştür [117]. Bu nedenle ED sistemine uygulanacak olan voltaj veya akımın büyüklüğünün arıtım süresince optimum şartları verecek şekilde tespit edilmesi gerekmektedir.

4.2.1.3 Sıcaklık

Elektrodiyaliz sürecinde kontrol altında tutulması gereken parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık birçok kimyasal ve fiziksel süreçte önemli etkileri olan bir fenomendir. Elektrodiyaliz sürecinde sıcaklığın etkisi pozitif veya negatif etki yapabilir. Yapılan bir çalışmada sıcaklığın hücre verimine pozitif etkisi olduğunu bulunmuştur [113]. Fakat sıcaklık arttıkça ortaya çıkan bir sorun ise süreçte kullanılan atıksuyun sıcaklıkla buharlaşması ve bunun sonucu olarak atıksu kaybı ve giderim verimi hesaplamalarında yapılacak olan yanlış hesaplamalardır. Bu nedenlerden dolayı süreç işletilirken sıcaklık en uygun değerlerde olacak şekilde ayarlanmalıdır.

4.2.1.4 Besleme Çözeltisinin Debisi

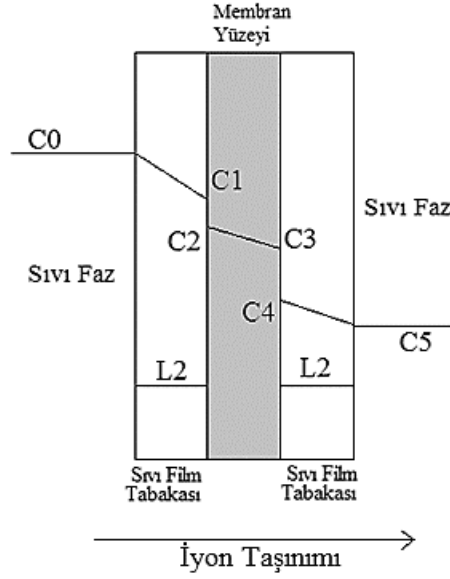
Debi elektrodiyaliz süreçlerinde sistemin kesikli veya sürekli olarak çalıştırılmasına bağlı olarak farklı etkiler gösterebilir. Eğer bir elektrodiyaliz süreci sürekli sistem olarak çalıştırılıyorsa, debinin fazla olması temas süresinin az olması anlamına gelecektir. Bunun sonucu olarak da yeterli temas süresini yakalayamayan atıksu hacminde arıtım verimi düşecektir. Tam tersi olarak eğer debi çok düşük tutulursa atıksuyun sistem ile temas süresi

artacak ve arıtım için gerekli süreden daha fazla elektrik kullanımı sonucu hem sistemde ısınma meydana gelecek hem de arıtım masrafları artacaktır.

Elektrodiyaliz sürecinde kullanılan sistem kesikli ise debinin etkisi sürekli sisteme göre daha azdır. Bunun nedeni ise debi ne olursa olsun birim atıksu hacminin sistem ile temas süresi arıtım işlemi boyunca sabit olacaktır. Fakat her iki sistem içinde debinin fazla olmasının ters bir etkisi bulunmaktadır. Debi fazla olduğunda sistemde sürtünme artacaktır ve bunun sonucu olarak sistemin parçalarında yıpranmalar meydana gelecektir. Ayrıca çoğu elektrodiyaliz sistemi için üretici firmalar membran yırtılmaları, sistemin debi ile basıncının artması sonucu sıvı kaçaqları gibi sorunlar nedeniyle kullanım kılavuzlarında debiye sınırlamalar getirmektedir.

Yüksek akış hızları kullanılmasının faydalarından biri ise membran yüzeyine yapışık halde bulunan tabakanın incelmesini sağlayarak iyon geçişinin artmasına neden olmasıdır [124].

Bir kirletici iyonun fazlar arasındaki taşınımı fazlar arası kütle taşınımı ile açıklanabilir. Membran yüzeyine yapışık sıvı faz ile membran yüzeyi arasındaki iyon taşınımı Lewis ve Whitman tarafından 1924'de sunulan İki-Film Teorisi'ne benzetilebilir [125]. Bu iki faz tabakası kütle taşınımına karşı belirli bir oranda direnç gösterir. Sabit faz olan membran yüzeyindeki direnç değiştirilemediğinden, iyon taşınımının artırılabilmesi için membran yüzeyine yapışık olan sıvı filmin kalınlığının azaltılabilir. Böylece iyon taşınımı sağlanırken sıvı film tabakasının kalınlığı ve dolayısıyla direnci düşürülerek taşınım artırılabilir. Membran yüzeyine yapışık olan sıvı filmin kalınlığı ise debinin artırılarak, suyun akış rejiminin türbülanslı akışa doğru kaydırılmasıyla sağlanabilir. Şekil 4.8'de membran ile sıvı fazlar arasındaki film tabakası gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Membran ile sıvı fazlar arasındaki film tabakası

Debi arttıkça L2 ile gösterilen sıvı film tabakasının kalınlığı azalacak ve iyon taşınımına direnç gösteren kuvvetlerin azalmasıyla taşınan iyon miktarı artacaktır.

Ayrıca kesikli ED süreçlerinde, bahsi geçen sıvı film tabakasının kalınlığı debi artırılarak düşürülür ve derişim polarizasyonu olgusu da azaltılabilir, böylece iyon değişim membranlarından taşınan iyon miktarı artırılabilir. Buna ek olarak membran yüzeyine yapışık olan film tabakasının azaltılması, ED sisteminden geçen akımında da artışına neden olur.

Debinin elektrodializ sistemlerine etkisi birçok çalışmada incelenmiş ve farklı etkiler bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada debinin CO₂ üretimini az miktarda artırdığını gözlemlenmiştir. Fakat bu artış göz ardı edilebilecek kadar azdır [115]. Diğer bir çalışmada ise debinin 5 mL/s'den 10 mL/s'ye artışı sonucu giderim veriminin arttığını bulunmuştur [119]. Bu durumun tam tersi olarak atıksulardan kurşun gideriminde debi arttıkça hücre performansının düştüğünü hatta çok yüksek akış hızlarında ayırımın tamamen durduğunu gözlemlenen çalışmalarda vardır [113].

Bir çalışmada, debinin etkisini, 40, 70 ve 100 L/s değerleri için incelenmiştir. Sisteme uygulanan voltaj değeri 10 V iken seyreltik hücrelerdeki metal derişimlerini ED işlemi sonucunda küçük debiden büyük debiye doğru sırasıyla 5, 1 ve 0.6 mg Pb/L olarak bulunmuştur [118].

Hidroklorik asit geri kazanımı gerçekleştirilen çalışmada yüksek akış hızlarında düşük işletme süreleri sağlanmıştır. Aynı şekilde yüksek akış hızlarında ise daha az enerji gereksinimi elde etmişlerdir. Fakat bahsi geçen iki durum içinde farkların çok az olduğu belirtilmiştir [121]. Elektrodializ yöntemiyle kalsiyum ve magnezyum giderimi çalışılmış ve debinin ayırma etkisinin çok bariz olmadığı fark edilmiştir [122].

ED yöntemi ile tuzsuzlaştırma süreci için geliştirdikleri modelin deneysel sonuçlarında debi yükseldikçe tuz ayırımının ve dolayısıyla ayırma veriminin düştüğünü saptanmıştır. Bu durumun nedenini ise yüksek hızlarda kirleticinin ED modülüyle temas süresinin azalması ve bu nedenle de kirleticinin membrandan taşınması için yeterli zamanının olmamasını göstermişlerdir [117].

4.2.1.5 Membran Türü

İyon değişim membranlarında kullanılan katyon değişim membranları; sülfonik asit, karboksilik asit, fosfonik asit, fosfinik asit ve arsenik asit gibi yapılar içerir. Anyon değişim membranları ise; quaterner amin, tersiyer amin, sekonder amin, primer amin, quaterner fosfonyum ve tersiyer sülfonyum gibi yapılar ihtiva ederler. Membranın katyon ve anyon transferi derecesi pH değerlerinin belirli oranlarda tutulmasını sağlamaktır. Örneğin anyon seçici membran ile anotta oksijen üretimi sırasında ortaya çıkan H^+ iyonlarının katot bölmesine geçmesi engellenir ve böylece hücreler arasında pH farkı elde edilir. Ayrıca kullanılan membranın kalınlığı, iletkenliği, iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri membran seçiminde önemli kriterlerdir. Yürütülen membran arıtım sürecinin sıcaklık ve pH gibi çalışma aralıklarında kullanılacak olan membranın türünün seçiminde göz önüne alınması gereken kıstaslardır.

4.2.1.6 Besleme Çözeltilisinin Başlangıç pH'sı

pH'nın elektrodializ süresince etkisi incelenirken süreç, atıksu (derişik) ve seyreltik suların pH değerlerindeki değişim ile elektrolit çözeltilerinin pH'larının değişimleri olarak ikiye ayrılmalıdır. Her iki parametrenin pH'larındaki değişimin arıtım verimine, akım verimine, konsantrasyon polarizasyonuna, elektriksel iletkenliğe, atıksuyun tipine göre kirleticiyle etkileşimine ve arıtım maliyetlerine olan etkilerinin incelenmesi gerekmektedir.

Membran yüzeyi ile temas halinde bulunan atıksuların pH değerleri membranların kararlılığını etkileyebilir. Örneğin, Neosepta ACM anyon değişim membranları kullanım kılavuzlarında % 5'lik NaOH çözeltisine temas halinde kararsızlık göstermeye başlayarak bozuldukları belirtilmektedir. Ayrıca tavsiye edilen çalışma pH aralığı ise 0 – 8'dir. Yine çözeltilerin pH değerleri ayarlanırken ağır metallerin hangi pH aralığında hangi formda oldukları göz önüne alınmalıdır. Çözeltinin içeriğinin ve pH değerinin membran yüzeyinden geçecek olan iyon türlerinin doğasını tayin edeceği belirtilmiştir [126].

Başka bir çalışmada model çözeltiler ve atıksulardan gümüş iyonlarının giderimi çalışılmıştır. pH değerinin arıtma etkisini 2.5, 5 ve 7.8 değerlerinde incelenmiş ve giderim veriminde önemli bir etkilerinin bulunmadığı ortaya konulmuştur [104].

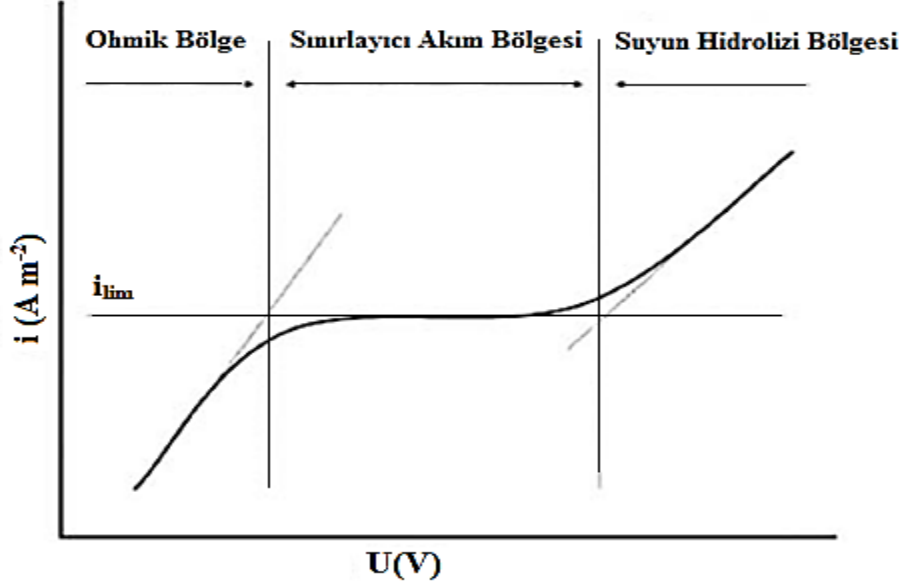
Bir çalışmada pH değerlerinin 3'ün altına inmesinin çok fazla enerji tüketimine yol açması nedeniyle ekonomik olmadığını söylenmektedir [127]. Aynı başka bir çalışmada pH değerini 2.0'dan 4.0'a çıkarmaları durumunda özgül güç tüketimi değerinin düştüğünü söylemektedirler [123].

4.2.2 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu

Sınırlayıcı akım yoğunluğu (SAY), elektrik direncini ve ED sisteminin kullanılabilirliği gibi faktörleri belirleyen önemli bir parametredir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu, daha yüksek elektriksel direnç, daha düşük akım verimi ya da membranın kirlenmesi gibi işletme sorunları sonucunda ortaya çıkan etkiler dışında, bir membran alanından geçebilen en yüksek akım miktarıdır [102]. Başka bir deyişle bir ED sistemi sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaştığında, sisteme uygulanan voltaj ve dolayısıyla akım yoğunluğu ne kadar artırılırsa artırılın, sistemde iyon taşınım hızı ve membranların etrafındaki akım sabit kalır. Bu noktadan sonra sistemde yapılan tüm iş, sıcaklık artışı ve enerji kaybı olarak sisteme yansır [103].

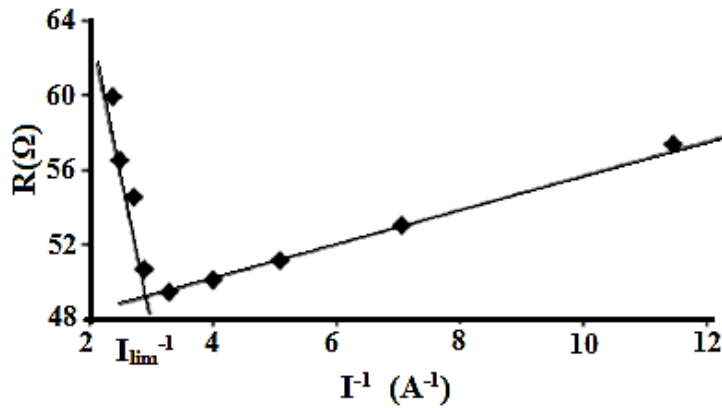
Toplam direnç, seyreltik/derişik hücrelerdeki direnç ile iyon değişim membranlarının direncinin toplamıdır. İyonların taşınım oranı membrandan taşınım oranlarıyla sınırlıdır. Belirli bir akım değerinde, membran taşınım oranı laminer sınır tabakasından (difüzyon tabakası) taşınım oranından daha yüksek olur. Bu elektriksel akım değerine sınırlayıcı akım denir. Sınırlayıcı akım değerine ulaşıldığında, katyon değişim membranı yüzeyindeki katyonların derişimi, aynı şekilde anyon değişim membranındaki anyonların derişimi, sıfır olur. Seyreltik

hücredeki elektriksel direnç, iyon azlığı sebebiyle hızla yükselir ve iyon üretilmesi için membran yüzeyindeki suyun hidrolizi başlar. Ohm kanunu artık geçerli değildir. Şekil 4.9'da akım – voltaj eğrisi görülmektedir [103].



Şekil 4.9 Tipik Akım – Voltaj Eğrisi [103]

Hücrelerde H⁺ ve OH⁻ taşınımı nedeniyle pH değişimi olur ve elektrodializinin akım verimi düşer. Sınırlayıcı akım yoğunluğu deneysel akım – voltaj eğrisinden de (Şekil 1) elde edilebilir. Eğer sınırlayıcı akım bölgesi tam belirlenemezse, elektriksel direncin akıma olan çift taraflı değerine bağlı olarak bulunabilir. Sınırlayıcı akım, Şekil 4.10'daki gibi eğimli çizgilerin ekstrapolasyonunun kesişimi ile bulunabilir ve bu değer etkin membran alanına bölünerek sınırlayıcı akım yoğunluğu elde edilebilir [103].



Şekil 4.10 Elektriksel direncin çift taraflı elektriksel akımla olan alakası ve sınırlayıcı akımın bulunması [103]

Sınırlayıcı akım yoğunluğunun belirlenmesi için geliştirilmiş matematiksel modellerde bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesinde sınırlayıcı akım (I_{lim}) aşağıdaki denklemle ifade edilebilir;

$$I_{lim} = \frac{c_1^D |z_C v_C| F k A_{mem}}{n (t_C^M t_C^S)} \quad (4.4)$$

Burada;

c_1^D = Seyreltik çözeltideki ortalama logaritmik elektrolit derişimi

z_C = Katyonların değeriği

v_C = Katyonların stokiyometrik sabiti

F = Faraday sabiti

k = Kütle taşınım sabiti

A_{mem} = Etkin membran alanı

n = Elektriksel akım verimi

t_C^M = Katyonların membrandan taşınımı

t_C^S = Katyonların çözeltiden taşınımı

Çoğunlukla, kütle taşınım sabiti bilinemez fakat deneysel olarak elde edilen sınırlayıcı akım değeri bulunduğundan sonra Denklem (4.4)'de yerine konularak bulunabilir. Kütle taşınım sabitinin (k), giriş elektrolit derişiminden bağımsız olduğu düşünülerek aşağıdaki denklem yazılabilir,

$$k = a u^b \quad (4.5)$$

Burada;

u = Seyreltik çözeltinin lineer debisi

b ve a = empirik parametreler

Sınırlayıcı akı (J_{lim}), farklı ED modülleri ve farklı koşullardaki azami spesifik kütle taşınım oranını karşılaştırmada önemli bir parametredir.

Sınırlayıcı akı (J_{lim}) Denklem (4.6)'daki gibi hesaplanabilir.

$$J_{lim} = \frac{\Delta c V_D}{N w l} \quad (4.6)$$

Burada;

Δc = Seyreltik çözeltinin giriş ve çıkış derişimleri arasındaki fark

V_D = Seyreltik çözeltini hacimsel debisi

N = Hücre çifti sayısı

w = Membranın etkin genişliği

l = Membranın etkin alanı

Seyreltik çözeltinin kütle denkliğinden, çıkış elektrolit derişimi ($c_{D,out}$)

$$c_{D,out} = c_{D,in} \exp\left(-\frac{k N w l n}{V_D(t_c^M t_c^S)}\right) \quad (4.7)$$

Burada;

$c_{D,in}$ = Giriş elektrolit derişimi

Sınırlayıcı kesim, belirli bir lineer debi ve giriş tuz derişiminde, ED hücresindeki bir kanaldan geçen çözeltiden giderilen azami elektrolit miktarını belirler.

Sınırlayıcı kesim (φ)

$$\varphi = \left(1 - \frac{c_{D,out}}{c_{D,in}}\right) 100 \% \quad (4.8)$$

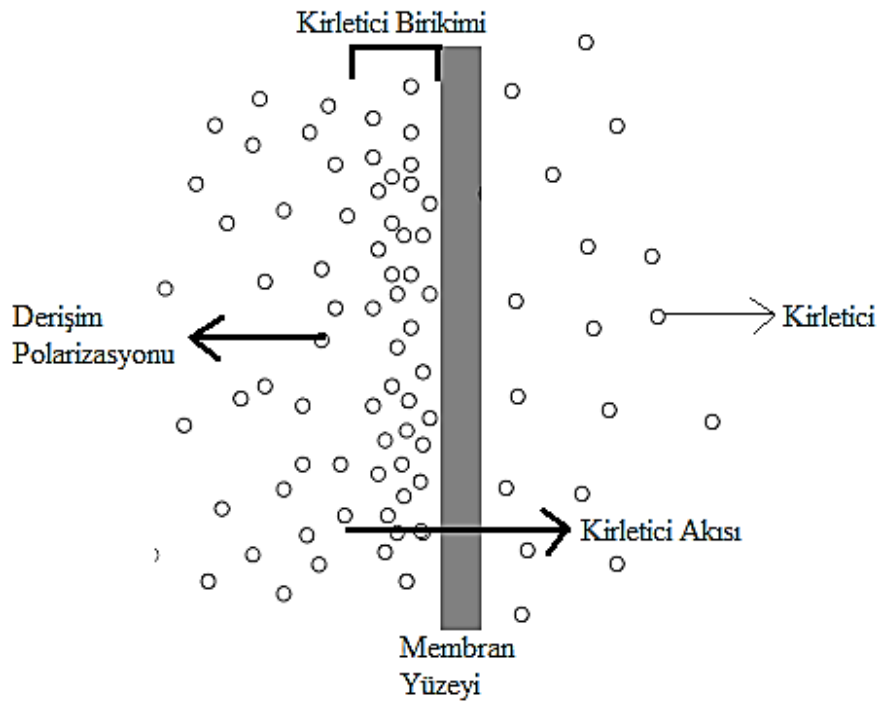
Elde yeterli miktarda deneysel veri olduğunda, lineer debisine bağlı olan kütle taşınım sabiti bulunabilir ve a, b parametreleri tahmin edilebilir [103].

4.2.3 Membran Tıkanması ve Derişim Polarizasyonu

Membran tıkanması ayırma işlemi yapılan sıvıda bulunan partiküllerin, kolloidlerin, makro moleküllerin, tuzların, süspansiyon, proteinlerin, lipidlerin, bakterilerin veya emülsiyonların membran yüzeyini bloke ederek filtrasyon sürecinde tersinir etki yaratması olarak açıklanmaktadır [106, 128]. Membran tıkanması, parçacıkların membran yüzeyinde adsorpsiyon, gözenekleri tıkama, membran yüzeyinde birikim veya jel oluşturma gibi etkileri sonucu meydana gelir [129].

Sıcaklık, pH, iyonik güç, derişim gibi besleme çözeltilisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri membran tıkanmasını etkilemektedir. Membran kirlenmesinden en az şekilde etkilenmek için besleme çözeltilisine ön arıtım işlemi uygulama, membran seçimi, arıtım süreci koşulları ve membran aralıklarıyla temizleme uygulanabilir [106].

Her ne kadar membran tıkanması ve derişim polarizasyonu birbiriyle iç içe olsa da, derişim polarizasyonu daha farklı bir olgudur. Arıtım süreçleri sırasında membran yüzeyinde besleme çözeltilisinden gelen çözünen kirlenmeler tutunabilir. Fakat bu tutunma çok fazla olduğunda membran yüzeyinde derişik bir tabaka meydana gelir ve bu tabaka besleme çözeltilisinden gelerek membrandan geçmeye çalışan türleri difüzyona uğratarak yeniden besleme çözeltilisi tarafına iter. Şekil 4.11’de derişim polarizasyonu gösterilmiştir [106].

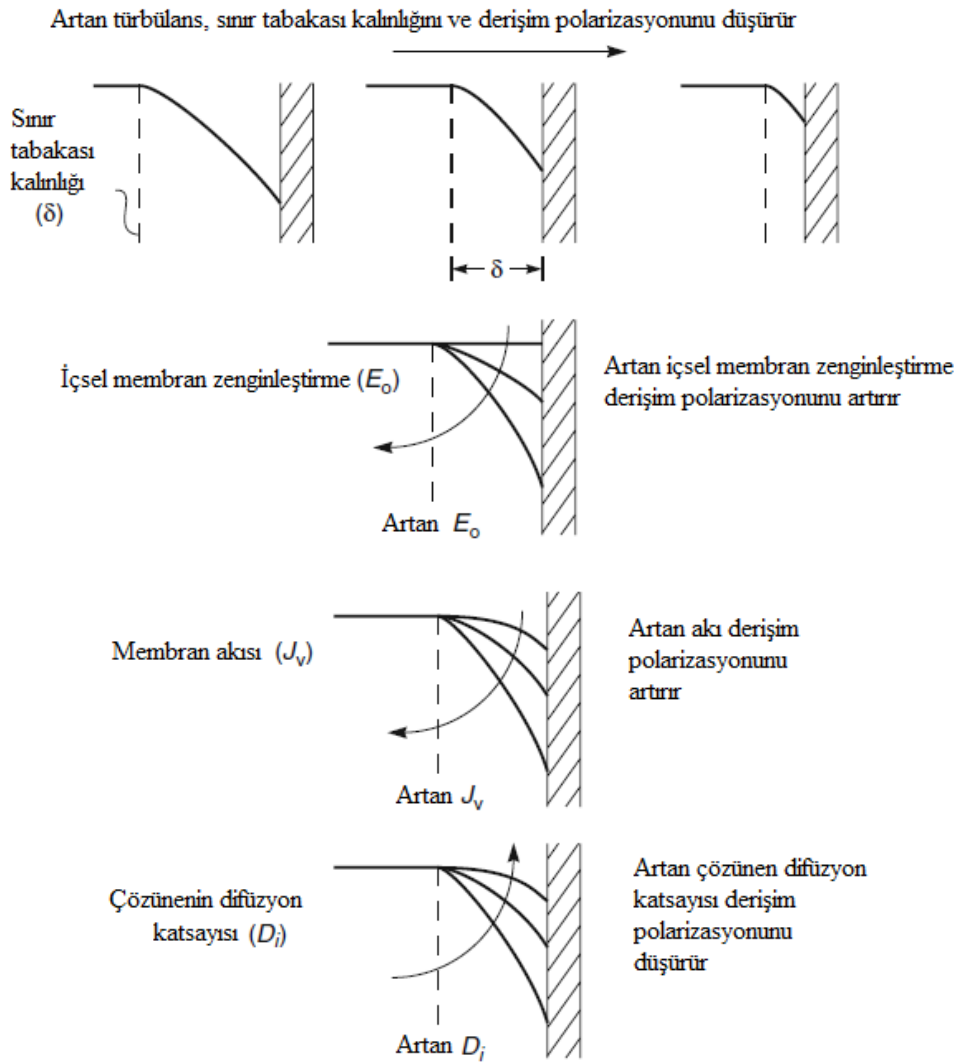


Şekil 4.11 Membran yüzeyinde oluşan derişim polarizasyonu

Membran ayırma süreçlerinde, gaz veya sıvı karışımı membranın besleme tarafına temas eder ve karışımın bileşenlerinden biri akış yönünde membran tarafında birikerek süzüntü artışına neden olur. Besleme çözeltilisinin membranın farklı taraflarında farklı süzüntüler oluşturması nedeniyle bir derişim gradyanı meydana getirir. Bu durumda membran yüzeyindeki derişim ile yığın çözeltilisi arasındaki derişimler farklı hale gelir. Bu durum membran yüzeyinden geçen süzüntüde değişime neden olur ve bu duruma derişim polarizasyonu denir. Derişim polarizasyonunun önemi ayırma

sürecine bağlıdır. Ultrafiltrasyon, elektrodializ ve bazı pervaporasyon süreçleri derişim polarizasyonu derişim polarizasyonu sorunundan ciddi derecede etkilenir [130].

Derişim polarizasyonunun etkileyen faktörler arasında, sınır tabakasının kalınlığı (δ), içsel membran zenginleştirme (E_0), membrana doğru olan hacimsel akı (J_v) ve sınır tabakası sıvısındaki çözünenlerin difüzyon katsayısıdır (D_i). Bahsi geçen her bir faktörün membran sınır tabakasındaki etkilerine bağlı olan derişim şekil 4.12’de verilmiştir [130].



Şekil 4.12 Membran sınır tabakası kalınlığının, içsel membran zenginleştirmenin, membran akısının ve çözünen difüzyonunun derişim gradyanına olan etkileri [130]

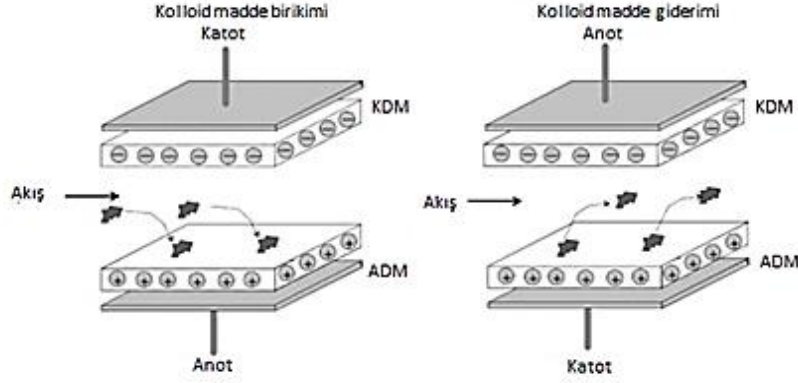
4.3 GELİŞTİRİLEN YENİ ELEKTRODİYALİZ SÜREÇLERİ

Geleneksel iyon değişim membranlarının kullanıldığı süreçler dışında, biyomedikal, gıda ve enerji kaynakları endüstrilerinde laboratuvar ve pilot ölçekli birçok geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni iyon değişim membranları kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan bazıları temiz üretim ve atıksu arıtımında artan bir ilgiye sahiptir.

4.3.1 Ters Elektrodiyaliz (EDR)

ED sistemindeki elektrot yüklerinin periyodik olarak ters çevrilmesi ile ters elektrodiyaliz (EDR) sistemi meydana gelir. Böylece iyonların hareket yönleri değişerek konsantre bölmesi seyreltik bölme haline gelir ve aynı durum seyreltik bölme için de geçerlidir, ayrıca elektrotlardaki kimyasal reaksiyonlar da otomatik olarak değişir. Negatif yüklü elektrotta reaksiyonlar sonucunda hidrojen gazı ve hidroksit iyonları oluşur. Hidroksit, suyun pH değerini yükseltir ve kalsiyum karbonat çökmesine neden olur. Pozitif yüklü elektrotta meydana gelen reaksiyonlar sonucunda asit, oksijen ve biraz da klor oluşur. Oluşan asit kalsiyum karbonatın çözünmesine neden olur ve tıkanmayı engeller. Böylece yükün periyodik olarak tersine çevrilmesi EDR prosesinin kendini temizlemesini sağlar ve iyon değişim membranlarının tıkanmasının önüne geçilir. Bu nedenle EDR sistemi tıkanma olmaksızın sabit bir akıya sahip olur. Uzun süreli ve sürekli bir çalıştırma ile tuzsuzlaştırma oranı, akı düşüş oranı ve membran yüzeyi tıkanma oranına ulaşılabilir. Böylece EDR sisteminin verimi, işletme maliyeti ve yatırım maliyeti daha doğru bir şekilde tahmin edilebilir. Elektrot bölmelerindeki çözeltinin elektronötralliği elektrotlarda meydana gelen redoks reaksiyonları ile korunur [131-134].

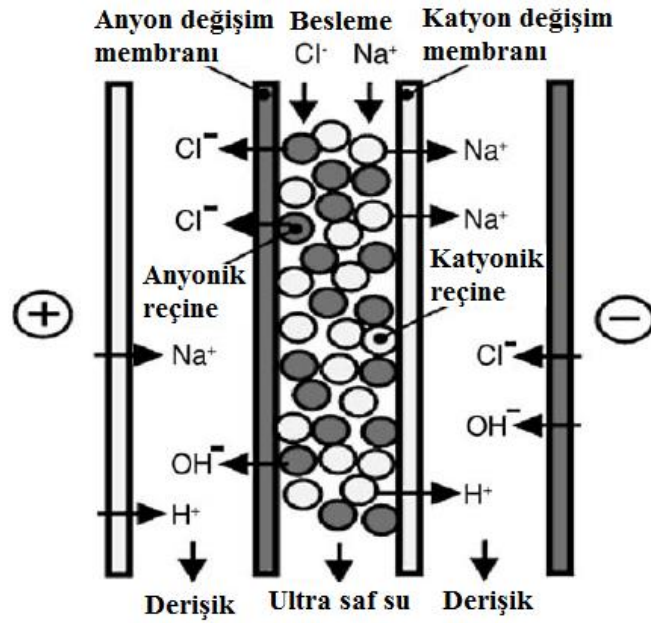
EDR sistemini çalışma prensibi aşığıdaki Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekil 4.13 iki elektrotlar arasına yerleştirilmiş katyon ve anyon değiştirici membranları temsil etmektedir. Negatif yüklü partikülleri içeren çözeltiye elektrik akımı verildiğinde bu maddeler anyon değiştirici membrana doğru hareket edecek ve yüzeyinde birikecektir. Polarite tersine çevirildiğinde negatif yüklü tanecikler anyon değiştirici membrandan besleme akımına geri gidecektir ve membran temizlenecektir. Bu işlem sadece partikül gideriminde değil, çökmüş tuzlar için de oldukça etkilidir [99].



Şekil 4.13 Anyon değiştirici membran yzeyinde biriken negatif ykkl kolloidal maddelerin elektrik akımını ters çevrilmesi ile giderimi [99]

4.3.2 Elektrodeiyonizasyon (EDI)

Elektrodeiyonizasyon (EDI), geleneksel iyon değişim teknolojisi ile ED'nin bir birleşimidir. Elektrik, biyomedikal, ve biyoloji endüstrilerinde gerekli ultra saf su üretimini gerçekteştiren ve günümüzde ticari olarak başarı kazanmış süreçlerden biridir. Geleneksel ED sisteminde seyreltik çözeltiliye karışık yatak iyon değişim reçinesi ya da fiber konulmasıyla elde edilir. Reçinenin fonksiyonu aslında iletken olmayan suyun iletkenliğini artırmaktır. Düşük tuz derişimlerinde, besleme çözeltilisinin suyu katyon ve anyon değişim reçineleri yatağında bulunan temas alanında hidrojen ve hidroksile ayrılarak reçinedeki tuzlarla yer değiştirir. Sonuçta tam deiyonize su ürün olarak elde edilir. Bir EDI sistemi Şekil 4.14'de görölmektedir. Süreç iyon değişim reçinelerinde kimyasal rejenerasyon olmadan sürekli olarak devam edebilir. Sürecin tek dezavantajı, zayıf akım kullanımındır fakat bu sorun birçok uygulamada tolare edilebilir [100].



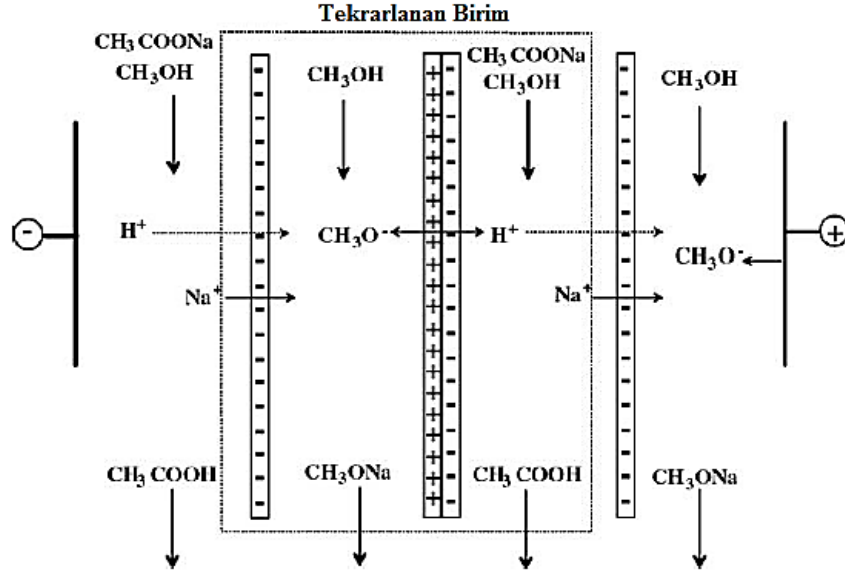
Şekil 4.14 Bir elektrodeiyonizasyon sürecinin işleyişi [100]

4.3.3 Elektrokimyasal İyon Değişimi

Diğer bir yenilikçi süreç ise elektrokimyasal iyon değişimidir. Bu süreçte bir iyon değişim membranı metal elektrotun yüzeyine bağlı durumdadır. Yeterli akım uygulandığında, iyon değişimi çıkış suyunda sadece ppb derişiminde metal iyonu bulduracak şekilde artırılmış çıkışa sahip olur. Reçinenin rejenerasyonu akımın ters çevrilmesi ile basit bir şekilde gerçekleştirilebilir. A.E.A Harwell tarafından tuzlu suların tuzsuzlaştırılması için geliştirilen süreç daha sonra nükleer atıklardan Co^{2+} , Cs^+ , Li^+ , SO_4^{2-} ve borat gibi iyonların ayrımı, su yumuşatmada Ca^{2+} ve Mg^{2+} giderimi ve değerli metallerin geri kazanımı için kullanılmıştır. Dahası Janssen ve Koene, iyon değişimi yardımıyla ED'nin çok düşük derişimli (10^{-2} mol m^{-3}) ağır metal içeren çıkış sularını elde etmekte yararlı olduğunu göstermişlerdir [100].

4.3.4 Bipolar Membranlarla Elektrodializ (BMED)

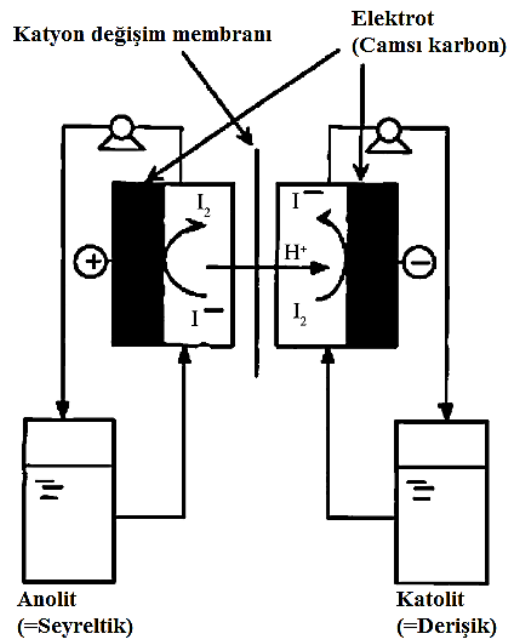
Bipolar membranlarla Elektrodializ (BMED) süreci diğer bir yenilikçi süreçtir. BMED uygun tuzlardan asit/baz üretimi ve fermantasyon sularından organik geri kazanımı/üretimi için kullanılabilir. Elma suyundan polifenol oksit ayrımı, soya fasulyesi proteinlerinin ayrılması gibi bazı gıda endüstrisi uygulamalarında da kullanılmaktadır. Şekil 4.15'de de görüldüğü gibi sodyum methoksit üretimi için kullanımı da yaygındır [100].



Şekil 4.15 Bipolar membranlarla elektrodializ (BMED) süreci ile sodyum methoksit üretimi [100]

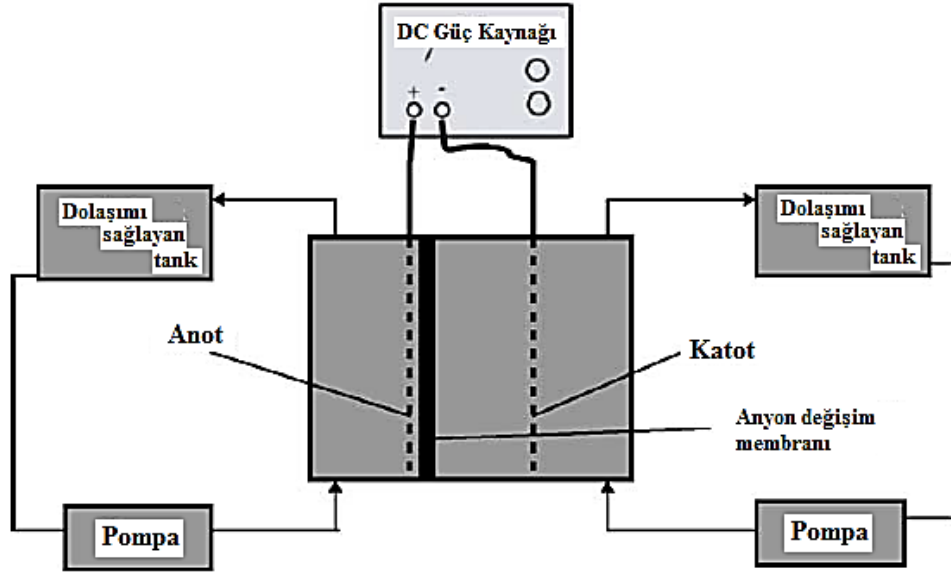
4.3.5 Elektro-elektrodializ (EED)

Elektro-elektrodializ (EED) süreci elektrodializ ve iyon değişim membranlı elektrodializ sürecinin bir birleşimidir. ED'nin, yan yana katyon ve anyon değişim membranları içermesinden farklı olarak, EED sadece katyon veya sadece anyon değişim membranı içeren tek bir membrana ihtiyaç duyar. Şekil 4.16, katyon değişim membranı bazlı HIX deriştirme sürecinde bir EED sistemini göstermektedir [100].



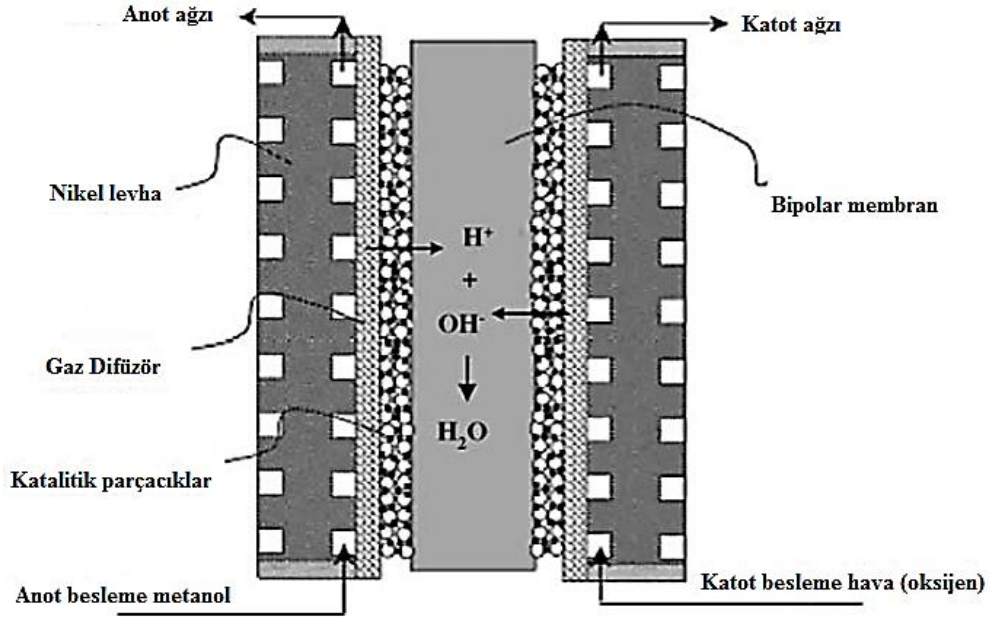
Şekil 4.16 Elektro-elektrodializ (EED) süreci [100]

EED'nin bir uygulamasında, seryum (III)'ün seryum (IV)'e elektro oksidasyonu ve eş zamanlı olarak katotta bakır tozu birikimi Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17 EED ile seryum (III)'ün seryum (IV)'e elektro oksidasyonu ve eş zamanlı olarak katotta bakır tozu birikimi [100]

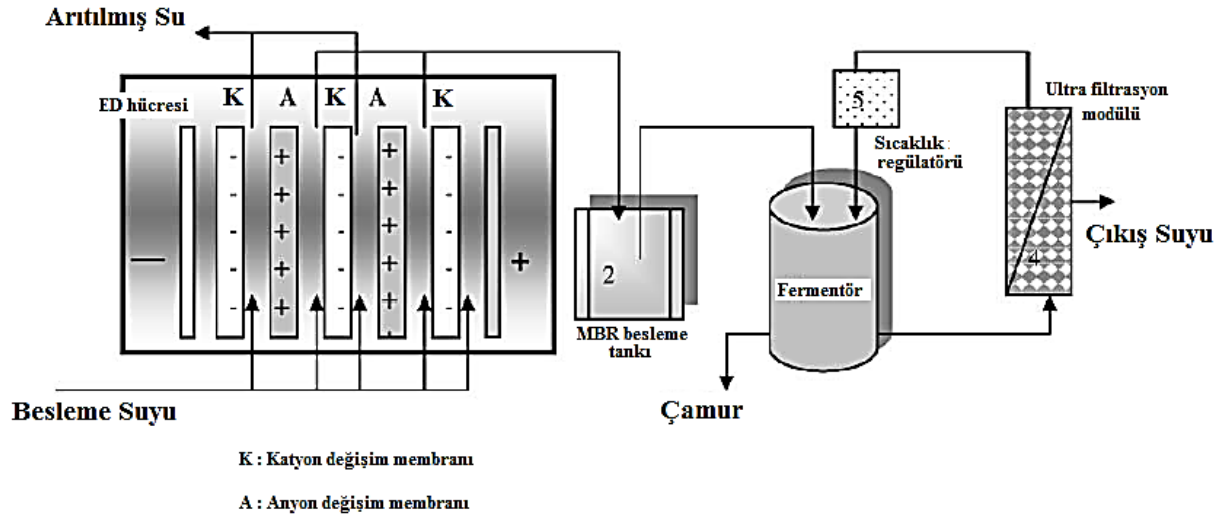
İyon değişim membranlarının en yüksek potansiyelli kullanım alanı yakıt hücreleri ve pillerdir. Nafion membranlar özellikle bu amaç için üretilmiş olsalar da, yüksek maliyetleri ve yüksek derecede hidrojen ve metanol sızdırmaları nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Son zamanlarda metonol-doğrudan-çevrim yakıt hücrelerinde proton iletken polimer elektrot olarak bipolar membranlar da kullanılmaya başlanmıştır ve Şekil 4.18'de görülmektedir [100].



Şekil 4.18 Bipolar membranların kullanıldığı yakıt hücreleri [100]

4.3.6 Membran Reaktörlere İyon Değişim Membranlarının Entegrasyonu

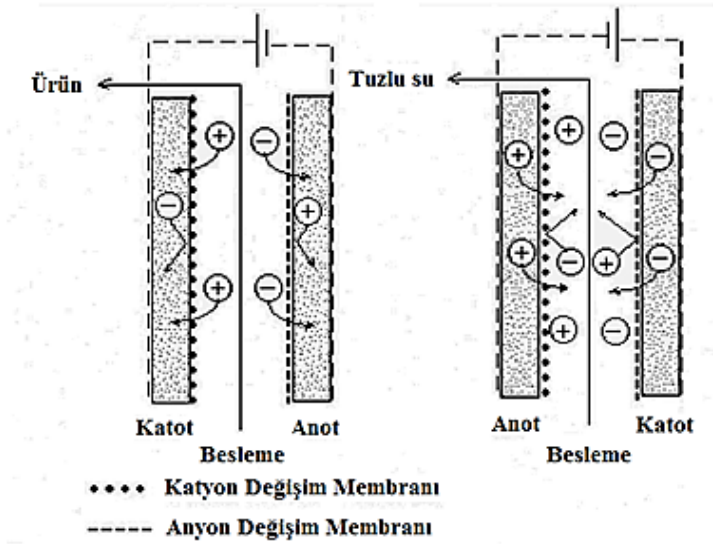
Diğer bir yeni uygulama ise membran reaktörlere iyon değişim membranlarının entegrasyonudur. Şekil 4.19’de yüksek nitrat derişimi olan sudan arıtmıla içme suyu eldesi gösterilmiştir. Tarımsal aktiviteler nedeniyle nitrat kontaminasyonuna uğramış yer altı suları ilk olarak ED ile arıtılır ve elde edilen atıksu membran biyoreaktörler (MBR) ile arıtılır [100].



Şekil 4.19 Membran biyoreaktör sistemi [100]

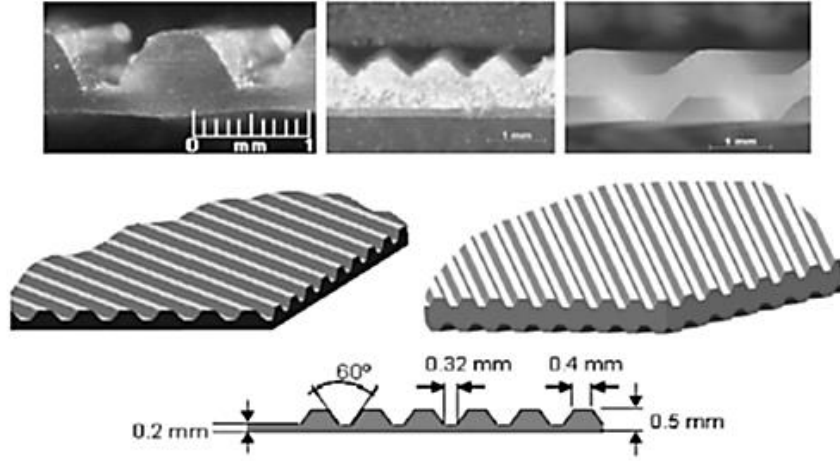
4.3.7 Kapasitif Deiyonizasyon

Kapasitif deiyonizasyon sıvı çözeltilerden iyonların yük ayırma ile ayrılmasına dayanan bir elektrosorpsiyon yöntemidir. Bir kapasitif deiyonizasyon hücresi iyon içeren çözeltiler için ayırıcı görevi gören, aktif karbondan yapılmış iki elektrottan meydana gelir. Kapasitif deiyonizasyonda elektronlar yükseltgenme indirgenme ile dönüşüme uğramaz fakat elektrostatik adsorpsiyon ile ayrışırlar. Eğer elektrotlara elektriksel potansiyel uygulanırsa, iyonlar yüklü elektronların yüzeyine yapışarak ayrışırlar. Kapasitif deiyonizasyon Şekil 4.20’de görülmektedir [99].



Şekil 4.20 Kapasitif Deiyonizasyon [99]

Yukarıda belirtilen yeni elektrodializ süreçlerine ek olarak ayrıca seyreltik hücrelerde iletken hücreler kullanılarak ED sisteminin enerji tüketimini düşürmek ve sınırlayıcı akım yoğunluğunu artırmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Laboratuvar deneylerinde, ED modülündeki iletken ayırıcılar enerji verimliliğinde yararlı olsalar da henüz ticari kullanımda denenmemişlerdir. Ayırıcı contaları olmayan özel geometriye sahip ED modülleri süreçte verimi büyük oranda artırmışlardır. Şekil 4.21’de düz yüzey yerine dalgalı yüzey profillerine sahip membranlar geliştirilmektedir ve membran yüzeyinin boyutlarını görülmektedir [99].



Şekil 4.21 Farklı yüzeylere sahip membranlar ve yüzeylerinin boyutları [99]

Farklı profil yapıları membran içeren elektrodializ hücrelerinin avantajları şu şekildedir.

- Etkin yüzey alanlarının % 40 – 45 oranında fazla olması
- Ayırıcılar kullanılmayan farklı profil yapıları ED hücreleri çözeltilerin daha iyi karışmasını sağlarlar.
- Düşük hücre direnci ve buna bağlı olarak düşük enerji tüketimi sağlarlar.
- Farklı profil yapıları membranların sınırlayıcı akım yoğunluğu daha yüksektir [99].

4.4 ELEKTRODİYALİZ PROSESİNDE AKI, AKIM VERİMİ, ÖZGÜL ELEKTRİKSEL ENERJİ TÜKETİMİ, GİDERİM VERİMİ VE GİDERİLEN MADDE MİKTARI

Bir elektrodializ sürecinde farklı işletme parametrelerini karşılaştırabilmek için bazı matematiksel modeller üzerinden karşılaştırma yapılması gerekmektedir. Bu kıstaslar arasında akı, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi, giderim verimi ve giderilen madde miktarı öne çıkanlardır.

Akı belirli bir alandan belirli bir zaman aralığında geçen madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Özellikle elektrodializ süreçlerinde bir karşılaştırma verisi olan akı, sistemin ne kadar verimli ve doğru çalıştığını göstermektedir. Bir ED hücresinde oluşacak olan akı Denklem (4.9)'daki gibi hesaplanabilir.

$$J = (C_0 - C_i) \frac{Q}{nA} \quad [135] \quad (4.9)$$

Burada;

$$J = Ak_1 \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$C_0 = \text{Giriş Derişimi (mol L}^{-1}\text{)}$$

$$C_i = \text{Çıkış Derişimi}$$

$$Q = \text{Debi (L s}^{-1}\text{)}$$

$$n = \text{Hücre Çifti Sayısı}$$

$$A = \text{Membran Alanı (m}^2\text{)}$$

Giderim verimi, elektrodializ sisteminde giren madde miktarının ne kadarlık bölümünün işletme süresi sonunda giderildiğini gösteren ve elektrodializ sisteminin verimini incelerken dikkate alınan bir veridir. Giderim verimleri (% RE) hesaplanırken Denklem 4.10 kullanılabilir;

$$RE = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100 \text{ [136]} \quad (4.10)$$

Burada;

$$C_0 = \text{İyonun başlangıç derişimi}$$

$$C_i = \text{İyonun t anındaki derişimi}$$

Özgül elektriksel enerji tüketimi verisi, bir elektrodializ sürecinde harcanan elektrik enerjisi başına düşen giderilen madde miktarını belirtir ve bu veri özellikle elektrodializ sürecinin maliyet hesaplarında önemli bir parametredir. Özgül elektriksel enerji tüketimi (SEEC) ($W h mg^{-1}$) veya ($W h L^{-1}$) cinsinden Deklem 4.11 ve 4.12 ile hesaplanabilir;

$$SEEC = \frac{E \int_0^t I dt}{\Delta n} \text{ [127]} \quad (4.11)$$

$$SEEC = \frac{E \int_0^t I dt}{V} \quad (4.12)$$

Burada;

$$E = \text{Uygulanan potansiyel (V)}$$

$$I = \text{Uygulanan akımın büyüklüğü (A)}$$

$$t = \text{Zaman aralığı (saat)}$$

$$\Delta n = t \text{ zamanda giderilen madde miktarı (mg)}$$

$V = t$ zamanda elektrodializ modülünden geçen sıvı hacmi (L)

Akım verimi, enerji tüketimiyle birlikte ED süreçlerinin veriminin bir göstergesidir. Akım verimi (C_e) bir kompartımandan diğerine etkin olarak taşınan eşdeğerlik sayılarının aynı zaman aralığında akım (I) tarafından taşınması beklenen eşdeğerlik sayılarına oranıdır. Akım verimi Denklem 4.13 ile hesaplanabilir;

$$CE = \frac{z F \Delta n}{N I \Delta t} \times 100 \quad [137] \quad (4.13)$$

Burada;

$z =$ İyonun yükü

$F =$ Faraday sabiti ($96485 \text{ A s mol}^{-1}$)

$\Delta n = t$ zamanda giderilen madde miktarı (mg)

$I =$ Uygulanan akımın büyüklüğü (A)

$\Delta t =$ İki zaman dilimi arasındaki fark (s)

$N =$ Elektrodializ modülündeki hücre sayısı

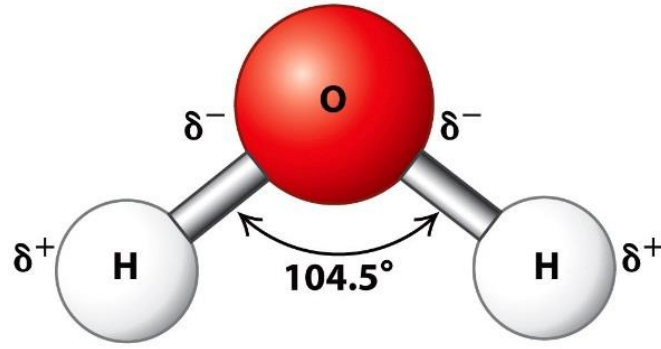
Kütlesel olarak besleme çözeltisinde bulunan madde miktarının ne kadarlık bir bölümünün arıtım süreci sonucunda derişik seyreltiye geçtiği ise Denklem (4.14) ile hesaplanabilir.

$$GMM (mg) = (C_0 - C_i) \times V \quad (4.14)$$

4.5 İYONİK YARIÇAP, HİDRASYON ENERJİSİ VE İYONİK MOBİLİTE

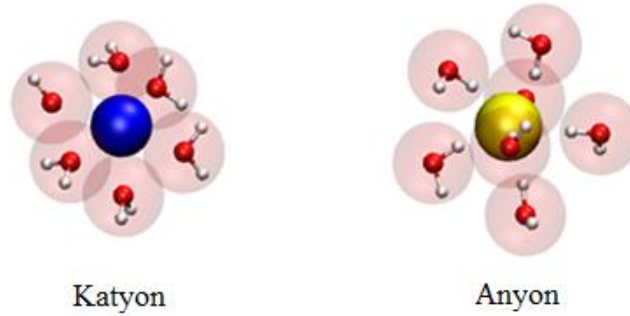
İyonik yarıçap bir iyonun atom çekirdeği ile en dış katmanındaki elektronu arasındaki uzaklıktır. Çoğunlukla nm veya Å birimi ile ifade edilir.

Hidrasyonun tanımı yapabilmek için suyun yapısını incelemek gerekmektedir. Su molekülleri, hidrojen ve oksijen atomlarının Şekil 4.22'den de görülebildiği gibi 104.5° açıyla birleştikleri yapıdadırlar [138].



Şekil 4.22 Su molekülünün yapısı [139]

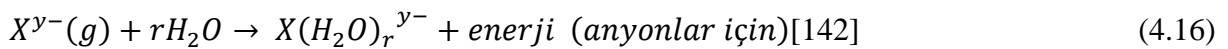
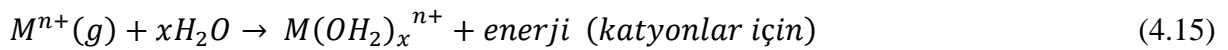
Bu konfigürasyon su moleküllerinde çok kuvvetli olmayan bir polarizasyona neden olur. Polarizasyona bağlı olarak su molekülleri iyonlar etrafında hidrasyon kabukları denilen katmanlar oluştururlar. Pozitif yüklü iyonlar su molekülünün negatif tarafını (oksijen), negatif yüklü iyonlar ise su molekülünün pozitif tarafını (hidrojen) etkileyerek kendileri etrafına çekerler [138]. Bir anyon veya bir katyon etrafında oluşan hidrasyon tabakası Şekil 4.23’de görülmektedir.



Şekil 4.23 Anyon veya katyon etrafında oluşan hidrasyon tabakası [140]

İyonların etrafını dolduran ve iyon ile birlikte hareket eden su molekülü sayısına hidrasyon sayısı denir ve n ile gösterilir [141].

Hidratlı bir anyon veya katyon aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.



İyonlarla birlikte hareket eden su molekülleri nedeni ile iyonun çapı artmıştır. İyon – su kompleksinin yeni yarıçapı için hidratlı iyonik yarıçap terimi kullanılır.

Denklem 4.15 ve 4.16'dan da görülebileceği üzere iyonların hidrasyonu ekzotermik bir süreçtir. Ortaya çıkan enerjiye hidrasyon enerjisi denir. Hidrasyon enerjisi gaz halindeki bir mol iyonun hidrasyonu sonucu oluşan enerji değişimidir. Hidrasyon iyonik ve polar kovalent bileşikler için yüksek derecede ekzotermiktir, çünkü polar su molekülleri, iyonlar ve polar moleküller ile güçlü etkileşimlere girerler [142]. Hidrasyonun ne kadar kuvvetli olacağı, iyonik yapıya ve derişime bağlı olduğu kadar ortamın iyonik gücüne, pH'ya ve sıcaklığa da bağlıdır [138]. İyonlar ve su molekülleri arasındaki etkileşim sonucu potansiyel enerjileri düştüğü için etrafa ısı enerjisi verirler ve süreç negatif işaret ile gösterilir. David ve ark. (2001) hidratlı iyonik yarıçapın merkez iyonun yüküne ve merkez iyonun kristalografik yarıçapına bağlı olduğunu söylemektedir [143].

Anyon ve katyonların hidrasyon enerjileri hesaplanırken kullanılan en basit formül aşağıda verilmiştir;

$$\Delta H^0_{hyd} = -\frac{700 z^2}{r + 0,85} \quad [144] \quad (4.17)$$

Burada;

r = kristal formdaki iyonun yarıçapı (iyonik yarıçap) (Å)

z = iyonun yükü

Küçük çaplı iyonlar yapı (bağ) oluşturma eğilimindedirler. İyona yakın bölgedeki su molekülleri güçlü bağlar kurar ve tam bir iyon – su kompleksi oluştururlar. Büyük çaplı iyonlar ise bağ kırma eğilimindedirler ve su molekülleri ile oluşan hidrojen bağı ağını bozma yönelimindedirler. Bu durum büyük iyonik çaplı alkali ve halid grubu iyonlarının yüksek hareket kabiliyetini açıklamaktadır [141].

Sulu eleme jeli kromatografisi çalışmalarında, Li^+ , Na^+ , F^- gibi küçük tek yüklü iyonların jel yüzeyinde bünyelerine bağlı su molekülleri ile hareket ettiklerini, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- ve I^- gibi büyük iyonların jelin kutupsuz yüzeyine absorblandığını, iyonun kısmi dehidrasyon sürecine uğradığını ve su moleküllerini zayıf kuvvetle tuttuğu gösterilmiştir. Güçlü hidrasyon

bağı kuran iyonlar membran yüzeyinde geçerken hidrasyon katmanlarından ayrılmazlar ve çok büyük çapları nedeniyle membran porlarından geçemezler. Fakat zayıf hidrasyon bağları yapan iyonlar bir bölüm suyu kaybedip membrandan daha rahat geçebilirler [145].

Suda bulunan iyonların hareketliliği, çözelti kimyası, biyokimya ve hücre ve membran biyolojisi olgularında önemli role sahiptir [146]. İyonik mobilite, yüklü parçacıkların (anyon veya katyonların) elektrik alan sayesinde buldukları ortamda hareket edebilme kabiliyetleridir ve u_i ile gösterilir. Yüklü bir parçacık gaz veya sıvı bir ortamda tek tip bir elektriksel alan tarafından hareket ettirilir. Bu parçacık sabit bir sürüklenme hızına ulaşır ve aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$u_i = \frac{\vartheta_d}{\dot{E}} \quad (4.18)$$

Burada;

u_i = İyonik mobilite ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

ϑ_d = Sürüklenme hızı (m s^{-1})

\dot{E} = Uygulanan elektriksel alanın büyüklüğü (V m^{-1})

Yapılan bir çalışmada kullanılan katyonların giderim verimleri $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ şeklinde bulunmuştur. Bu durumun nedenini de iyonların sırasıyla 410, 1592 ve 1904 kJ/mol olan hidrasyon enerjilerinden kaynaklandığını belirtilmiştir [147]. Ayrıca çalışmalarında hidratlı katyonların membran yüzeyinden geçerken hidrasyon kabuklarından ayrıldıkları belirtilmiştir [148].

Diğer bir çalışmada sırasıyla $4.39 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ve $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mobilite değerlerine sahip olan Na^+ ve Ca^{2+} katyonlarının giderimleri arasındaki farkın yüksek mobilite değerine sahip olan Na^+ iyonunda daha yüksek olduğu söylenmektedir [149].

4.6 AKTARIM SAYISI

Bir çözelti içerisinde bulunan iyonların toplam akımın ne kadarlık bir bölümünü taşıdığını anlamak için iyonların aktarım sayısı değerlerini bilmek gereklidir. Aktarım sayısı (t_i) çözültiden geçen akımın i -iyonları tarafından taşınan bölümünü ifade eder [150]. Bir çözelti c_1

derişiminde XY bileşigi ve c_2 derişiminde HB bileşigi içeriyorsa, X^+ iyonunun aktarım sayısı (t_X) Deklem (4.19) ile hesaplanabilir;

$$t_X = \frac{u_X v_X z_X c_1 F A \frac{\Delta \varphi}{l}}{F A \frac{\Delta \varphi}{l} (u_X v_X z_X c_1 + u_Y v_Y z_Y c_1 + u_H v_H z_H c_2 + u_B v_B z_B c_2)} \quad (4.19)$$

Burada;

u_X = X iyonunun iyonik mobilitesi ($m^2 V^{-1} s^{-1}$)

v_X = X iyonunun çözünme katsayısı (mol kesri)

z_X = X iyonunun yükü

c_1 = XY bileşiginin molar derişimi (M)

F = Faraday sabiti ($96485 A s mol^{-1}$)

A = Elektrolit hücrenin en kesit alanı (m^2)

$\Delta \varphi$ = Potansiyel (V)

l = Elektrolit hücrenin uzunluğu (m)

Bir çözelti içerisindeki iyonların aktarım sayıları toplamı her zaman 1'e eşittir ve Denklem (4.20)'de görölmektedir.

$$t_X + t_Y + t_H + t_B = 1 \quad (4.20)$$

BÖLÜM 5

MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 ÇALIŞMADA KULLANILAN METAL KATYONLARININ ÖZELLİKLERİ

Çalışmada kullanılan kurşun, bakır ve nikel iyonlarına ait bazı özellikler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Çalışmalarda kullanılan kurşun, bakır ve nikel iyonlarına ait bazı özellikler

İyon	Molekül Ağırlığı (g/mol)	İyonik Yarıçap (Å)	Hidrath iyonik yarıçap (Å)	Hidrasyon Enerjisi (kJ mol ⁻¹)	Mobilite Değeri*
Ni ²⁺	58.70	0.69 ^[151]	3.11 ^[152]	2105 ^[144]	0.337 ^[153]
Cu ²⁺	63.546	0.73 ^[151]	4.19 ^[154]	2100 ^[144]	0.385 ^[155]
Pb ²⁺	207.2	1.19 ^[151]	4.01 ^[156]	1481 ^[144]	0.480 ^[155]

* K⁺ bağıl değeri (K⁺ iyonik mobilitesi 7.62x10⁻⁸ m² s⁻¹ V⁻¹)

5.2 ELEKTRODİYALİZ SİSTEMİ

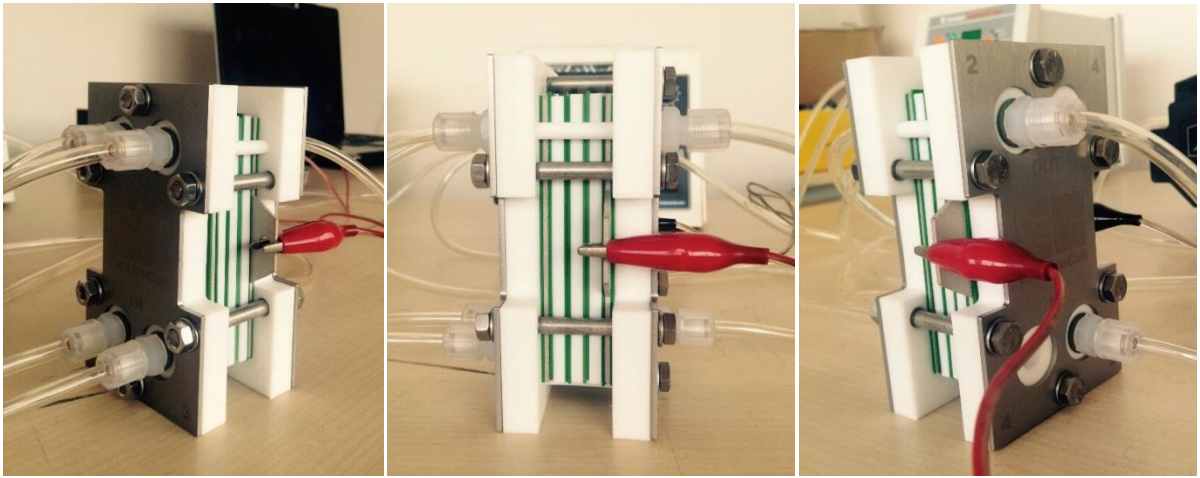
Çalışmalarda kullanılan elektrodializ sistemi sıvıların elektrodializ modülüne pompalanabilmesi için pompalar, iyonların elektrik alan ile hareketinin sağlanabilmesi için DC güç kaynağı, elektrolit çözeltileri ve besleme çözeltisi için rezervuarlar ile elektrotları ve membranları içinde bulunduran elektrodializ modülünden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrodializ sistemi Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1 Deneysel çalışmada kullanılan elektrodializ sistemi (1- Peristaltik Pompa, 2- Elektrodializ modülü, 3- Güç Kaynağı, 4- Rezervuarlar)

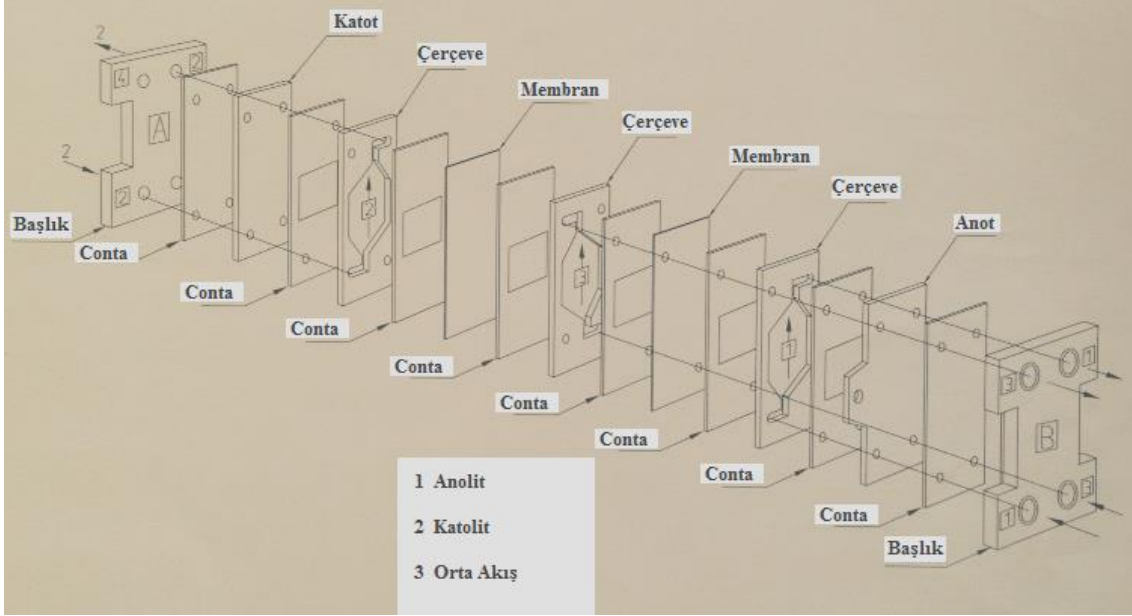
5.3 ELEKTRODİYALİZ MODÜLÜ

Çalışmada ElectroCell A/S firmasından temin edilen Microflowcell model elektroliz modülü kullanılmıştır. Modülün çerçeveleri ve diğer plastik parçaları politetrafloroetilen (PTFE) (teflon) üretilmiştir. Modülün diğer donanımları paslanmaz çelikten üretilmiştir ve her kompartıman (hücre) için bir giriş ve bir çıkış olmak üzere toplamda altı adet sıvı kanalı bulunmaktadır. Arıtım işleminin gerçekleştiği yer olan elektrodializ modülü Şekil 5.2’de görülmektedir.



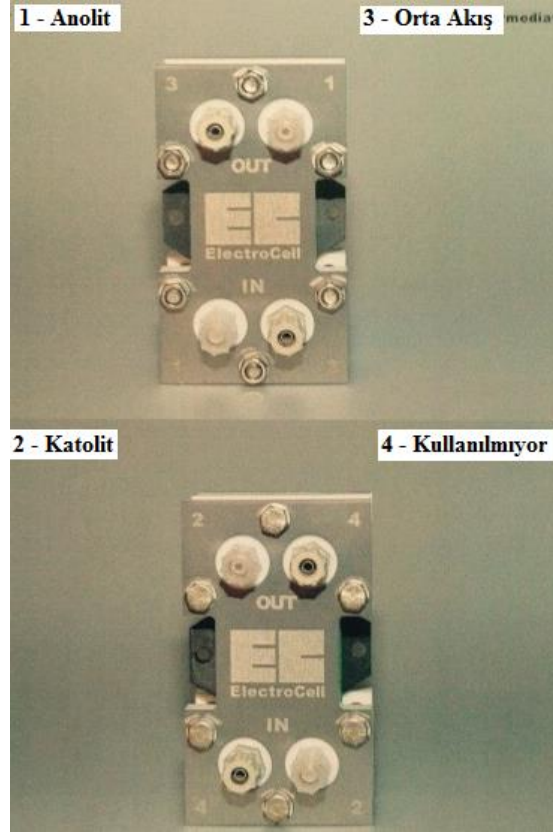
Şekil 5.2 Elektrodializ Modülü

Elektrodiyaliz modülü çerçeveler, contalar, elektrotlar, sıvı girişleri ve ayırıcılar gibi birçok parçanın bir araya gelmesiyle oluşturulmaktadır ve bahsi geçen parçalar Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Elektrodiyaliz Hücresini oluşturan parçalar

Ayrıca modülün sağında ve solunda bulunan başlıklardaki su girişlerinin nasıl olacağı Şekil 5.4’de görülmektedir.

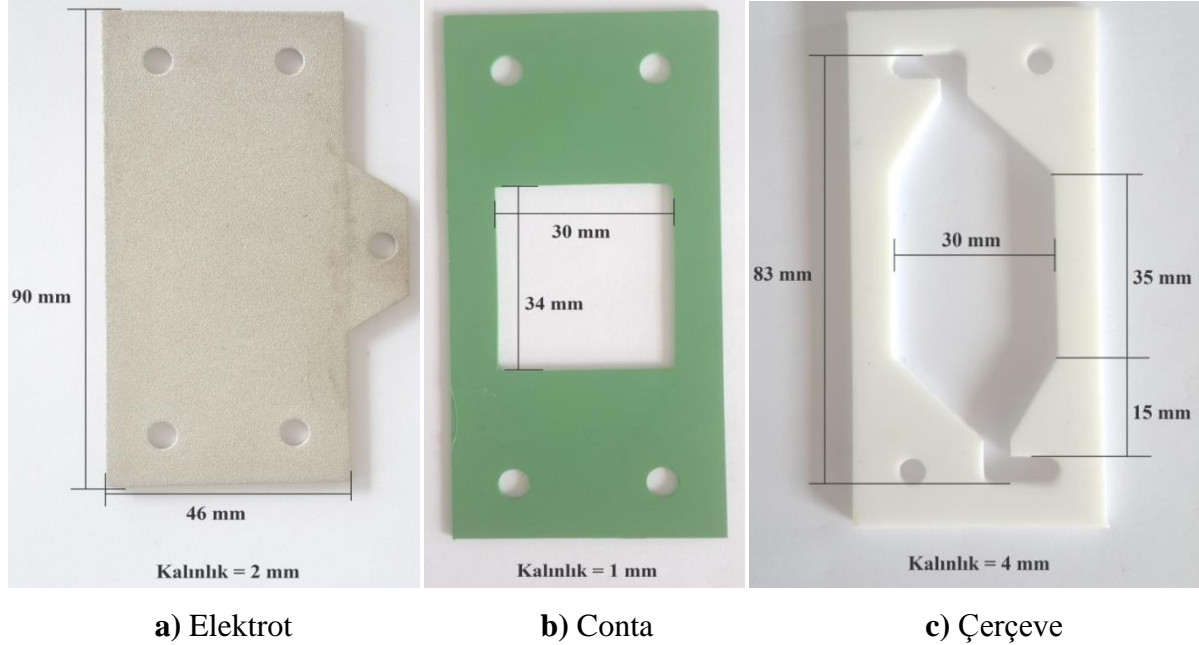


Şekil 5.4 Elektrodializ hücresinin sıvı girişleri

Elektrodializ modülünün bir parçası olan ve elektrik akımı ile çözünmeyen platinyum kaplı titanyum elektrotlar, modülün sağında ve solunda olmak üzere iki tanedir. Elektrotlar 90 mm yüksekliğe, 46 mm genişliğe ve 2 mm kalınlığa sahiptir. Elektrotların sıvı ile temas eden bölümleri, bir diğer ifadeyle aktif alanları ise 10 cm^2 'dir ve Şekil 5.5a'da sistemde kullanılan bir elektrot görülmektedir. Verilen elektrik akımının yüküne (pozitif veya negatif) göre anot veya katot olarak adlandırılırlar. Elektrotların elektriksel iletkenliğini en çok etkileyen ve performans düşüşüne neden olan sorunlardan birisi olan pasivasyon sorununun üstesinden gelinmesi için her beş günlük deneysel çalışmadan sonra elektrodializ sisteminden ayrılarak yüzeyleri temizlenmiştir.

Contalar elektrotlar ile çerçevelerin temasını ve modülden sıvı kaçaıklarını engelleyen parçalardır. Contaların sıvı geçişine uygun bölümleri 30 mm genişliğinde, 34 mm yüksekliğinde, 1 mm kalınlığındadır ve Şekil 5.5b'de görülmektedir.

Çerçeveler modülden geçen sıvıların yukarı akışlı olarak taşındığı bölümlerdir. Sıvı giriş ve çıkış kanallarına sahiptir. Çerçevelerin kalınlıkları 4 mm'dir, politetrafloroetilenenden üretilmişlerdir ve modülde kullanılan çerçevelerden biri Şekil 5.5c'de görülmektedir.



Şekil 5.5 Elektrodializ modülünde bileşenleri a) Elektrot b) Conta ve c) Çerçeve

5.4 İYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI

Elektrodializ sistemimde, anyon değişim membranı olarak Astom Corporation tarafından üretilen Neosepta ACM ve kation değişim membranı olarak da DuPont firması tarafından üretilen Nafion 117 membranları kullanılmıştır. Kullanılan membran modülü üç bölmeli olduğu için sisteme bir anyon değiştirici ve bir kation değiştirici membran monte edilmiştir. Nafion 117 ve Neosepta ACM membranlarının bazı özellikleri Çizelge 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Nafion 117 Kation Değişim membranın özellikleri

<i>Kalınlık</i> (μm)	<i>İyon Değişim Kapasitesi</i> (meq/g)	<i>Su İçeriği</i> (%)	<i>İletkenlik</i> (S/cm)	<i>Özgül Ağırlık</i>	<i>Temel Ağırlık</i> (g/m^2)
183	0.94	5	0.083	1.98	360

Çizelge 5.3 Neosepta ACM Anyon Değişim membranının özellikleri

<i>Kalınlık (μm)</i>	<i>İyon Değişim Kapasitesi (meq/g)</i>	<i>Su İçeriği (%)</i>	<i>Elektriksel Direnç (ohm-cm^2, 25 °C)</i>	<i>İyon Değişim Formu</i>	<i>Tavsiye edilen pH çalışma aralığı</i>	<i>Kimyasal Kararlılık (% 5 NaOH)</i>	<i>Sıcaklık Kararlılığı (°C, maksimum)</i>
120	1.4 – 1.7	13 – 18	3.5 – 5.5	Klorür	0 – 8	Kararsız	40

İyon değişim membranları elektrodializ sistemine monte edilmeden önce 1 M NaCl çözeltisi içerisinde bir gün bekletilerek membranın maksimum genişleme oranına ulaşması sağlanmıştır. Ayrıca membranların kullanılmadıkları zamanlarda bozunması veya çekmesini önlemek için yine 1 M NaCl çözeltisinde bekletilmiştir. Daha sonra 30 °C saf suda 1 saat bekletilerek temizlenmiştir. İyon değişim membranları her deneysel çalışmadan sonra elektrodializ sisteminden bir saat boyunca yüksek debilerde saf su geçirilerek membran yüzeyinin suyun sıyırma etkisi ile temizlenmesi sağlanmıştır.

5.5 POMPALAR

Elektrodializ modülünden geçecek olan sıvıların akışını sağlamak için peristaltik pompalar kullanılmıştır. Pompalar rezervuarlarda bulunan besleme ve elektrolit çözeltilerini kesikli akış rejimi sağlayacak şekilde iletmektedirler.

5.6 GÜÇ KAYNAĞI

Sistemde gereksinim duyulan akım ve voltaj değerlerinin sağlanabilmesi için 60 V – 10 A güç sağlayabilen ayarlanabilir bir güç kaynağı kullanılacaktır. Temin edilen güç kaynağı Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Elektrodializ sisteminde kullanılacak olan güç kaynağı

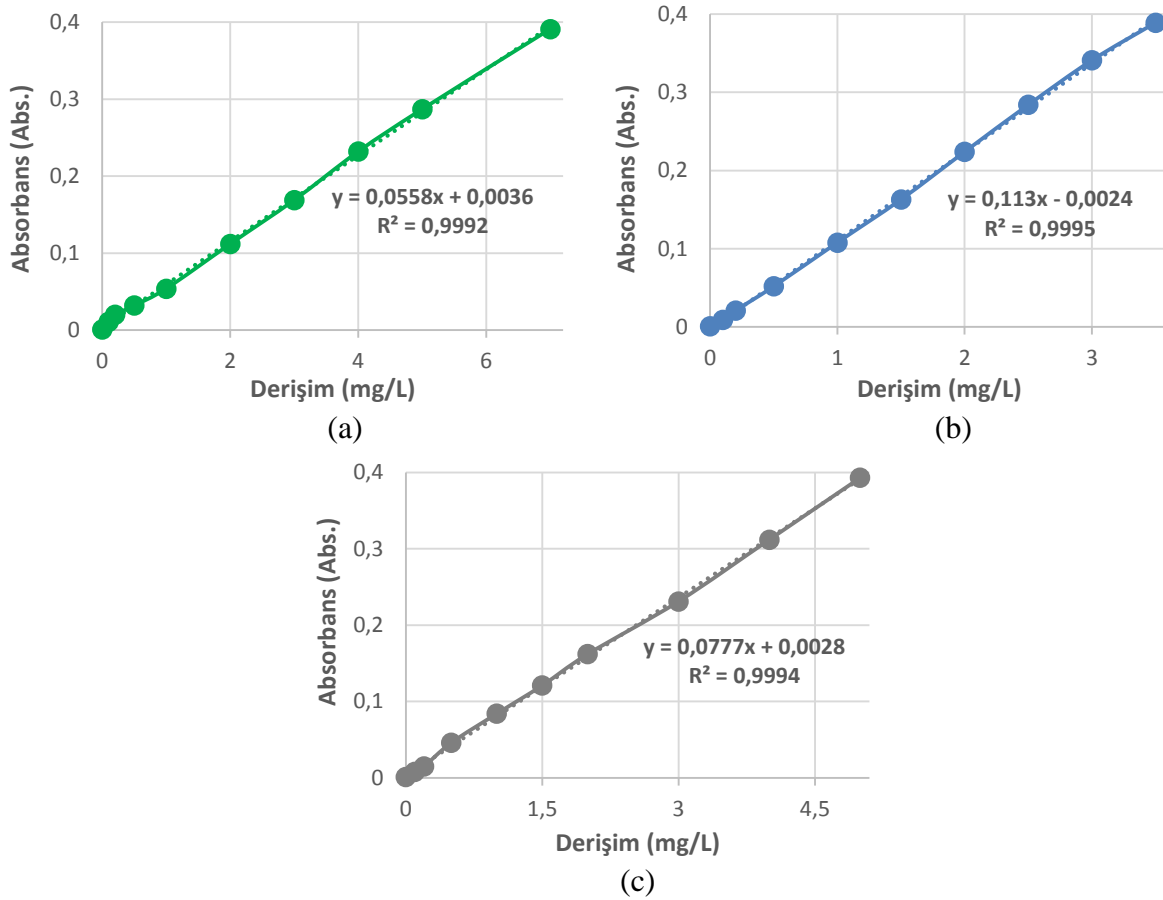
5.7 ÇÖZELTİLER

Besleme çözeltilerindeki metal derişimleri, kurşun (II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kimyasalları kullanılarak sentetik olarak hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak ise NaCl kimyasalı kullanılarak istenilen derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik düzeydedir. Her deneyde 500 mL besleme ve elektrolit çözeltisi rezervuarlardan elektrodializ modülüne pompalar yardımıyla kesikli geri döngülü akış tipinde pompalanarak 6 saatlik arıtım sürecine tabi tutulmuştur.

5.8 ANALİZLER

Besleme çözeltileri 6 saatlik (360 dakika) elektrodializ işlemi tabi tutulmuş ve ilk bir saatlik dilimde 10, 30 ve 60 dakikalarda seyreltik hücreden örnekler alınmıştır. Devam eden süreçte arıtım işlemi sonlandırılana kadar her saat başı örnekleme işlemi sürdürülmüştür ve 360 dakika süresince toplamda sekiz örnek alınmıştır. Örnekler borosilikat cam numune kaplarına alınarak derişik nitrik asit çözeltisi ile $\text{pH} < 2$ değerine indirilerek saklanmıştır. Eğer gerekli ise örneklere % 5'lik HNO_3 çözeltisi ile seyreltme işlemi uygulanmıştır. Ağır metal analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (Thermo Scientific AAS ICE 3300) yapılmıştır. Analizlerde kullanılacak olan kalibrasyon çözeltileri AAS cihazı ile birlikte gelen ve 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ derişime sahip olan standard $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

çözeltilerinden hazırlanmıştır. Kurşun analizleri için 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ve 7.0 mg/L derişimlerinde, bakır analizleri için 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 ve 3.5 mg/L derişimlerinde ve nikel analizleri için ise 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ve 5.0 mg/L derişimlerinde kalibrasyon çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Kurşun, bakır ve nikel analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 5.7'de verilmiştir. Ölçümlerin yapıldığı AAS cihazı her bir numuneden üç tekrarlı ölçüm yaparak derişim değerlerini bu üç tekrarın ortalaması olarak vermektedir.



Şekil 5.7 Ağır metal analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri (a) kurşun, (b) bakır, (c) nikel

İşletme parametrelerinin elektrodializ sistemi üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve karşılaştırılabilmesi amacıyla sistemin performans kriterleri olan giderim verimi Denklem (4.10) ile akım verimi Denklem (4.13) ile özgül elektriksel enerji tüketimi Denklem (4.11) ile giderilen madde miktarı ise Denklem (4.14) ile hesaplanmıştır. Ayrıca iki tip ve üç tip metal iyonu içeren besleme çözeltilerinde bulunan iyonların sistemden geçen toplam akımdan ne kadarlık bir bölümünü kullandıklarının göstergesi olan aktarım sayıları ise Denklem (4.19) ile hesaplanmıştır.

BÖLÜM 6

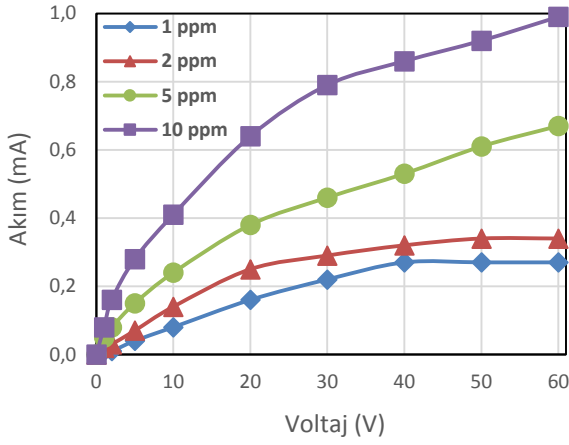
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 TEK TİP METAL İYONU İÇEREN (BAKIR, NİKEL veya KURŞUN) BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMININ İNCELENMESİ

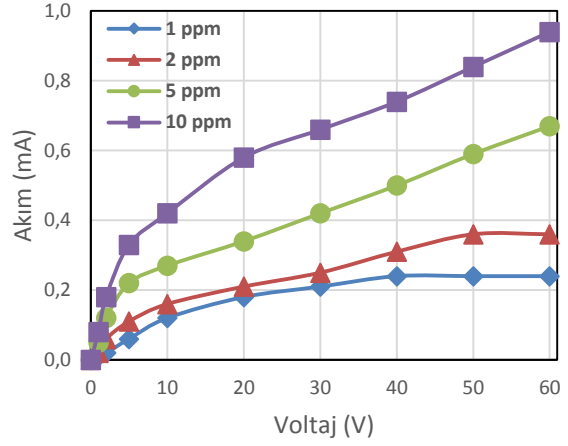
Elektrodiyaliz sistemi kullanılarak besleme çözeltisinde bulunan bakır, nikel veya kurşun metal iyonlarının giderimi işlemi, işletme parametreleri olan voltaj, debi, besleme çözeltisinin pH değeri, besleme çözeltisinin başlangıç derişimi ve elektrolit çözeltisinin derişimi gibi değişkenlerin sistemin performans kıstasları olan giderim verimi, giderilen madde miktarı, özgül elektriksel enerji tüketimi ve akım verimine olan etkileri incelenmiştir.

6.1.1 Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu Değerinin Saptanması

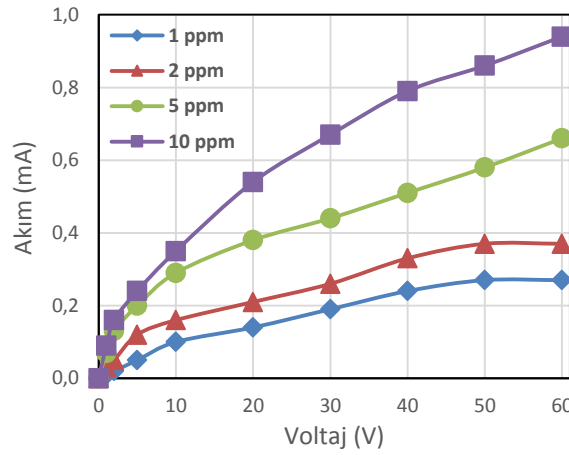
Elektrodiyaliz süreçlerinin en önemli işletme şartlarından biri olan sınırlayıcı akım yoğunluğu değerlerinin saptanması amacıyla kurşun, bakır ve nikel içeren besleme çözeltilerine farklı voltajlar uygulanarak sistemden geçen akım değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan sabit işletme parametreleri 0.05 M NaCl içeren elektrolit çözeltisi, 200 mL/dk debi ve besleme çözeltilerinin doğal pH değeri olan $\text{pH} \approx 6$ olarak seçilmiştir. Çalışmalarda kullanılan elektrodiyaliz modülünün üç bölmeli olması ve ohmik bölgede çalışma şansının yakalanabilmesi amacıyla besleme çözeltileri düşük derişimde hazırlanmıştır. Sınırlayıcı akım yoğunluğu değerlerinin saptanabilmesi için besleme çözeltileri 1, 2, 5 ve 10 mg/L Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} içerecek şekilde hazırlanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda sisteme uygulanan voltaj değerlerine karşılık gelen akım değerleri Şekil 6.1'de görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.1 Sınırlayıcı akım yoğunluğu değerlerinin belirlenmesi çalışmalarında elde edilen akım – voltaj eğrileri (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Debi: 200 mL/dk; pH: ≈ 6)

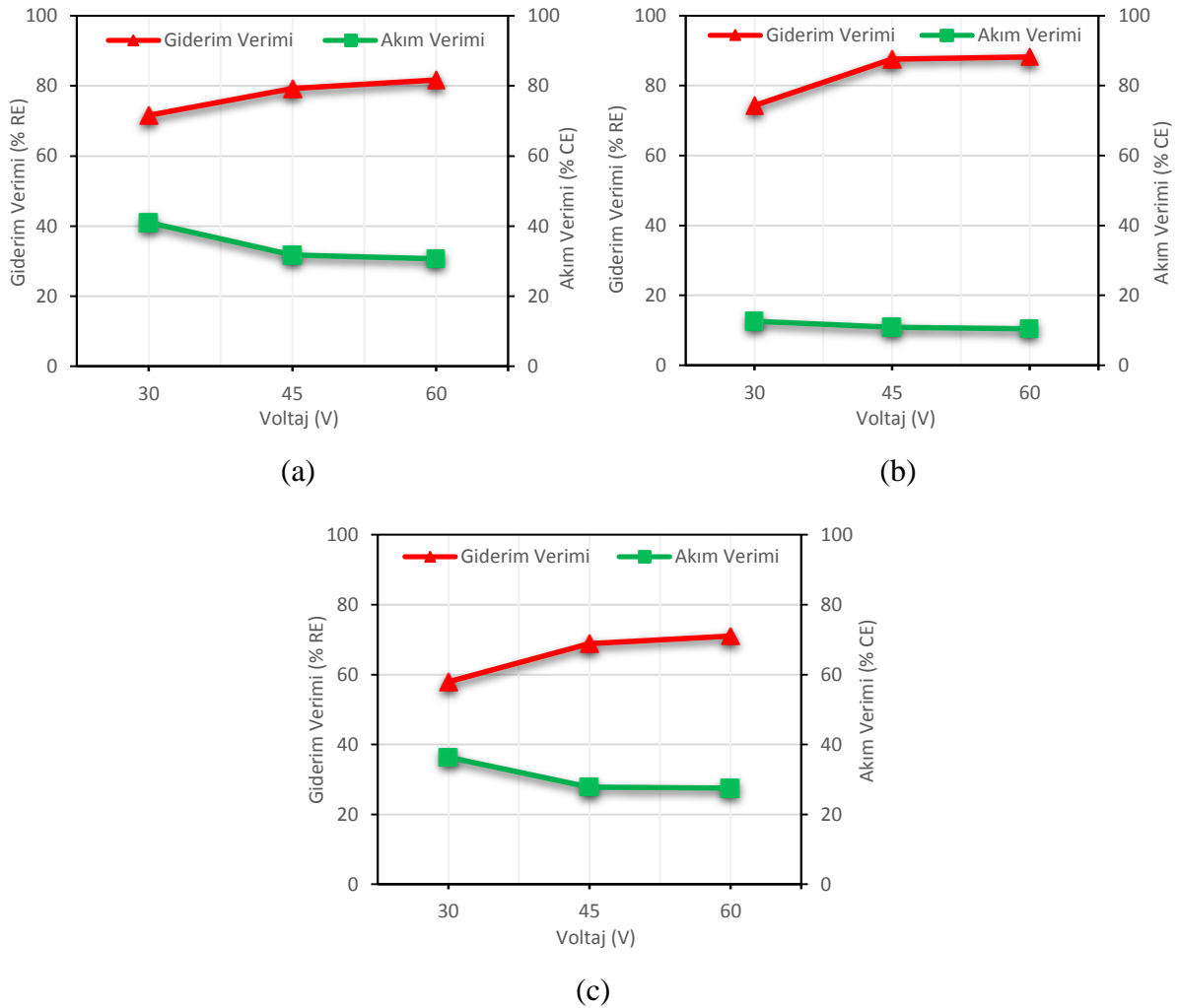
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda işletme şartlarına göre sınırlayıcı akım yoğunluğu değeri bütün metal iyonu tipleri için 2 mg/L değerinde yakalamıştır. 60 V gerilime karşılık gelen akım değerleri ise üç iyon tipi için de 0.24 – 0.27 mA aralığındadır. Aktif elektrot alanının 10 cm² olduğu düşünülünce akım yoğunluğu değerleri 0.024 – 0.027 mA/cm² aralığında çıkmaktadır.

6.1.2 Voltajın Etkisi

Elektrodializ sisteminde giderilmek istenen iyonik türlerin ED modülü boyunca hareket ederek membranlardan geçmesini sağlayan kuvvet elektriksel kuvvettir. Bir DC güç kaynağı sayesinde sisteme uygulanan elektriksel enerjinin büyüklüğü, voltaj veya akım ile kontrol edilerek besleme çözeltisindeki iyonlar hareketli hale getirilmektedir. Yapılan çalışmada bakır, nikel veya kurşun

iyonları içeren besleme çözeltileri 30, 45 ve 60 volt uygulanarak, bir işletme parametresi olan voltajın, giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bahsi geçen voltaj değerlerinin seçilme sebebi sınırlayıcı akım yoğunluğu çalışmalarında 2 mg/L metal iyonu içeren besleme çözeltilerinin 60 V civarı sınırlayıcı akım değerlerine ulaşması ve sınırlayıcı akım yoğunluğu değerinin % 75 ve % 50 altı değerlerinde de çalışılarak karşılaştırma yapılabilme imkânının yakalanmasıdır. Çalışma sırasında sabit tutulan diğer işletme parametreleri ise 200 mL/dk debi, 2 mg/L besleme çözeltisi derişimi, besleme çözeltilerinin doğal pH değeri (≈ 6) ve 0.05 M NaCl içeren elektrolit çözeltileridir.

Uygulanan voltajın, sistemde oluşan giderim verimi (% RE) ve akım verimi (% CE) üzerine etkisi Şekil 6.2’de (a) bakır, (a) kurşun ve (c) nikel içeren besleme çözeltileri için sırasıyla görülmektedir.



Şekil 6.2 Elektrodializ hücresine uygulanan voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Debi: 200 mL/dk; pH: ≈ 6)

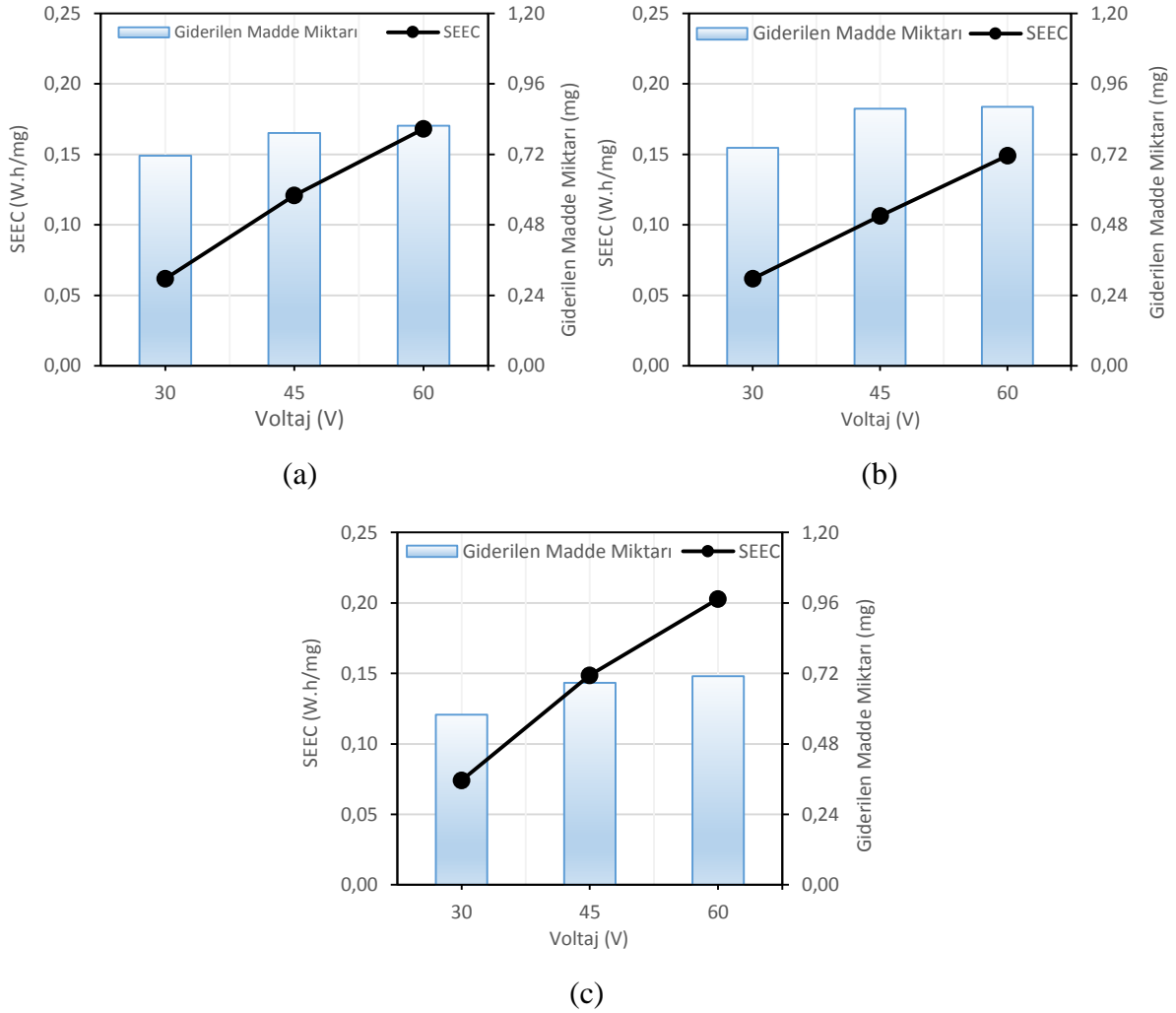
Sisteme uygulanan gerilim 30 V'dan 45 V'a çıkarıldığında, giderim verimlerinde gözle görülür bir artış elde edilmiş çünkü iyon değişim membranlarından geçen iyon miktarı sisteme uygulanan elektriksel alan ile doğru orantılıdır [104]. Elektriksel alanın büyüklüğü arttıkça iyonların mobilizasyonu artmaktadır, bu duruma bağlı olarak giderilecek iyonların bulunduğu hazne olan seyreltik hücrede bulunan iyonların elektrolitleri içeren derişik hücreye geçişleri artmaktadır. Fakat aynı duruma, sisteme uygulanan elektriksel potansiyellerin 45 V'dan 60 V'a artırılmasında rastlanmamaktadır. Şekil 6.2'den de görülebileceği üzere voltajdaki bu değişim sistemde giderilen madde miktarında istenilen farkı yaratmamıştır. Böyle bir durumun oluşmasının en önemli nedeni sistemin 60 V değeri civarında sistemin sınırlayıcı akım değerine ulaşmasıdır. Her üç metal iyonu içinde besleme çözeltisinin derişimi 2 mg/L değerinde iken sınırlayıcı akım değerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bakır, nikel ve kurşun iyonlarının sisteme 45 V potansiyel uygulanması durumunda sınırlayıcı akım değerleri sırasıyla 0.34 – 0.37 mA aralığında bulunmuştur. Uygulanan potansiyel değeri 60 V'a çıkarıldığında sistemden geçen akım değerinde değişim rastlanmamıştır. Bu nedenle 45 V gerilim değerinden sonra elektrodializ hücresine uygulanan voltaj ne kadar artırılırsa artırılsın sistemden geçen akım çok değişmediği için giderilen madde miktarında da yeterli değişim olmamıştır. Ayrıca bir ED sistemine sınırlayıcı akım yoğunluğundan daha fazla voltaj veya akım uygulamak sistemde gereksiz enerji tüketimi, sistemde ısı artışı ve sistemin kararlılığında sapma gibi olumsuz sonuçlara neden olabileceği için sınırlayıcı akım değerinden yüksek akım ve voltaj değerlerinde çalışılmaması gerekmektedir.

Akım verimlerinin voltaj artışı ile değişimi yine Şekil 6.2'de görülebilmektedir. Her üç metal iyonu türü içinde akım verimi voltaj arttıkça düşmektedir ve sistemden geçen akım daha az iş yapmaktadır. Voltaj artışı ile akım veriminin düşmesinin nedeni ise, akım veriminin hesaplandığı Denklem (4.13)'de saklıdır. Denklem (4.13)'de akım değeri arttıkça akım verimi düşüş gösterir ve giderilen madde miktarı arttıkça akım verimi artar. Nikel iyonunun arıtımı incelendiğinde 30, 45 ve 60 V değerleri için 360 dakikalık ED sürecinde ölçülen ortalama akım değerleri sırasıyla 0.24, 0.38 ve 0.39 mA'dir. Voltajın artışı akımın artışına neden olmuştur fakat giderilen madde miktarı bu artışa karşılık veremeyecek seviyede olduğu için akım verimi düşük voltajlarda daha verimli bulunmuştur.

30 V değeri için giderim verimi 45 V'dan daha düşük çıksa da akım verimi daha yüksek çıkmıştır. Bu durum arıtım için istenilen giderim verimi değerleri önemli değil ise, akım veriminin optimum değerini yakalamanın daha fazla göz önünde bulundurulabileceğini ve ED

sisteminde uygulanabilirlik açısından daha önemli bir faktör haline gelebileceğini göstermektedir.

Voltajın giderilen madde miktarı ve özgül elektriksel enerji tüketimi üzerine olan etkisi bakır, nikel ve kurşun içeren besleme çözeltileri için incelenmiş ve Şekil 6.3’de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.3 Elektrodializ hücresine uygulanan voltajın SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Debi: 200 mL/dk; pH: \approx 6)

Şekil 6.3’de görülebileceği gibi giderilen madde miktarı (mg) sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşılan voltaj değerine kadar artış gösterirken devam eden voltaj değerinde istenilen biçimde artış göstermemektedir. Sistemde hesaplanan SEEC değerleri (W.h/mg) voltajın artışıyla paralellik göstermektedir. Voltaj arttıkça özgül elektrik tüketimi değeri artmaktadır çünkü Denklem (4.11) göz önüne alındığında voltajın artışı akımın artışı da beraberinde

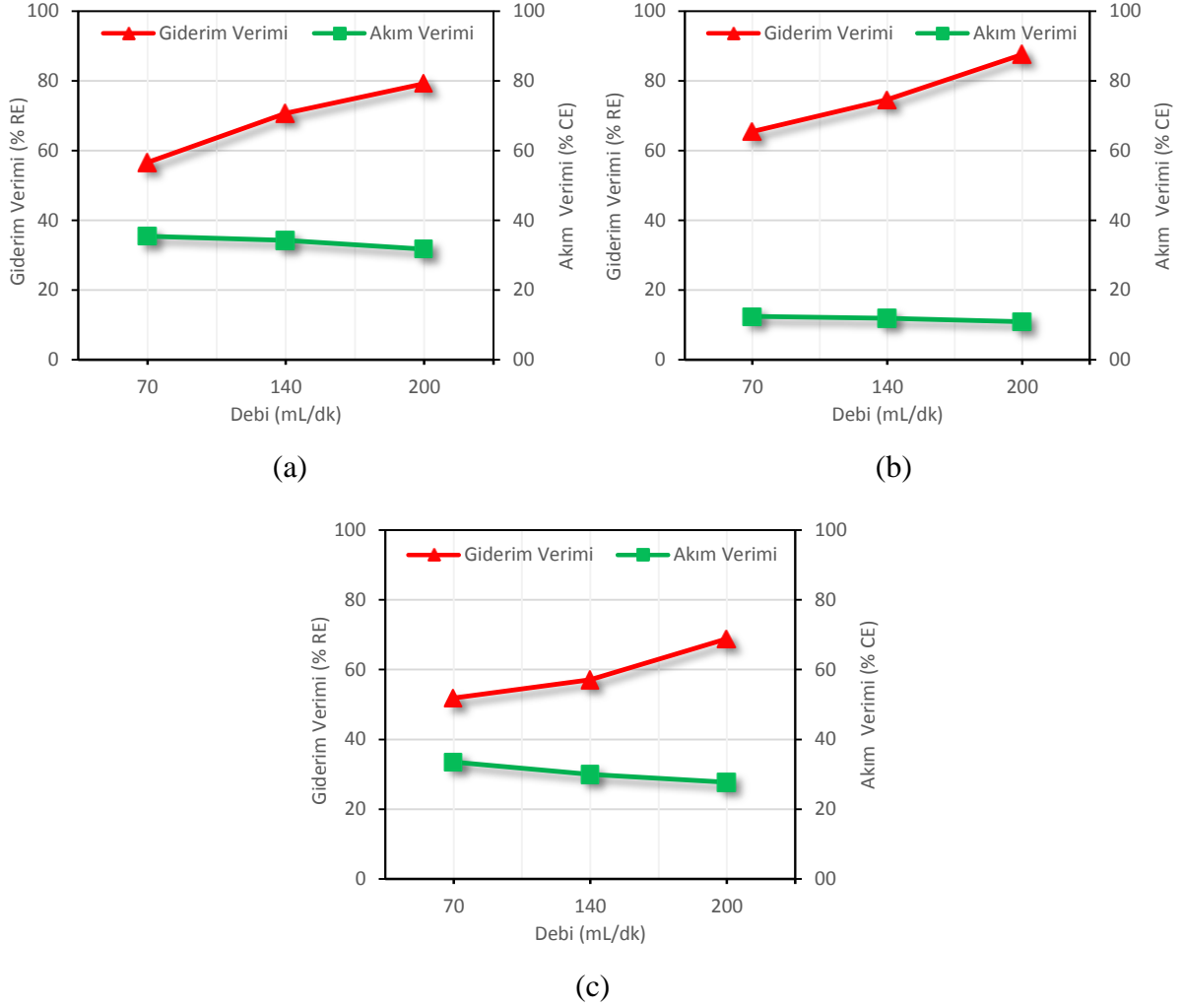
getirdiğinden her ikisinin artışına karşılık giderilen madde miktarında beklenen artışın meydana gelmemesi SEEC'nin artışına neden olmuştur. Kurşun iyonlarının 30, 45 ve 60 V değerleri için SEEC sırasıyla 0.062, 0.106 ve 0.149 W.h/mg bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Debi: 200 mL/dk; pH: ≈ 6*)

İyon	Parametre	Voltaj (V)		
		30	45	60
Cu^{2+}	% RE	71.57 ± 0.31	79.25 ± 0.33	81.73 ± 0.20
	% CE	40.97	31.73	30.67
	SEEC (W.h/mg)	0.061	0.121	0.168
	GMM (mg)	0.72	0.79	0.82
Pb^{2+}	% RE	74.27 ± 0.22	87.56 ± 0.31	88.22 ± 0.20
	% CE	12.58	10.89	10.44
	SEEC (W.h/mg)	0.062	0.106	0.149
	GMM (mg)	0.74	0.88	0.89
Ni^{2+}	% RE	57.90 ± 0.18	68.85 ± 0.27	71.04 ± 0.21
	% CE	36.39	27.66	27.49
	SEEC (W.h/mg)	0.074	0.150	0.203
	GMM (mg)	0.58	0.69	0.71

6.1.3 Debinin Etkisi

Elektrodiyaliz sisteminde debi, voltajda olduğu gibi derişim polarizasyonu sorunu oluşturması ve sistemi negatif etkilemesi nedeniyle önemli bir role sahip olmasıdır [118]. Yapılan çalışmada, 0.05 M NaCl elektrolit derişiminde, 45 V potansiyelinde, 2 mg/L başlangıç metal derişiminde ve besleme çözeltisinin doğal pH değerinde, bakır, kurşun ve nikel kirleticileri içeren besleme çözeltilerine, debinin etkisi 70, 140 ve 200 mL/dk değerleri için incelenmiştir. Sırasıyla (a) bakır, (b) kurşun ve (c) nikel içeren besleme çözeltilerinin 360 dakikalık ED işlemi sonucunda elde edilen giderim verimi ve akım verimi değerleri Şekil 6.4'de verilmiştir.

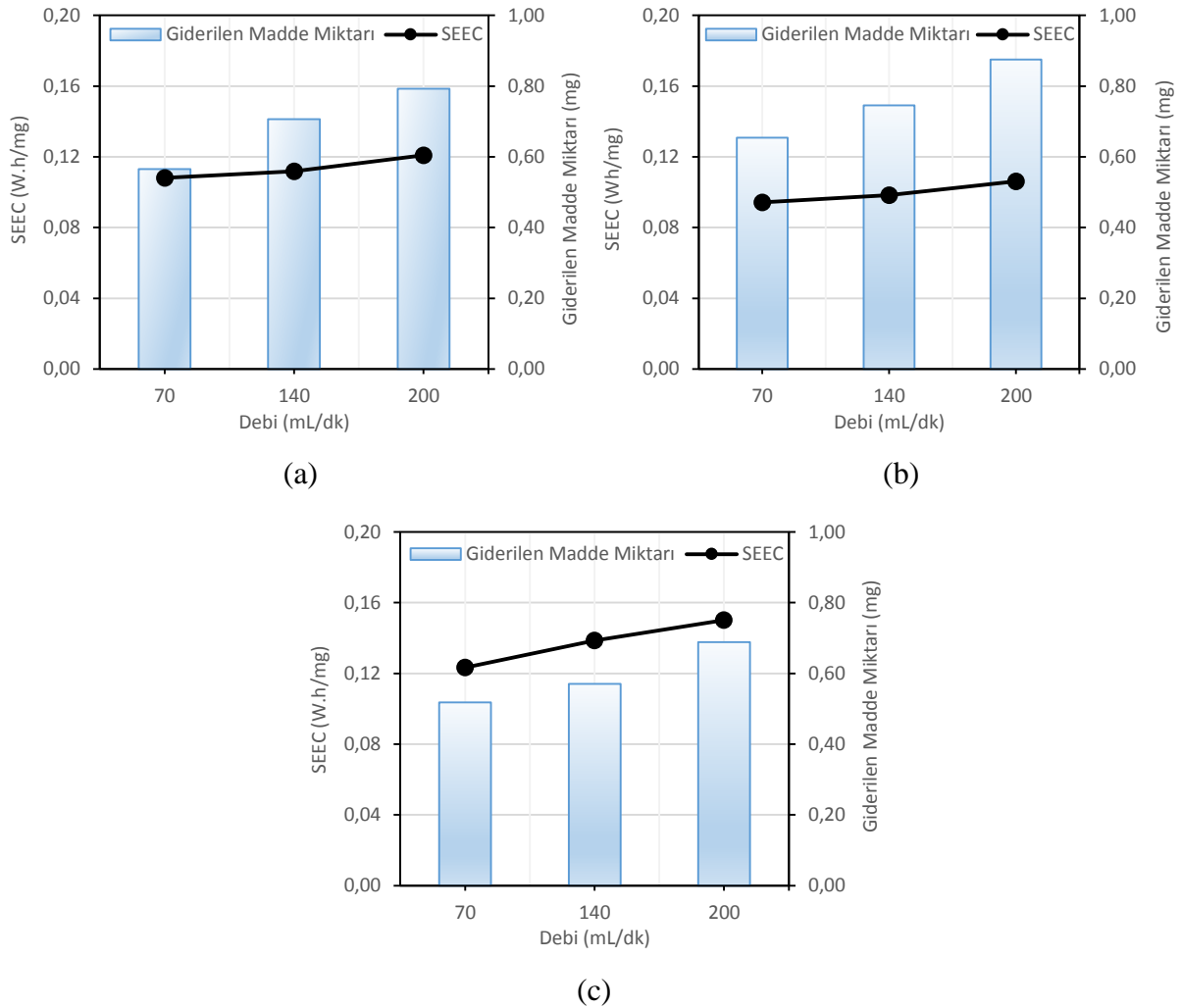


Şekil 6.4 Seyreltik ve derişik çözeltilerin debisinin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; pH: ≈ 6)

Her üç iyon tipi içinde debinin artışı giderim veriminde de artışa neden olmuştur. Debinin artışıyla birlikte giderim veriminin artması, membran yüzeyi ile membrana komşu sıvı arasında oluşan sıvı film tabakasının yüksek akış hızlarında azalması ve buna bağlı olarak iyon taşınımının artması olarak açıklanabilir [124]. Ayrıca yine debi arttıkça derişim polarizasyonu olgusu azalmakta ve fazlar arasında iyon taşınımında artış meydana gelmektedir [118]. Debideki artış akım veriminde de düşüğe neden olmuştur. Kurşun iyonu için 70, 140 ve 200 mL/dk debilerinde hesaplanan akım verimleri sırasıyla % 12.45, % 11.91 ve % 10.89 olarak hesaplanmıştır. Debideki artış membran yüzeyi ile membrana komşu sıvı arasında oluşan sıvı film tabakasının kalınlığında azalmaya neden olmuş ve aynı sıra ile ED modülünden geçen ortalama akım değerleri 0.23, 0.27 ve 0.35 mA olarak ölçülmüştür. Akımdaki bu artış sistemin daha düşük akım verimi ile çalışmasına neden olmuştur.

Bir ED sisteminde debinin giderilen madde miktarına etkisi doğru orantılı olsa da, sistemde debiyi artırmanın da belirli limitleri vardır. Bunlardan birincisi ED sistemi için verilen çalışma aralıklarıdır. Çalışmada kullanılan ED sistemi için kullanıcı kılavuzunda verilen maksimum debi değeri 15 L/sa veya 250 mL/dk olarak belirlenmiştir. Eğer sistem bu debi değerlerinin üstünde çalıştırılırsa, su basıncındaki artış sisteme zarar verebilir. Ayrıca çok yüksek hızlarda sıvıların membrana temas ettiği noktalarda membran yüzeyinde bozulma veya yırtılma gerçekleşebilir. Bu tip ters etkiler göz önünde bulundurularak debi optimum bir değerde tutulmalıdır.

Debinin giderilen madde miktarı ve özgül elektriksel enerji tüketimi üzerine olan etkisi her üç metal tipi için Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.5 Seyreltik ve derişik çözeltilerin debisinin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; pH: ≈ 6)

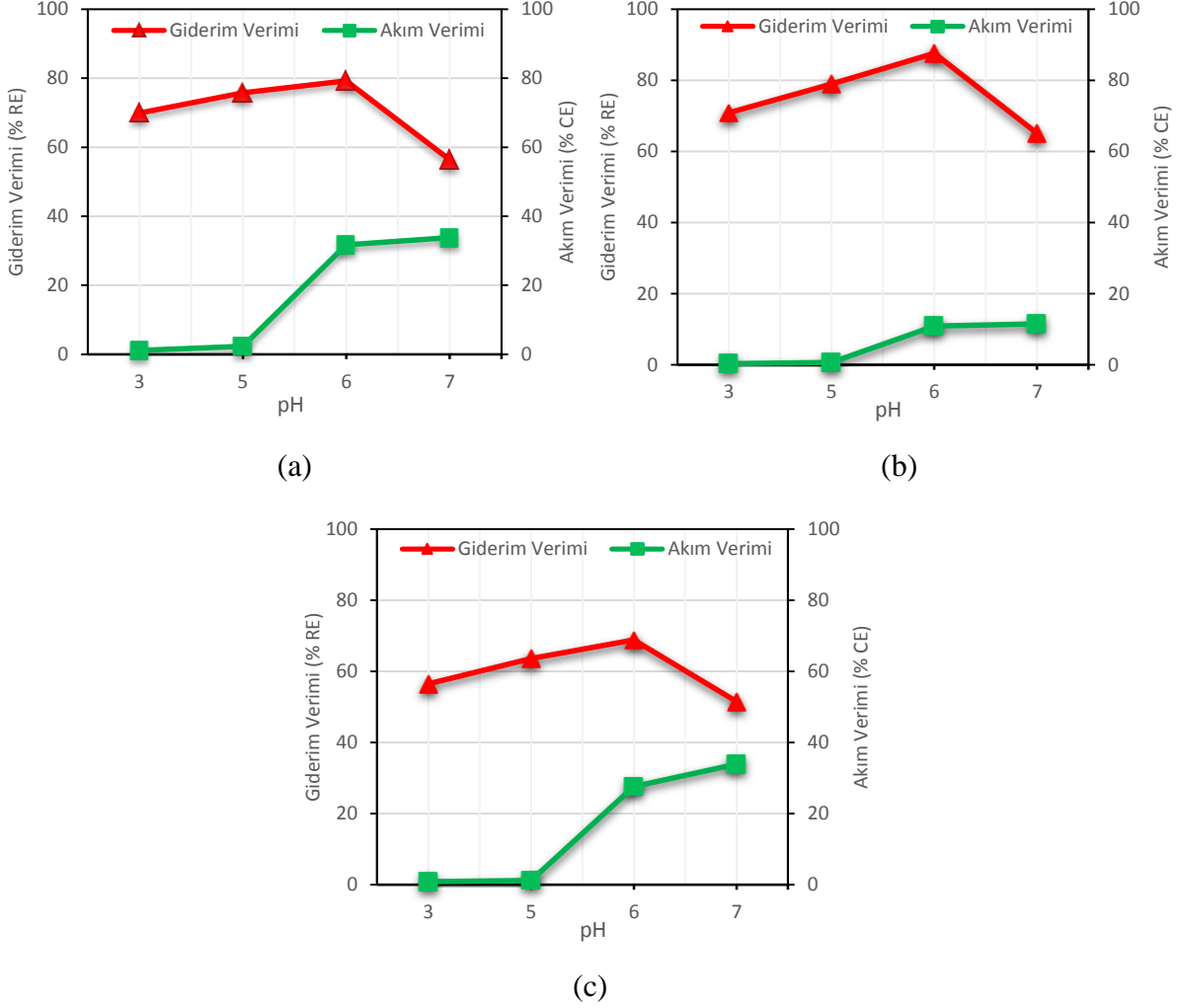
Sonuçlar giderilen madde miktarının debi ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde SEEC değerleri de debinin artışıyla birlikte artmaktadır. Bu durumun nedeni, debi artışıyla birlikte akımdaki artıştır. Bakır iyonu için debi ile giderilen madde miktarı ve SEEC değerinin değişimi küçük debiden büyük debiye doğru sırasıyla 0.57, 0.71 ve 0.79 mg ve 0.108, 0.112 ve 0.121 W.h/mg olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; pH: \approx 6)

İyon	Parametre	Debi (mL/dk)		
		70	140	200
Cu^{2+}	% RE	56.59 \pm 0.13	70.70 \pm 0.29	79.25 \pm 0.33
	% CE	35.44	34.26	31.73
	SEEC (W.h/mg)	0.108	0.112	0.121
	GMM (mg)	0.57	0.71	0.79
Pb^{2+}	% RE	65.45 \pm 0.28	74.59 \pm 0.32	87.56 \pm 0.31
	% CE	12.45	11.91	10.89
	SEEC (W.h/mg)	0.094	0.098	0.106
	GMM (mg)	0.65	0.75	0.86
Ni^{2+}	% RE	51.83 \pm 0.23	57.07 \pm 0.23	68.85 \pm 0.27
	% CE	33.49	29.96	27.66
	SEEC (W.h/mg)	0.123	0.139	0.150
	GMM (mg)	0.52	0.57	0.69

6.1.4 Besleme Çözeltisinin pH Değerinin Etkisi

Seyreltik hücrenin başlangıç pH’sının ED sistemine etkisinin araştırılması için bakır, kurşun ve nikel ağır metali içeren besleme çözeltilerinin arıtımına olan etkisi pH 3, 5, 7 ve besleme çözeltisinin doğal pH’sı olan pH \approx 6 değerinde denenmiştir. Yapılan çalışmalarda sabit olarak tutulan işletme parametreleri ise 0.05 M NaCl içeren elektrolit çözeltileri, 200 mL/dk debi, 2 mg/L başlangıç derişimi ve 45 V elektriksel potansiyelidir. Şekil 6.6’da (a) bakır, (b) kurşun ve (c) nikel iyonları için 360 dakikalık ED prosesi sonucunda akım ve giderim verimi değişimleri verilmiştir.



Şekil 6.6 Besleme çözeltisinin pH değerinin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; Debi: 200 mL/dk)

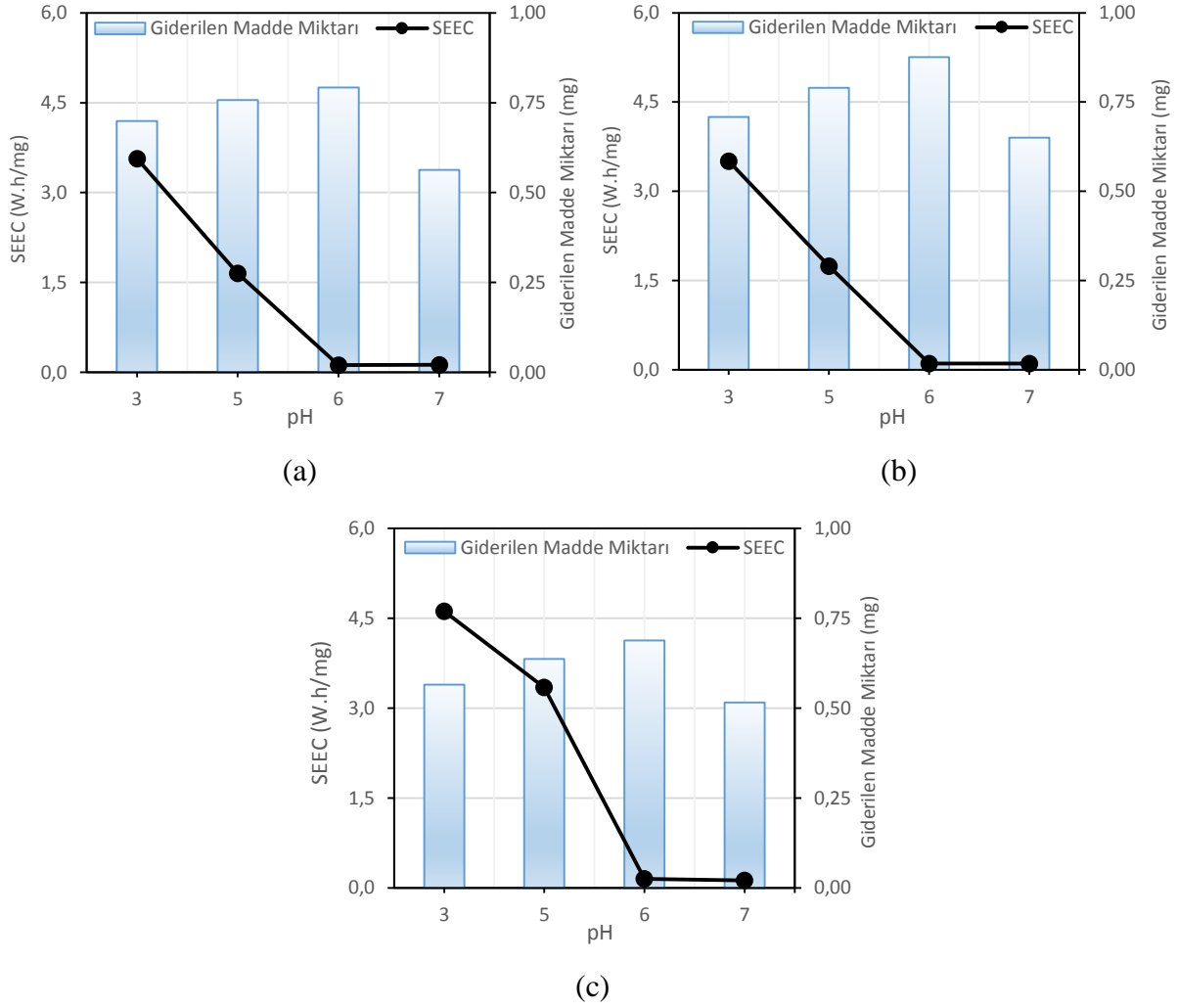
Her üç kirletici tipi içinde 360 dakika sonucunda ölçülen giderim verimleri $pH\ 7 < pH\ 3 < pH\ 5 < pH\ 6$ olacak şekilde saptanmıştır. Farklı pH değerlerinde farklı giderim verimleri elde edilmesinin nedenleri şu şekilde açıklanabilir. Besleme çözeltisinin başlangıç pH değerinin ayarlanması için asit çözeltisi (HCl) eklemek besleme çözeltisinin iyon derişimi artmıştır. Kurşun ağır metali içeren besleme çözeltisi için pH 3, 5, 6 ve 7 değerlerinde başlangıç iletkenlikleri değerleri sırasıyla 5391, 1350, 16.60 ve 7.72 $\mu S/cm$ olarak ölçülmüştür. Sistemde iyon artışı her ne kadar sistemin iletkenliğini artırsa da seyreltik hücreye giren H^+ iyonları elektrik alan etkisiyle katyon derişim membranlarından geçmeye başlamıştır. Yani sistemin iyon yükünü artırmak giderilmesi istenen iyonların yerine sisteme yeni giriş yapan iyonların artırılmasına neden olmuş ve asıl giderilmek istenen türlerin arka planda kalması sonucunu doğurmuştur. H^+ iyonlarının mobilite değeri 4.763 (K^+ iyonuna bağıl değeri) [155] ile metal iyonlarının mobilite değerlerinden çok çok daha fazladır ve ayrıca H^+ iyonunun moleköl ağırlığı

1.008 g/mol ile metal iyonlarından çok daha düşüktür. Bu değerleri ile H^+ iyonlarının metal iyonlarına oranla elektrik alana daha fazla tepki vererek membranlardan daha fazla geçme eğiliminde olacağı söylenebilir. Kurşun iyonu içeren besleme çözeltisi pH 3 değeri için ele alındığında, katolit çözeltisine geçen H^+ iyonları nedeniyle katolit çözeltisinin pH değeri 6.12 değerinden 4.26 değerine kadar gerilemiştir ve bu pH düşüşü besleme çözeltisinden katolit çözeltisine H^+ iyonu geçişi olduğunu göstermektedir.

Seyreltik hücrenin pH değerini nötr pH civarına çekmek ise iletkenlik değerinin düşmesine ve yine verimin azalmasına neden olmaktadır. Kurşun iyonu içeren besleme çözeltilerinin doğal pH değeri için iletkenliği 16.60 $\mu S/cm$ iken pH olduğunda iletkenliği düşerek 7.72 $\mu S/cm$ değerine düşmüştür ve akımdaki bu düşüş artım veriminde de düşüğe neden olmuştur.

Şekil 6.6'dan da görüldüğü üzere pH düştükçe sistemde hesaplanan akım verimi değerleri azalmaktadır. Bu durumun nedeni ise pH azaldıkça besleme çözeltisine eklenen H^+ ve Cl^- iyonları nedeniyle besleme çözeltisinin iletkenliğinin artmasıdır. Kurşun ağır metali içeren besleme çözeltileri için pH 3, 5, 6 ve 7 değerlerinde başlangıç iletkenlikleri sırasıyla 5391, 1350, 16,60 ve 7,72 $\mu S/cm$ olarak ölçülmüştür. Sabit voltaj değerinde iletkenliğin artışı akımın artması anlamına gelmektedir. pH 3, 5, 6 ve 7 değerleri için 360 dakika boyunca kayıt edilen ortalama akım değerleri sırasıyla 9.14, 5.04, 0.35 ve 0.24 mA'dır. Denklem 4.29 ile hesaplanan % CE değerleri pH'ya bağlı olarak değişen akımlardan etkilenmiş ve % CE değerleri sırasıyla 0.33, 0.66, 10.89 ve 11.53 değerlerini görmüştür. Aynı şekilde pH 7 değerinde seyreltik çözeltinin iletkenliği azalmıştır. Sabit voltaj değerinde iletkenlikteki düşüş akımda düşüğe neden olmuştur ve bu durum da akım verimini pozitif etkilemiştir.

Giderilen madde miktarı ve SEEC değerlerini gösteren grafikler Şekil 6.7'de (a) bakır, (b) kurşun ve (c) nikel metalleri için verilmiştir.



Şekil 6.7 Besleme çözeltisinin pH değerinin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45V; Debi: 200 mL/dk)

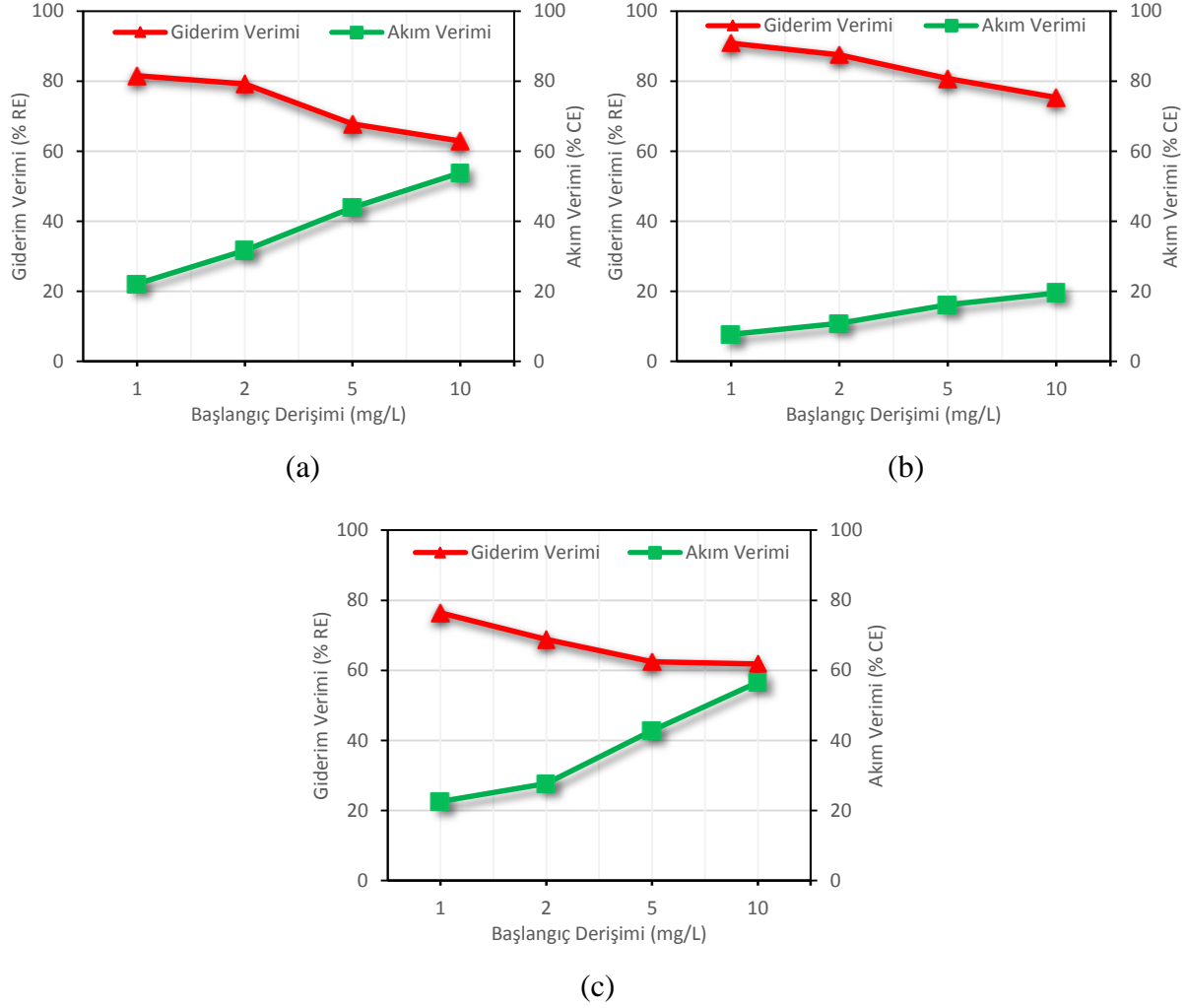
Her üç kirletici tipi içinde giderilen madde miktarları en yüksek pH 6 değerinde elde edilmektedir. Şekil 6.6'da göze çarpan en önemli değişim özgül elektriksel enerji değişimi değerlerinde görölmektedir. Akım veriminin pH ile değişiminde de bahsedildiği üzere, pH'nın düşürölmesi için eklenen asit nedeniyle sistemin iyon yükü artmış, iyon yüküne bağlı olarak iletkenlik artmıştır. İletkenliğin artışı sistemden geçen akım miktarını yükseltmiştir ve sabit voltaj altında akımın artması, harcanan elektrik enerjisini artırmıştır. Elektrodializ sürecinde besleme çözeltisinin pH değeri düştükçe SEEC değerinin arttığı saptanmıştır [123], dahası besleme çözeltisinin pH değerinin 3'ten küçük olması durumunda ED işleminin ekonomik olmaktan çıkmaktadır [127]. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.3 de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45V; Debi: 200 mL/dk)

İyon	Parametre	pH			
		3	5	6	7
Cu^{2+}	% RE	69.93 ± 0.28	75.76 ± 0.27	79.25 ± 0.33	56.33 ± 0.06
	% CE	1.07	2.33	31.73	33.78
	SEEC (W.h/mg)	3.565	1.656	0.121	0.113
	GMM (mg)	0.70	0.76	0.79	0.56
Pb^{2+}	% RE	70.86 ± 0.22	79.00 ± 0.32	87.56 ± 0.31	65.06 ± 0.20
	% CE	0.33	0.68	10.89	11.53
	SEEC (W.h/mg)	3.509	1.744	0.106	0.102
	GMM (mg)	0.71	0.79	0.88	0.65
Ni^{2+}	% RE	56.49 ± 0.17	63.64 ± 0.17	68.85 ± 0.27	51.54 ± 0.16
	% CE	0.90	1.25	27.66	33.94
	SEEC (W.h/mg)	4.617	3.346	0.150	0.122
	GMM (mg)	0.56	0.64	0.69	0.52

6.1.5 Besleme Çözeltisinin Derişiminin Etkisi

Seyreltik hücredeki kirletici derişiminin ED sürecine olan etkilerini incelemek için bakır, kurşun ve nikel içeren besleme çözeltilerinin başlangıç derişimleri 1, 2, 5 ve 10 mg/L olarak ayarlanarak, giderim verimleri, akım verimleri, giderilen madde miktarları ve özgül elektriksel enerji tüketimi verileri incelenmiştir. Arıtım işlemi sırasında sabit tutulan diğer parametreler ise 200 mL/dk debi, 45 V gerilim, 0.05 M NaCl elektrolit derişimi ve besleme çözeltilerinin doğal pH değerleridir. Şekil 6.8’de zamana bağlı olarak (a) bakır, (b) kurşun ve (c) nikel içeren besleme çözeltilerinde giderim verimi ve akım verimi değişimleri görölmektedir.



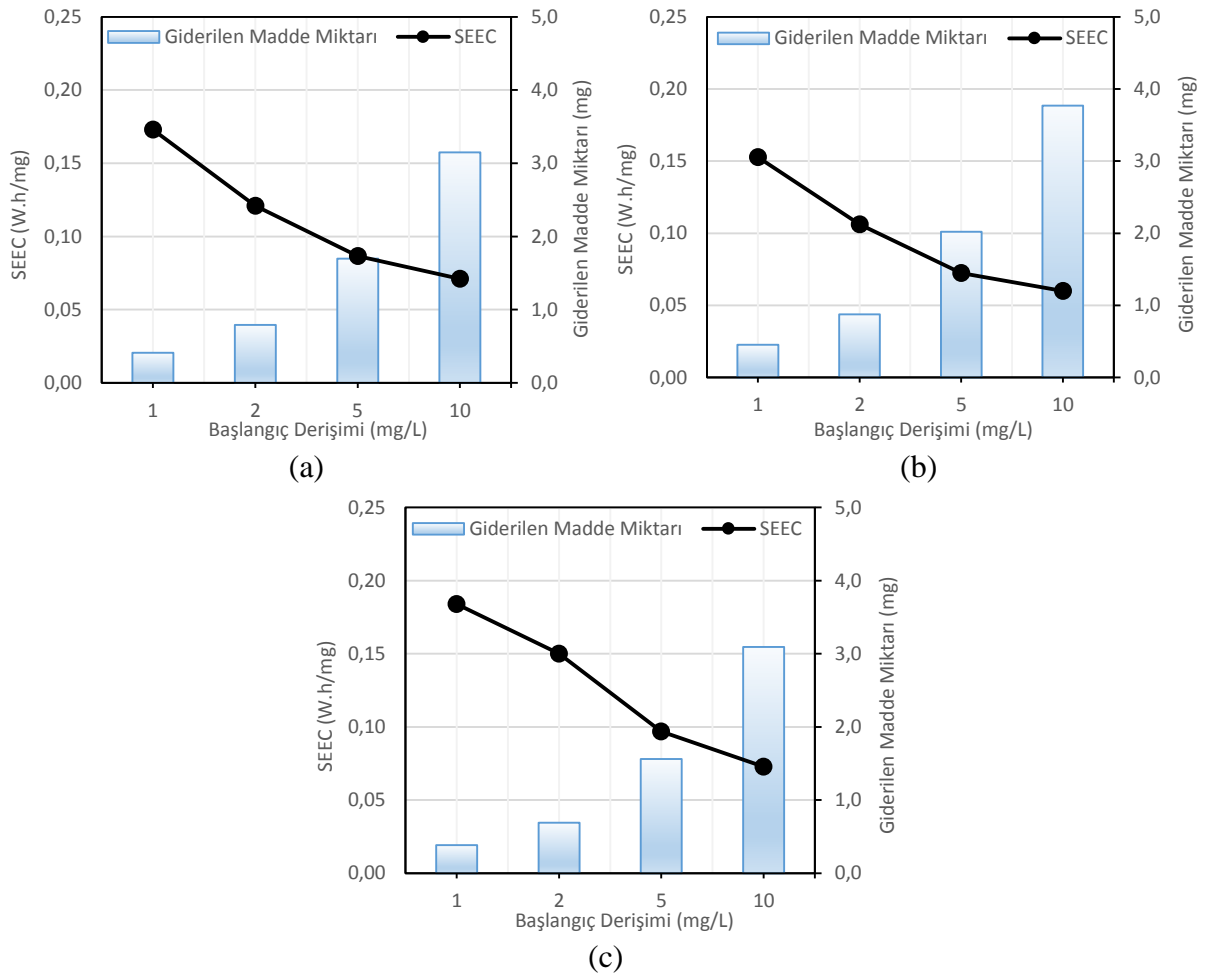
Şekil 6.8 Besleme çözeltisinin derişiminin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; pH: ≈ 6*)

Şekil 6.8 incelendiğinde her üç kirletici tipi içinde başlangıç derişimi arttıkça giderim verimlerinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni artan kirlilik derişimi ile birlikte sistemde meydana gelen derişim polarizasyonu olgusunun ön plana çıkması ve sistemi ters etkilemesi olarak düşünülebilir [90]. Bakır ağır metalinin 1, 2, 5 ve 10 mg/L derişimleri için 360 dakika sonucunda seyreltik bölmede ölçülen % RE değerleri sırasıyla % 81.56, % 79.25, % 67.80 ve % 62.95 olarak elde edilmiştir. Eğer sistemde istenilen derişim değerine ve giderim verimine ulaşılacak isteniyorsa derişimin artışıyla birlikte işletme süresinin de artırılması gerekmektedir [112].

Akım veriminin derişimle doğru orantılı olduğu Şekil 6.8’de görülmektedir. Başlangıç kirletici derişiminin akım verimi ile paralellik göstermesinin iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi sistemde ölçülen akım değerlerinin değişimidir. Daha yüksek derişim değerlerinde, seyreltik

bölmede bulunan iyon miktarı artmakta ve buna bağlı olarak sistemden geçen akım miktarı da artmaktadır. Bakır metalinin 1, 2, 5 ve 10 mg/L değerleri için çözeltinin iletkenlikleri sırasıyla, 6.90, 10.96, 23.70 ve 43.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve ölçülen ortalama akım değerleri sırasıyla, 0.26, 0.35, 0.54, ve 0.82 mA'dır. Akım veriminde etkili olan ikinci parametre ise giderilen madde miktarıdır. Yine bakır içeren besleme çözeltisinde 360 dakikalık ED işlemi sonucunda giderilen madde miktarları küçük derişimden büyük derişime doğru sırasıyla 0.4078, 0.7925, 1.6949 ve 3.1473 mg olarak ölçülmüştür ve bu artış akım verimini yükselten ve sisteme pozitif etki eden bir hal almaktadır. Bakır iyonu için akım verimleri düşük derişimden yüksek derişime doğru % 22.15, % 31.73, % 43.95 ve % 53.82 olarak hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisinin başlangıç derişiminin SEEC ve giderilen madde miktarına olan etkisi Şekil 6.9'da verilmektedir.



Şekil 6.9 Besleme çözeltisinin başlangıç derişiminin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; pH: \approx 6)

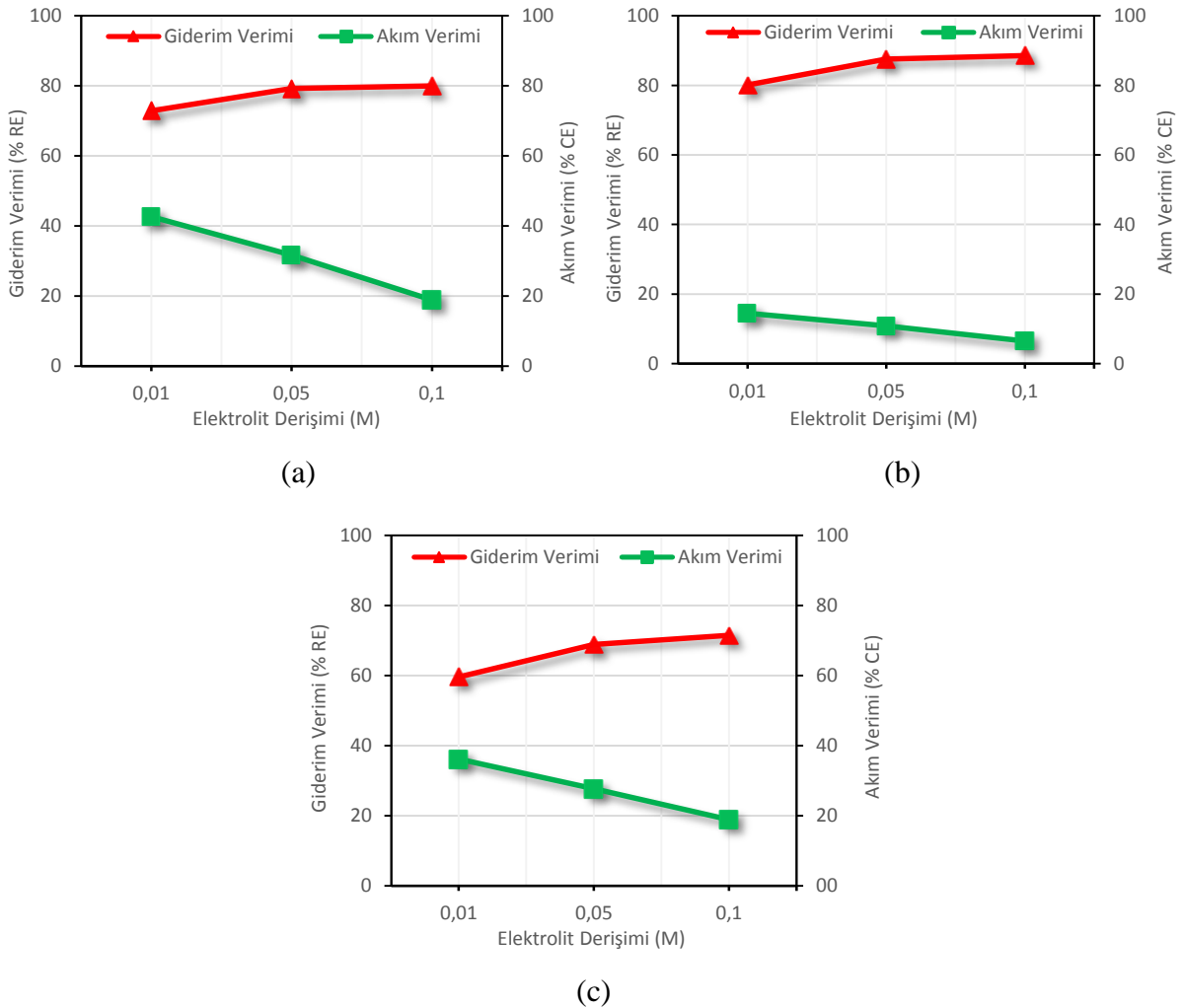
Şekil 6.9 her üç kirletici tipi içinde derişimin artışıyla giderilen madde miktarının arttığını göstermektedir. Nikel metali içeren seyreltik çözeltide giderilen madde miktarı 1, 2, 5 ve 10 mg/L derişim değerleri için sırasıyla 0.3818, 0.6885, 1.5612 ve 3.0913 mg olarak hesaplanmıştır. SEEC değerleri incelendiğinde derişim ile ters orantılı eğilim gösterdikleri görülmektedir. Böyle bir durumun ortaya çıkmasının en önemli nedeni giderilen madde miktarında meydana gelen gözle görülür artıştır. Her ne kadar derişim artışı ile akım artışı meydana gelse de giderilen madde miktarı SEEC değerini akım artışından daha fazla etkilemiş ve sistemden geçen akımın daha verimli kullanılmasını sağlamıştır. Nikel iyonları için hesaplanan SEEC değerleri küçük derişimden büyük derişime doğru sırasıyla 0.184, 0.150, 0.097 ve 0.073 W.h/mg şeklindedir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.4 de verilmiştir.

Çizelge 6.4 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; Voltaj: 45 V; pH: ≈ 6)

İyon	Parametre	Derişim (mg/L)			
		1	2	5	10
<i>Cu²⁺</i>	% RE	81.56 ± 0.05	79.25 ± 0.33	67.80 ± 0.61	62.95 ± 1.24
	% CE	22.15	31.73	43.95	53.81
	SEEC (W.h/mg)	0.173	0.121	0.087	0.071
	GMM (mg)	0.41	0.79	1.69	3.15
<i>Pb²⁺</i>	% RE	90.88 ± 0.06	87.56 ± 0.31	80.73 ± 0.68	75.41 ± 0.62
	% CE	7.73	10.89	16.18	19.56
	SEEC (W.h/mg)	0.153	0.106	0.072	0.060
	GMM (mg)	0.45	0.88	2.02	3.77
<i>Ni²⁺</i>	% RE	76.36 ± 0.13	68.85 ± 0.27	62.45 ± 0.57	61.83 ± 1.20
	% CE	22.55	27.66	42.78	56.62
	SEEC (W.h/mg)	0.184	0.150	0.097	0.073
	GMM (mg)	0.38	0.69	1.56	3.09

6.1.6 Elektrolit Çözeltisi Derişiminin Etkisi

Deneyisel çalışmalarda elektrolit çözeltisi olarak NaCl kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisinin NaCl seçilmesinin nedeni, kolay elde edilebilir olması, ucuz olması ve su içerisinde tamamen çözünebilmesi sayesinde çok iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır. Elektrolit çözeltisi derişiminin ED sistemindeki etkilerini incelemek için NaCl ile hazırlanan 0.01, 0.05 ve 0.1 M derişimlerindeki çözeltileri sabit parametreler olan 2 mg/L seyreltik çözelti derişimi, 45 V gerilim, 200 mL/dk debi ve besleme çözeltisinin doğal pH değeri olan 6'da 360 dakikalık arıtıma tabi tutulmuştur. Şekil 6.10'da (a) bakır, (b) kurşun ve (c) nikel ağır metali içeren seyreltik çözeltilerin ED prosesi sonucunda giderim verimleri ve akım verimleri görülmektedir.

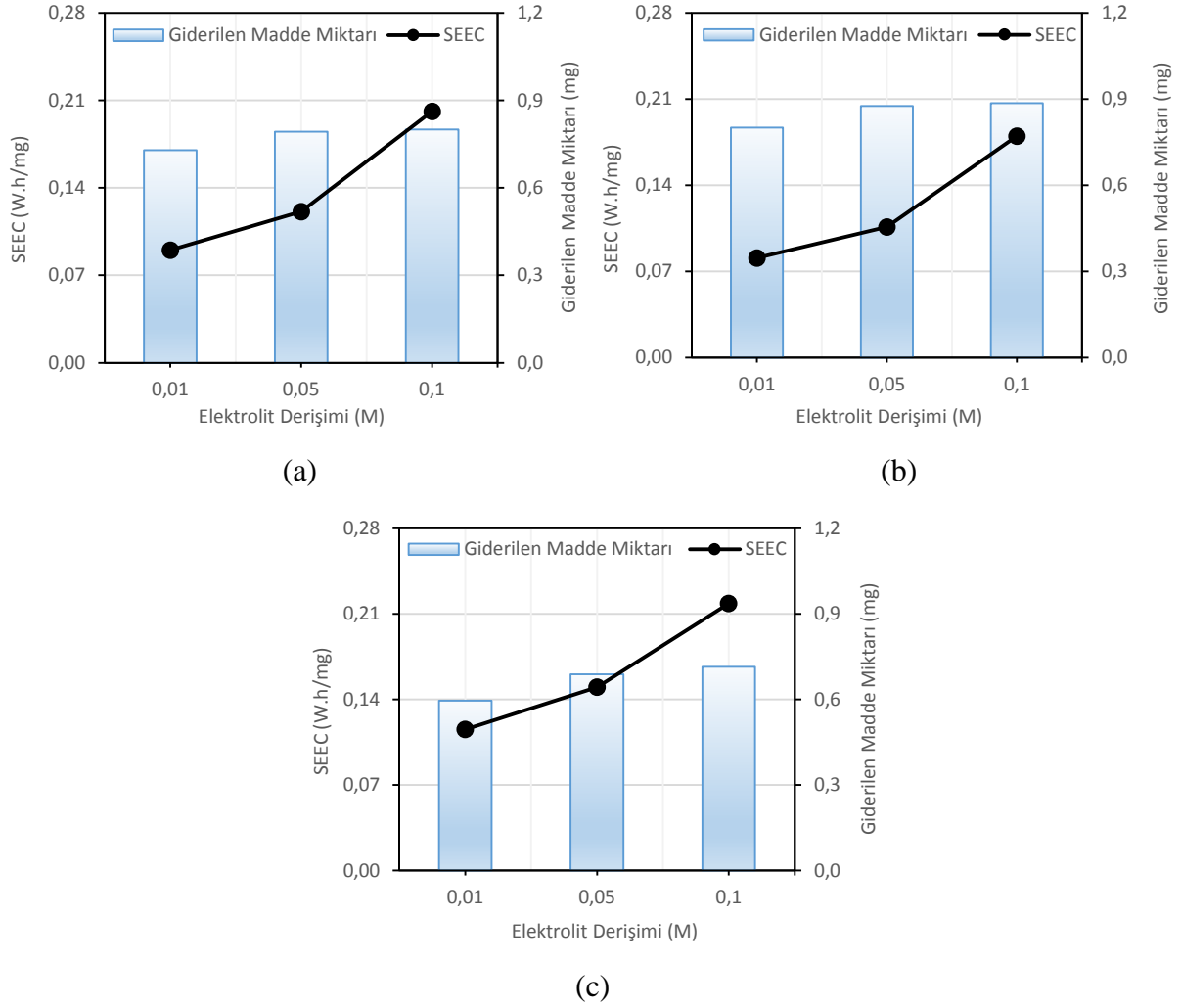


Şekil 6.10 Elektrolit çözeltisi derişiminin giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Debi: 200 mL/dk; Voltaj: 45 V; pH: ≈ 6)

Elektrolit derişimi arttıkça giderim verimi artmaktadır. Özellikle 0.01 ve 0.05 M NaCl elektrolit derişimlerinde giderim verimleri arasında belirgin fark bulunmaktadır. Kurşun içeren çözeltiler ele alınacak olursa, 360 dakikalık ED işleminin sonucunda 0.01 M ve 0.05 M elektrolit derişimleri için sistemde ölçülen giderim verimleri sırasıyla % 80.08 ve % 87.56 bulunmuştur. Fakat aynı verim farkı 0.05 M ile 0.1 M için geçerli olmamıştır. Elektrolit derişimi 0.1 M değerine çıkartıldığında son ölçülen giderim verimi % 88.58 olmuştur. Elektrolit derişimi arttıkça giderim verimindeki artış, daha yüksek derişimlerde ED sisteminden geçen akım miktarındaki artış ile açıklanabilir. 0.01, 0.05 ve 0.1 M elektrolit çözeltisi derişimlerinin iletkenlikleri sırasıyla 1.09, 5.54 ve 11.07 mS/cm olarak ölçülmüştür. Bu iletkenlik değerlerine paralel olarak ED modülünden geçen ortalama akım değerleri sırasıyla 0.24, 0.35 ve 0.59 mA'dır. Fakat bu sonuçlar elektrolit derişiminin sisteme sadece pozitif etki yaptığı anlamına gelmemektedir. Çünkü elektrolit derişimi arttıkça sistemde meydana gelebilecek olan membran tıkanması sorunu göz önüne alınarak optimum bir değer yakalanması gerekmektedir. Özellikle 0.05 M ve 0.1 M elektrolit derişimleri seyreltik çözeltideki giderim verimleri arasındaki farkın az olması bu durumu desteklemektedir. Ayrıca ED sistemindeki kompartımanlar arasındaki elektriksel iletkenliğin artırılması için her bölmedeki iletkenliğin artırılması önemlidir. Çalışmada elektrolit çözeltileri iki bölmeden geçerken, seyreltik çözelti bir bölmeden geçmektedir. Elektrolit çözeltilerinin derişimi ne kadar artırılırsa artırılсын seyreltik çözelti hücrelerinin iletkenliği sistemden geçecek akım için belirleyici olmaya devam edecektir.

Akım verimlerinde ise düşüş göze çarpmaktadır. Kurşun iyonu için farklı elektrolit çözeltisi derişimlerinde ölçülen akım verimleri küçük derişimden büyük derişime doğru sırasıyla % 14.52, % 10.89 ve % 6.50 olarak hesaplanmıştır. Akım verimindeki düşüşün nedeni artan elektrolit derişimi ile akımdaki artışa karşılık gelecek bir giderilen madde miktarına ulaşılamamasıdır. Sabit voltaj altında akımın artışı akım veriminde düşmeye neden olmaktadır.

Özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarı (a) bakır, (b) kurşun ve (c) nikel kirleticileri içeren besleme çözeltileri için Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11 Elektrolit çözeltisi derişiminin SEEC ve giderilen madde miktarı üzerine etkisi (a) bakır, (b) kurşun, (c) nikel. (Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Voltaj: 45 V; Debi: 200 mL/dk; pH: ≈ 6)

Şekil 6.11’de de görüldüğü üzere giderilen madde miktarları elektrolit derişimi arttıkça artmaktadır. Fakat bu artış belirli derişime kadar sınırlanmaktadır. 0.01 M elektrolit derişiminde kurşun kirleticisini giderilen miktarı 0.8008 mg iken 0.05 M elektrolit derişiminde 0.8756 mg değerine ulaşmıştır. 0.01 M ile 0.05 M arasındaki giderilen madde miktarı farkı 0.0748 mg olmuştur. Elektrolit derişimi 0.1 M’a çıktığında giderilen madde miktarı 0.8858 mg olarak hesaplanmıştır ve 0.05 M ile 0.1 M elektrolit çözeltisi derişimleri arasındaki fark 0.0002 mg olarak azalan bir artış göstermektedir.

SEEC değerleri incelendiğinde ise artan elektrolit derişimi, artan enerji tüketimine neden olmaktadır. Kurşun kirleticisi için hesaplanan SEEC değerleri 0.01, 0.05 ve 0.1 M değerleri için sırasıyla 0.081, 0.106 ve 0.180 W.h/mg bulunmuştur. Akım verimindeki değişimdeki gibi elektriksel enerji tüketiminde de ED sisteminden geçen akımın elektrolit derişiminin artışı ile

akımın artışı, sabit voltajda enerji tüketimini artırmaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.5 de verilmiştir.

Çizelge 6.5 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L; Voltaj: 45 V; Debi: 200 mL/dk; pH: ≈ 6*)

İyon	Parametre	Elektrolit Derişimi (M)		
		0.01	0.05	0.1
Cu^{2+}	% RE	72.87 ± 0.22	79.25 ± 0.33	79.97 ± 0.38
	% CE	42.69	31.73	18.95
	SEEC (W.h/mg)	0.090	0.121	0.201
	GMM (mg)	0.73	0.79	0.80
Pb^{2+}	% RE	80.08 ± 0.33	87.56 ± 0.31	88.58 ± 0.33
	% CE	14.52	10.89	6.50
	SEEC (W.h/mg)	0.081	0.106	0.180
	GMM (mg)	0.80	0.88	0.89
Ni^{2+}	% RE	59.62 ± 0.10	68.85 ± 0.27	71.56 ± 0.32
	% CE	36.14	27.66	18.86
	SEEC (W.h/mg)	0.115	0.150	0.218
	GMM (mg)	0.60	0.69	0.71

6.2 İKİ TİP METAL İYONU İÇEREN (BAKIR + NİKEL, BAKIR + KURŞUN veya KURŞUN + NİKEL) BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMININ İNCELENMESİ

Elektrodiyaliz sisteminde besleme çözeltisi içeriğinin farklı metal türleri üzerine olan etkilerinin incelenmesi amacıyla bakır ve nikel, bakır ve kurşun veya kurşun ve nikel içeren seyreltik çözeltiler 6 saatlik elektrodiyaliz işlemine tabi tutulmuştur. İki tip metal iyonu içeren besleme çözeltilerinin ED sürecinde giderim verimi, akım verimi, giderilen madde miktarı ve özgül elektriksel enerji tüketimi değerleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan sabit işletme parametreleri ise, 200 mL/dk akış hızı, besleme çözeltisinin doğal pH değeri ve 0.05 M NaCl içeren elektrolit çözeltileridir. Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken işletme parametreleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken işletme parametreleri

Voltaj (V)	Besleme Çözeltisi İçeriği		
	2 mg/L + 2 mg/L	2 mg/L + 5 mg/L	5 mg/L + 2 mg/L
30	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺
	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺
	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺
45	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺
	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺
	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺
60	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺
	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺
	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺

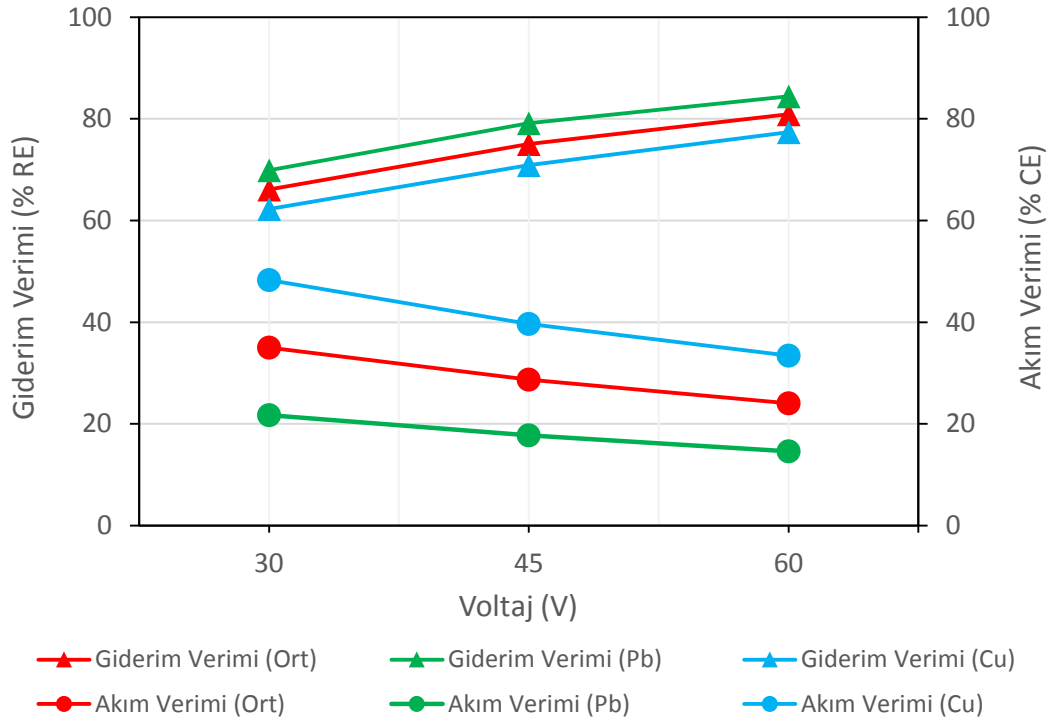
6.2.1 Kurşun ve Bakır İçeren Besleme Çözeltilerinin Arıtımının İncelenmesi

ED sisteminde arıtılacak olan besleme çözeltisinin kurşun ve bakır ağır metali içermesi durumunda sistemin vereceği tepkiler farklı voltaj ve kirletici derişimleri için incelenmiştir. Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonları içeren besleme çözeltileri ED sistemi ile arıtımının sırasında kullanılan voltaj ve kirletici derişimleri Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.7 Kurşun ve bakır içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri

Voltaj (V)	Besleme Çözeltisi İçeriği		
	2 mg/L + 2 mg/L	2 mg/L + 5 mg/L	5 mg/L + 2 mg/L
30	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺
45	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺
60	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺

Voltaj değişiminin 2 mg/L Pb²⁺ ve 2 mg/L Cu²⁺ iyonları içeren besleme çözeltisine olan etkisinin incelenmesi için 30, 45 ve 60 V gerilim değerlerinde 360 dakika süren arıtım süreçleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.12’de voltaja bağlı olarak kurşun ve bakır iyonlarının giderim ve akım verimleri ile sistemdeki iyonların toplamının ortalama giderim ve ortalama akım verimleri verilmiştir.



Şekil 6.12 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu²⁺ + 2 mg/L Pb²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

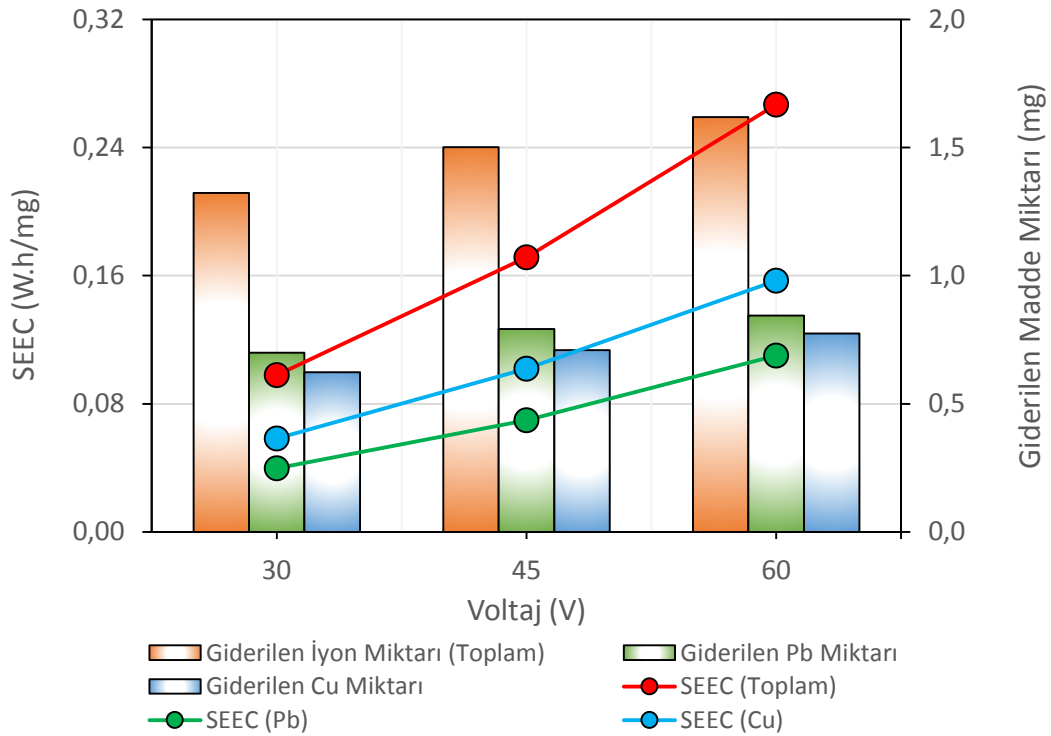
Şekil 6.12 incelendiğinde her üç karşılaştırma içinde giderim verimleri akımla doğru orantı gösterirken, akım verimlerinde ters orantı göze çarpmaktadır. Artan voltaj değeri sistemden geçen akım miktarında artışa neden olmuştur. Sırasıyla 30, 45 ve 60 V değerleri ortalama akım değerleri 0.32, 0.44 ve 0.57 mA olarak ölçülmüştür. Artan voltaja bağlı olarak akımın da artması, elektrik alanda artışa neden olarak iyonların daha fazla giderilmesine neden olmuştur. Fakat voltajın ve dolayısıyla akımın artışı akım veriminde düşüğe neden olmuştur çünkü voltaj ve akımdaki bu artış giderilen madde miktarında akım verimini artıracak bir değişime neden olmamıştır.

Şekil 6.12 kurşun iyonlarının bakır iyonlarından her üç voltaj değeri içinde daha fazla giderildiği görülmektedir. Bu durumun nedeninin iyonların hidrasyon enerjilerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Hidrasyon enerjisi düşük olan iyonun giderim veriminin daha yüksek olduğunu açıklanmaktadır [147]. Yapılan çalışmada kullanılan Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının hidrasyon enerjileri sırasıyla 1481 ve 2100 kJ mol⁻¹'dir. İyonların hidrasyon enerjileri arasındaki fark nedeniyle giderim verimleri arasında kurşun iyonu giderimde pozitif fark olmasına neden olmuştur. Bu iki iyon için giderim verimlerindeki farkı etkileyen bir diğer faktör ise iyonların mobilite değerlerinin farklı olmasıdır. Yapılan bir çalışmada Na⁺ ve Ca²⁺ katyonlarının giderimleri arasındaki farkın yüksek mobilite değerine sahip olan Na⁺ iyonunda daha yüksek olduğunu belirlenmiştir [149]. Pb²⁺ ve Cu²⁺

iyonlarının mobilite değerleri (K^+ iyonuna bağlı olarak) 0.480 ve 0.385'dir. Kurşun iyonu yüksek mobilite değeri sayesinde bakır iyonuna göre daha iyi giderim verimine sahip olması söz konusudur.

Şekil 6.12 incelendiğinde bakır iyonlarının kurşun iyonlarından akım ile daha verimli taşındığı gözlemlenmektedir. Her bir katyon iyonunun aktarım sayısı hesaplandıktan toplam akım ile orantı kurularak o iyonun ne kadar akım taşıdığı hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda 2 mg/L Pb^{2+} ve 2 mg/L Cu^{2+} iyonları içeren besleme çözeltisinde Pb^{2+} iyonlarının aktarım sayısı (t_{Pb}) 0.4333 (% 43.33) ve Cu^{2+} iyonlarının aktarım sayısı (t_{Cu}) 0.5667 (% 56.67) olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar göz önüne alınarak 30, 45 ve 60 V değerlerinde kurşun ve bakır iyonlarının kullandığı akımlar sırasıyla 0.1387, 0.1907, 0.2470 mA ve 0.1813, 0.2493, 0.3230 mA olarak bulunmuştur. Kurşun ve bakır iyonlarının sistem içerisinde taşıdıkları akım değerleri ve giderilen madde miktarları (mol) arasındaki fark akım verimlerine de yansımış ve bakırın akım verimi değerinin daha yüksek çıkmasına neden olmuştur.

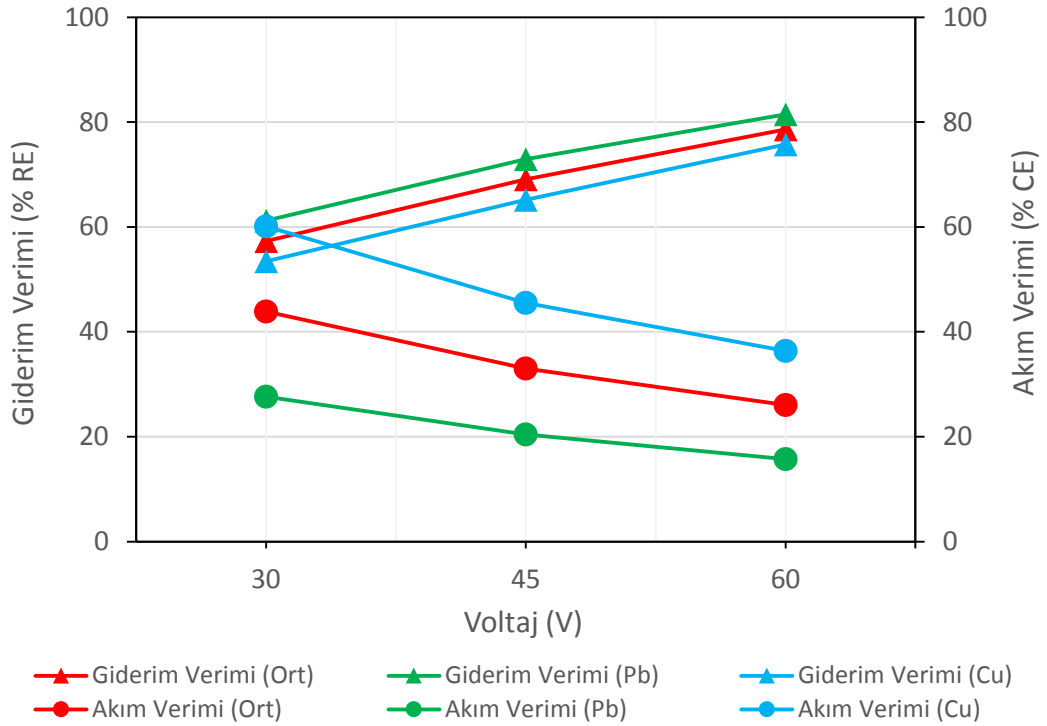
Şekil 6.13'de 30, 45 ve 60 V değerleri için SEEC ve giderilen madde miktarı değişimleri görülmektedir.



Şekil 6.13 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Şekil 6.13’de görüldüğü üzere voltajın artışı giderilen madde miktarı ve tüketilen elektrik enerjisinde artışa neden olmuştur. Her iki iyonun enerji tüketim değerleri karşılaştırıldığında, kurşun iyonunun giderimi daha fazla olmasına karşılık daha az elektrik enerjisi tükettiği görülmektedir. Bu durumun nedeni sistemden geçen akımın iyon tipine göre aktarım sayılarının ve giderilen madde miktarlarının farklı olmasıdır. Kurşun iyonu toplam akımın % 43.33’ünü taşıırken giderilen miktarı her voltaj değeri için bakırdan daha yüksektir. Bu iki veri SEEC değerleri arasında kurşun iyonu yönünde pozitif farka neden olmuş ve daha az enerji harcayarak daha fazla kurşun giderilmesine sebebiyet vermiştir.

Kurşun ve bakır metalleri kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise kurşun derişimi sabit tutularak bakır derişimi artırılmış ve bu değışimin ED sistemine olan etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada kurşun derişimi 2 mg/L olarak sabit tutulmuş ve bakır derişimi 5 mg/L’ye çıkarılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen akım ve giderim verimi değeri Şekil 6.14’de verilmiştir.

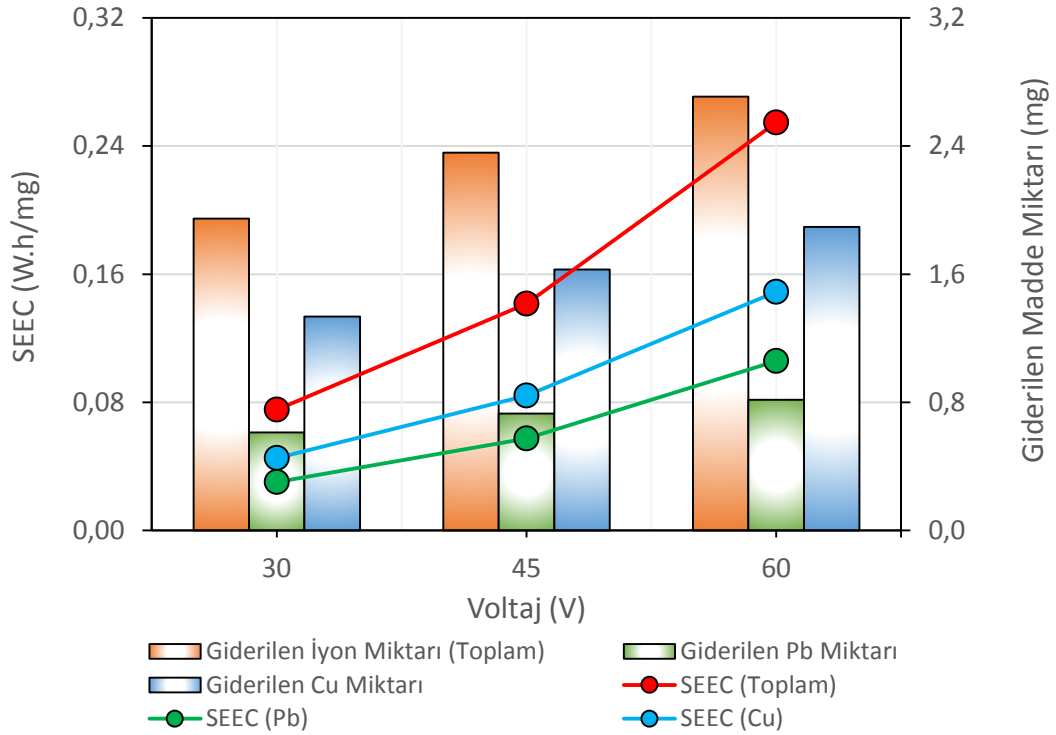


Şekil 6.14 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Çalışmalar voltaj değerini artırmanın giderim verimini artırdığını göstermektedir. Ayrıca besleme çözeltilindeki bakır iyonu derişiminin yükseltilmesi sistemde her iki iyonun da giderim verimlerinin düşmesine neden olmuştur. 2 mg/L bakır ve 2 mg/L kurşun içeren çözeltilinin 30 V

değeri için giderim verimleri sırasıyla % 62.30 ve % 69.91 iken, 5 mg/L bakır ve 2 mg/L kurşun içeren besleme çözeltilisinin 30 V değeri için giderim verimleri sırasıyla % 53.43 ve % 61.19 olarak ölçülmüştür. Giderim verimlerindeki bu düşüş artan kirletici yükünün sabit voltajda giderim verimlerini düşürmesi olarak açıklanabilir. Ayrıca artan bakır derişimi ile bakır iyonunun aktarım sayısını da artırarak 0.7658 değerine çıkarmıştır. Buna bağlı olarak kurşunun aktarım sayısı 0.2342 değerine gerilemiştir. Bakırın derişimindeki artışa bağlı olarak aktarım sayılarındaki değişim akım verimlerine de yansımış ve her iki iyonun da akım verimleri 2 mg/L kurşun ve 2 mg/L bakır çözeltilisine oranla daha yüksek çıkmıştır.

Voltaj artışının giderilen madde miktarları ve özgül elektriksel enerji tüketimi değerlerine olan etkisi Şekil 6.15’de incelenmiştir.

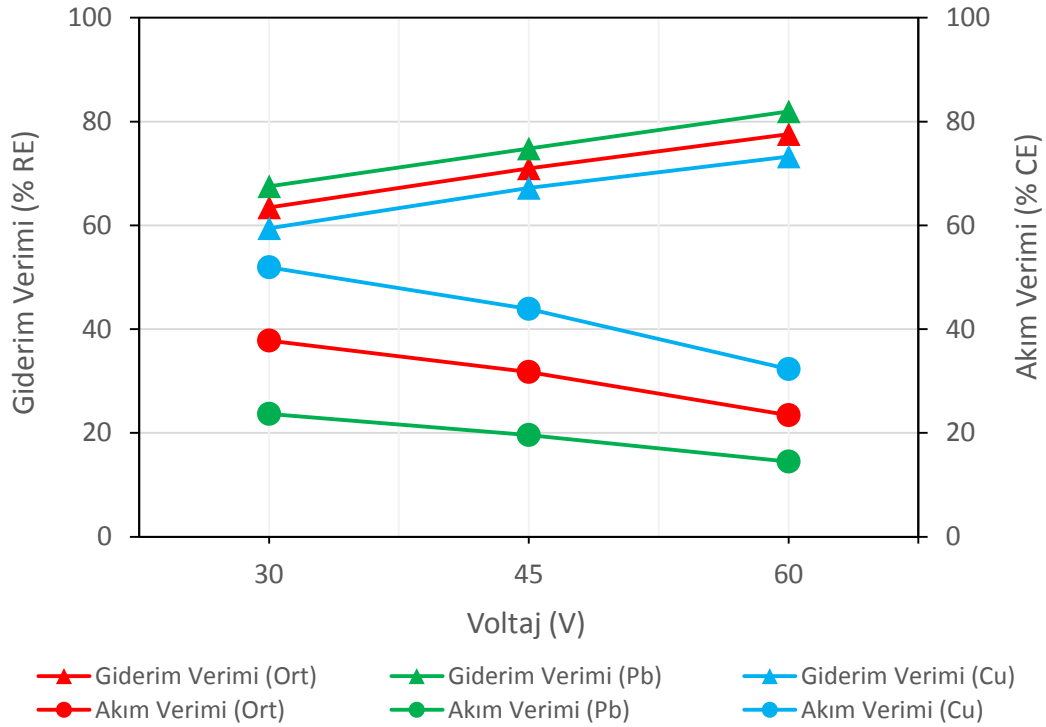


Şekil 6.15 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Besleme çözeltilisinde bakır iyonunun derişimini artırmak giderilen madde miktarı bakımından bakır iyonunun kurşun iyonunu geçmesine neden olmuştur. Oysaki aynı derişimlerde bakır ve kurşun içeren çözeltilerde giderilen madde miktarı kurşun iyonun iyonik mobilite, hidrasyon enerjisi ve hidratlı yarıçap değerleri nedeniyle daha fazla olmaktadır. Çözeltideki bakır derişimindeki artış kurşun ve bakır iyonlarının hesaplanan SEEC değerleri arasındaki farkın

azalmasına neden olsa da kurşun iyonunun elektrik tüketimi her voltaj değeri için bakır iyonundan daha düşük çıkmıştır.

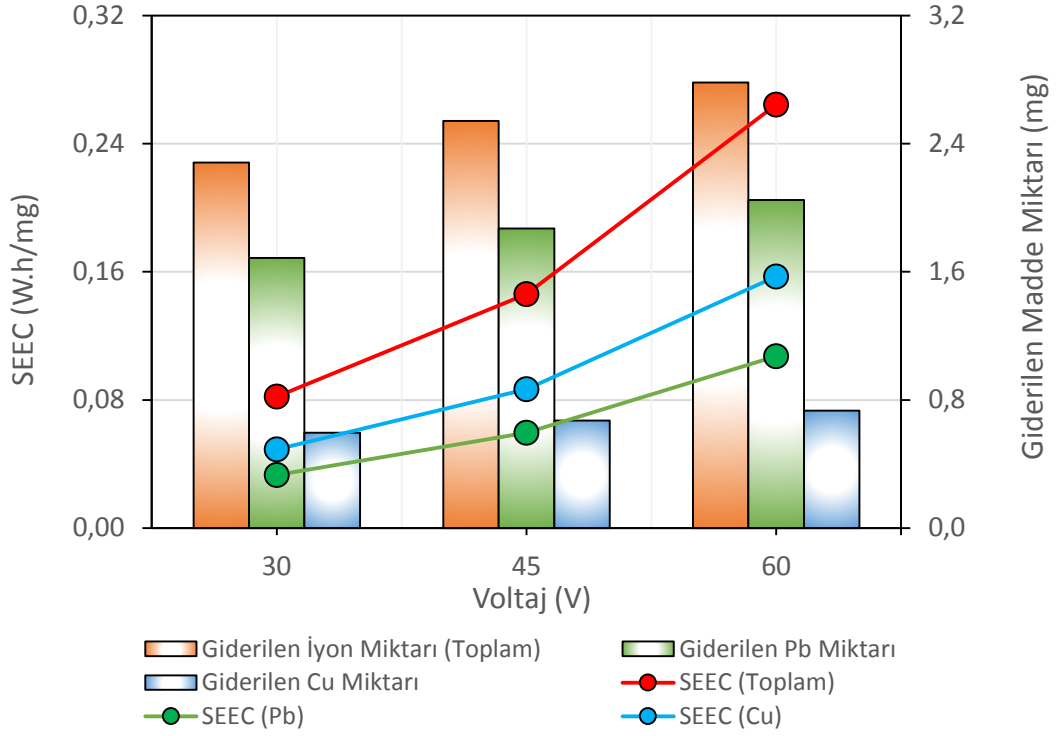
Bakır ve kurşun içeren besleme çözeltileri için denenen son etki ise 5 mg/L Pb^{2+} ve 2 mg/L Cu^{2+} iyonu içeren besleme çözeltilerinin 30, 45 ve 60 V için giderim verimlerinin, akım verimlerinin, SEEC değerlerinin ve giderilen madde miktarlarının incelenmesidir. Şekil 6.16'da giderim verimi ve akım verimi değerlerinin voltaj ile değişimi görülmektedir.



Şekil 6.16 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Çözeltideki kurşun derişiminin artması aktarım sayılarının $t_{Cu} = 0.3434$ ve $t_{Pb} = 0.6566$ değerlerinde çıkmalarına neden olmuştur. Aktarım sayılarındaki bu değişim kurşun ve bakır iyonlarının elektrodializ hücresinden geçen akımın iyonlar tarafından farklı oranda paylaşılmasına neden olmuş ve akım verimlerinde artan derişime sahip olan iyon yönünde negatif etki yaratmıştır.

Kurşun metalinin çözeltideki derişiminin artışı özgül elektriksel enerji tüketimini ve giderilen madde miktarlarını da etkilemiştir. SEEC ve giderilen madde miktarlarının voltaj ile değişimi Şekil 6.17'de görülmektedir.



Şekil 6.17 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu²⁺ + 5 mg/L Pb²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Kurşun iyonunun derişimindeki artış özellikle giderilen madde miktarı cinsinden kurşun iyonu ile bakır iyonu arasındaki farkı belirgin bir şekilde açmıştır. Derişim değişiminin iyonların aktarım sayıları üzerindeki etkisi ve direkt olarak iyonların taşıdığı akımlar üzerine olan etkisi SEEC değerlerine de yansımıştır.

45 V gerilim, 200 mL/dk debi, 0.05 M NaCl elektroliti ve besleme çözeltilerinin doğal pH değeri olan pH ≈ 6 işletme parametreleriyle yapılan ve besleme çözeltilerinde sadece bakır veya sadece kurşun metali bulunması durumunda ve bakır ve kurşun metallerinin birlikte bulunması durumlarında elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.8 de verilmiştir.

Çizelge 6.8 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (Voltaj: 45 V; Debi: 200 mL/dk; pH: \approx 6; Derişik Çöz: 0.05 M NaCl)

Besleme Çözeltisi İçeriği	% RE	% CE	SEEC (W.h/mg)	GMM (mg)	
2 mg/L Cu ²⁺	79.24 \pm 0.33	31.73	0.121	0.79	
2 mg/L Pb ²⁺	87.56 \pm 0.31	10.89	0.106	0.88	
2 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺	Cu ²⁺	70.92 \pm 0.33	39.68	0.102	0.71
	Pb ²⁺	79.17 \pm 0.31	17.77	0.069	0.79
5 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺	Cu ²⁺	65.17 \pm 0.14	45.55	0.084	1.63
	Pb ²⁺	72.95 \pm 0.57	20.45	0.057	0.73
2 mg/L Cu ²⁺ + 5 mg/L Pb ²⁺	Cu ²⁺	67.17 \pm 0.19	43.89	0.087	0.67
	Pb ²⁺	74.81 \pm 0.75	19.60	0.059	1.87

Çizelge 6.8’da görüldüğü üzere besleme çözeltisi içerisinde sadece bakır veya sadece kurşun bulunması durumu ile her iki iyonun da bulunması durumları arasında farklar bulunmaktadır. Besleme çözeltisinde iki tip iyon bulunduğu durumda her bir iyonun da giderim verimleri düşmektedir. Fakat akım verimleri incelendiğinde her iki iyonunda daha verimli akım kullandıkları görülmektedir. Aynı şekilde bakır veya kurşun iyonunun tek başına besleme çözeltisinde bulunması durumunda harcadıkları özgül elektriksel enerji değerleri ikisinin birlikte besleme çözeltisinde bulunması durumlarına göre daha fazladır. Her ne kadar iki iyonun besleme çözeltisinde bulunması giderim verimlerini düşürsede giderilen madde miktarları toplamda artış göstermiştir.

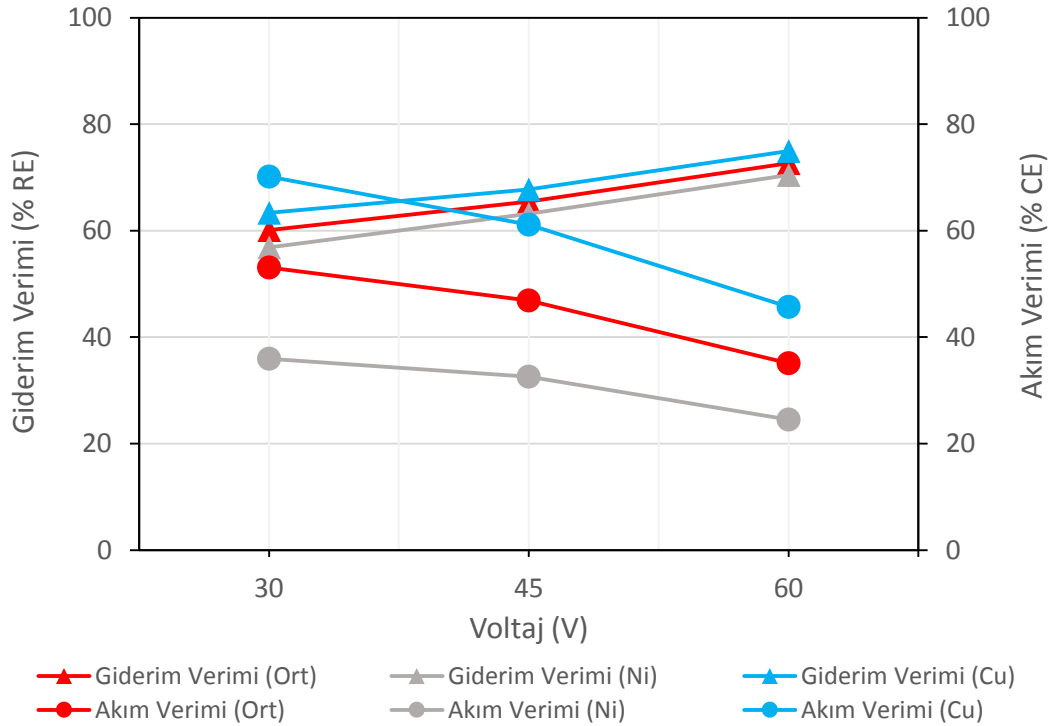
6.2.2 Nikel ve Bakır İçeren Besleme Çözeltilerinin Arıtımının İncelenmesi

Besleme çözeltisi içeriğinin nikel ve bakır metalleri içermesi halinde ED sisteminde giderilen madde miktarı, giderim verimi, akım verimi ve enerji tüketimi değerlerinin nasıl etkileneceği farklı kirletici derişimleri ve farklı voltaj değerlerinde incelenmiştir. Çalışmalar sırasında kullanılan kirletici derişimi ve voltaj değerleri Çizelge 6.9’da görülmektedir.

Çizelge 6.9 Nikel ve bakır içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri

Voltaj (V)	Besleme Çözeltilisi İçeriği		
	2 mg/L + 2 mg/L	2 mg/L + 5 mg/L	5 mg/L + 2 mg/L
30	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺
45	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺
60	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺	Ni ²⁺ + Cu ²⁺

30, 45 ve 60 V gerilim değerlerinin 2 mg/L Ni²⁺ ve 2 mg/L Cu²⁺ iyonları içeren çözeltilere olan etkisinin incelenmesi için 360 dakika süren arıtım süreçleri gerçekleştirilmiştir. 360 dakika sonunda sistemde ölçülen akım ve giderim verimleri değerleri Şekil 6.18’de verilmiştir.

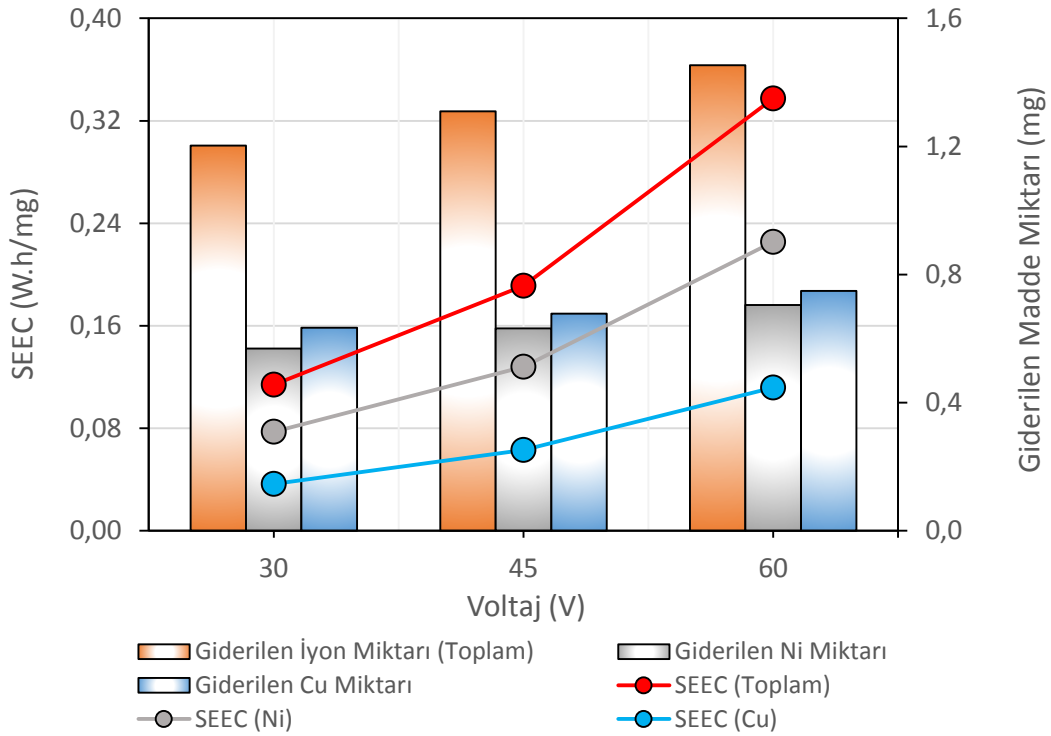


Şekil 6.18 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6)

Çalışılan her üç voltaj değeri için de bakır giderim değerleri, nikel giderim değerlerinden daha fazla sağlanmıştır. Bu durumun nedeni Cu²⁺ iyonunun hidrasyon enerjisi değerinin Ni²⁺ iyonunun hidrasyon enerjisi değerinden daha düşük olmasıdır. Çizelge 5.1’de Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının hidrasyon enerjileri değerleri 2100 ve 2105 kJ/mol olarak verilmiştir. Aynı şekilde

bakır ve nikel metallerin mobilite değerleri potasyum iyonuna oranla 0.385 ve 0.337 verilmiştir. Giderim verimlerinde oluşan farkın bir nedeni de iyonların mobilite değerlerinde ki farktır. 60 V voltaj değeri için bakır ve nikel iyonlarının giderim verimleri sırasıyla % 74.93 ve % 70.45 olarak elde edilmiştir. Akım verimleri değerleri incelendiğinde ise bakır metalinin akım verimi nikel metalinin akım veriminden her üç voltaj değeri içinde yüksek hesaplanmıştır. Çözelti içindeki her bir iyon türünün toplam akımdan taşıdığı miktarı bulmak için yapılan iyon aktarım oranları incelendiğinde nikelin t_{Ni} değeri 0.6546 ve bakırın t_{Cu} değeri ise 0.3454 olarak bulunmuştur. Sistemden 30 V için geçen akım değeri 0.37 mA, 45 V için geçen akım değeri 0.45 mA ve 60 V için okunan akım değeri ise 0.67 mA olarak ölçülmüştür. Bu akım değerlerine göre çözeltide nikel iyonlarının taşıdığı akım miktarı 30, 45 ve 60 V için sırasıyla 0.2422, 0.2946 ve 0.4386 mA'dır. Aynı sırayla bakır iyonlarını taşıdığı akım miktarları ise 0.1278, 0.1554 ve 0.2314 mA'dır. Bu veriler doğrultusunda akım verimi hesaplamaları yapıldığında bakır iyonun akımı daha verimli kullandığı görülmektedir.

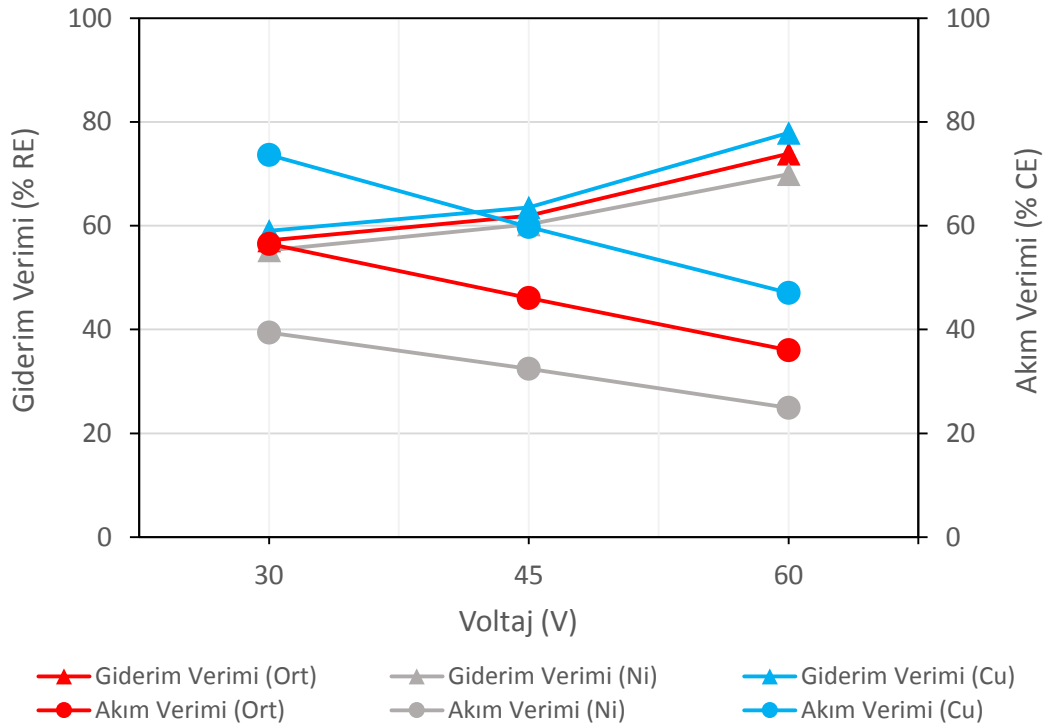
30, 45 ve 60 volt değerleri uygulanan ED sisteminde 360 dakikalık arıtım sonucunda özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarlarındaki değişim Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Şekil 6.19 incelendiğinde her voltaj değeri için bakır metalinin SEEC değerlerinin nikel metalinin SEEC değerlerinden daha düşük olduğu ve daha az enerji tükettiği görülmektedir. Bu durumun nedeni bakır iyonlarının hem iyon taşınım oranlarının daha düşük olması ve daha az akım taşınması hem de daha fazla miktarda giderilmesidir. Her ne kadar bakır iyonları sistemden geçen toplam akımdan daha küçük bir oran taşısa da, iyonik mobilité, hidrasyon sayısı ve hidrasyon enerjisi değerleri nedeniyle besleme çözeltilisinden katolit çözeltilisine daha fazla miktarda geçerek daha az enerji ile daha çok iş yapmıştır. Voltaj değerindeki artış toplam SEEC değerini artırmış ve sistemin yüksek voltaj değerlerinde daha fazla enerji harcamasına neden olmuştur. Bu durumun nedeni voltajın artmasıyla akımın artması ve elektrik enerjisi tüketiminin bu durumdan negatif etkilenmesidir.

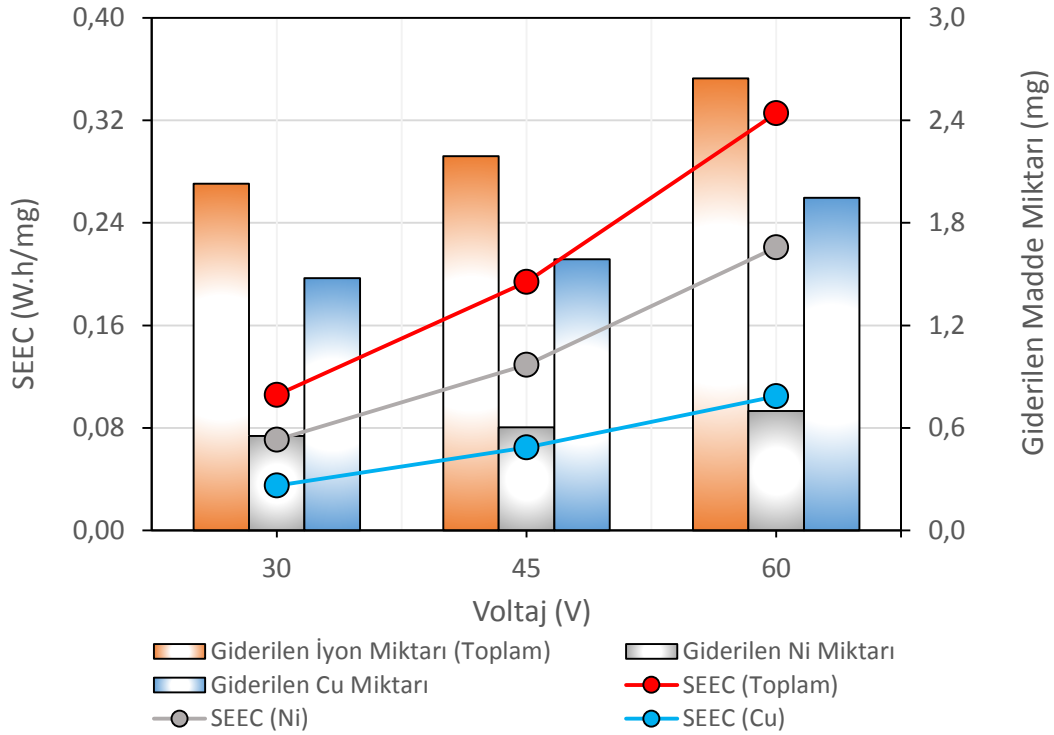
ED sistemine besleme çözeltilisi içeriğiyle verilen nikel miktarı sabit tutulup, bakır miktarı artırıldığında voltaj değişiminin sisteme olan etkisi giderim verimi, akım verimi, enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları cinsinden incelenmiştir. Nikel derişimi 2 mg/L değerinde sabit tutulup bakır miktarı 5 mg/L değerine çıkarıldığında 30, 45 ve 60 volt değerleri için ölçüm zamanlarında besleme çözeltilisinde ölçülen akım ve giderim verimi değerleri Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Besleme çözeltisindeki bakır derişimini artırmak her iki iyon tipi üzerinde de baskı oluşturmuş, sisteme binen yükü artırmış ve giderim verimlerini düşürmüştür. Bakır derişimindeki artış ile iyonların aktarım oranları da değişmiş ve bakırın aktarım oranı 0.5688 değerine yükselirken nikelin aktarım oranı 0.4312 değerine gerilemiştir. Hem bakır derişimindeki artış hem de taşıdığı akım miktarındaki değişim göz önüne alındığında bakır derişimini artırmak bakırın akım verimini artırmıştır. Nikelin akım verimi ise az da olsa artış göstermiştir.

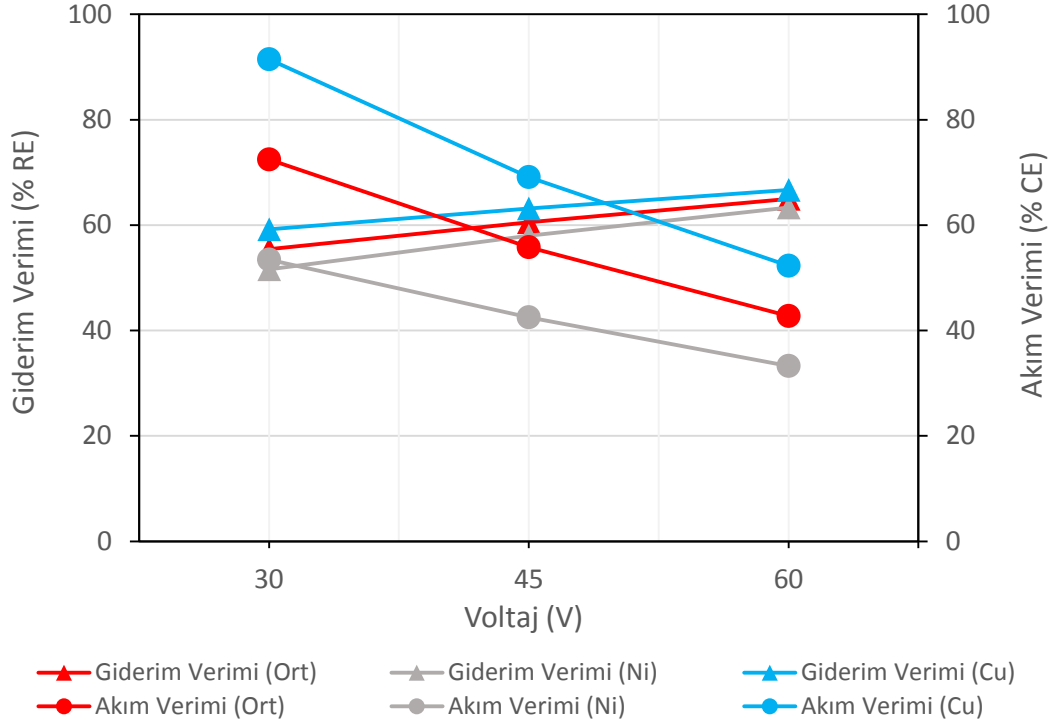
Şekil 6.21 2 mg/L Ni²⁺ ve 5 mg/L Cu²⁺ içeren besleme çözeltilerinin farklı voltaj değerlerinde 6 saatlik ED işlemi sonucunda hesaplanan elektrik tüketimi ve giderilen madde miktarlarını göstermektedir.



Şekil 6.21 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 5 mg/L Cu²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6)

Şekil 6.21’de artan bakır derişiminin giderilen bakır derişimi üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Bakır iyonu derişimi arttıkça giderilen bakır iyonlarının miktarı da artmaktadır. Ayrıca voltaj artışı da bu duruma eklenince bakır iyonlarının büyük bir çoğunluğunun besleme çözeltisinden uzaklaştırıldığı görülmektedir. Bakır derişimindeki artış bakırın SEEC değerinde düşüşe neden olurken nikelin SEEC değerinde az da olsa artışa sebep olmuştur.

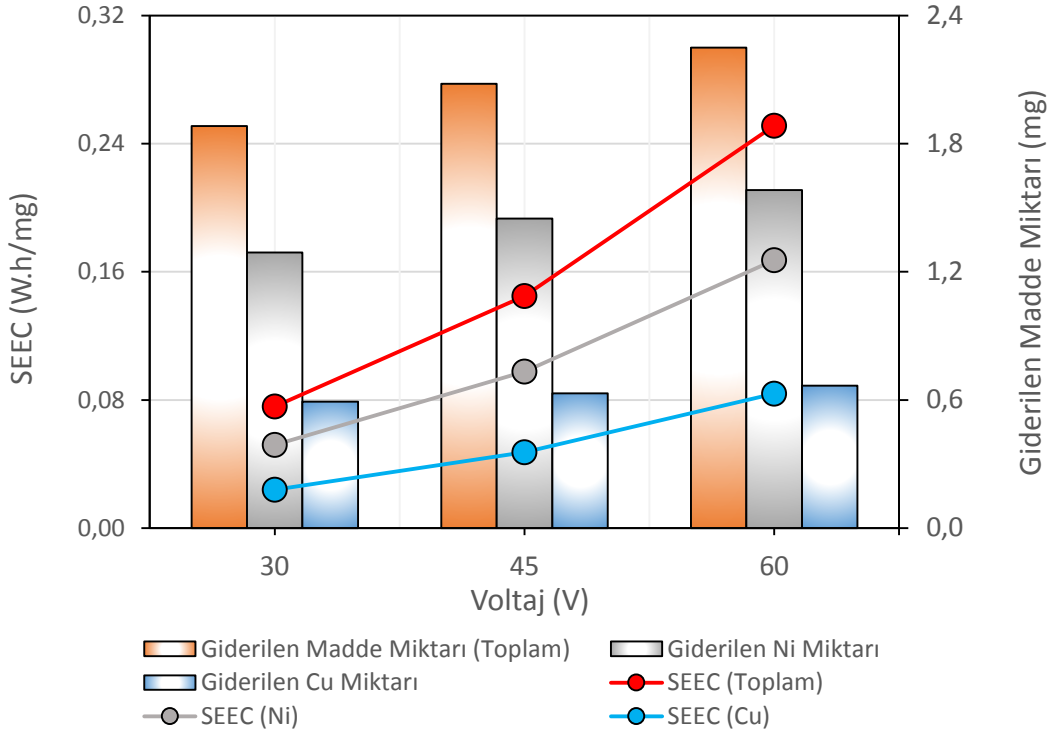
Nikel ve bakır iyonlarının besleme çözeltisinde bulunması durumu ile ilgili yapılan son çalışma ise nikel metalinin derişimini 5 mg/L değerine çıkarırken bakır metalinin derişimini 2 mg/L değerinde sabit tutulması olmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda giderim ve akım verimlerinin değişimleri Şekil 6.22’de verilmiştir.



Şekil 6.22 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu^{2+} + 5 mg/L Ni^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Besleme çözeltisindeki nikel derişimini artırmak Şekil 6.22’den de görülebileceği üzere özellikle bakır iyonlarının akım verimlerinde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Bakır ve nikel iyonlarının aktarım sayıları sırasıyla $t_{Cu} = 0.1743$ ve $t_{Ni} = 0.8257$ değerlerine ulaşmış ve sistemden geçen akımın büyük çoğunluğunun nikel iyonları tarafından taşınmasına neden olmuştur. Bakır iyonlarının taşıdığı akım 30, 45 ve 60 V değerleri için sırasıyla 0.078, 0.110 ve 0.153 mA çıkararak akım verimi değerlerinin çok yüksek çıkmasına neden olmuştur. Nikel iyonlarının akım verimindeki artışın nedeni ise artan madde miktarına bağlı olarak, giderilen mol cinsinden nikelin değerinin artması ve akım verimini artırması olarak açıklanabilir.

Şekil 6.23 besleme çözeltisi içeriğinde 5 mg/L nikel ve 2 mg/L bakır iyonu bulunması durumunda voltajın özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarındaki değişimi göstermektedir.



Şekil 6.23 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Cu²⁺ + 5 mg/L Ni²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Giderilen madde miktarları Şekil 6.23’de görüldüğü üzere artan nikel derişimi sayesinde bakır iyonundan bariz daha fazla çıkmaktadır. Artan voltaj değeri iki iyon içinde giderilen madde miktarlarında artışa neden olmuştur. Artan nikel derişimi nikel iyonlarının taşınım sayılarını da artırmıştır. Aktarım sayılarındaki bu artış da her ne kadar giderilen madde miktarında nikel yönünde belirli bir fark olsa da yine de nikelin SEEC değerinin bakırdan yüksek çıkmasına neden olmuştur ve nikel ve bakır iyonları arasındaki SEEC değeri artan voltaj değeri ile daha da belirgin hale gelmiştir.

45 V gerilim, 200 mL/dk debi, 0.05 M NaCl elektroliti ve besleme çözeltilerinin doğal pH değeri olan pH ≈ 6 işletme parametreleriyle yapılan ve besleme çözeltilerinde sadece bakır veya sadece nikel metali bulunması durumunda ve bakır ve nikel metallerinin birlikte bulunması durumlarında elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.10’da verilmiştir.

Çizelge 6.10 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (Voltaj: 45 V; Debi: 200 mL/dk; pH: ≈ 6 ; Derişik Çöz: 0.05 M NaCl)

Besleme Çözeltisi İçeriği	% RE	% CE	SEEC (W.h/mg)	GMM (mg)
2 mg/L Cu ²⁺	79.24 \pm 0.33	31.73	0.121	0.79
2 mg/L Ni ²⁺	68.85 \pm 0.27	36.39	0.105	0.69
2 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	Cu ²⁺	67.76 \pm 0.25	0.063	0.68
	Ni ²⁺	63.17 \pm 0.28	0.128	0.63
5 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	Cu ²⁺	63.51 \pm 0.25	0.065	1.59
	Ni ²⁺	60.28 \pm 0.11	0.129	0.60
2 mg/L Cu ²⁺ + 5 mg/L Ni ²⁺	Cu ²⁺	63.14 \pm 0.22	0.047	0.63
	Ni ²⁺	57.99 \pm 0.55	0.097	1.45

Çizelge 6.10’da besleme çözeltisi içeriğinde sadece bakır veya nikel bulunması durumu ile hem bakır hem de nikel bulunması durumlarını farklı verilerle karşılaştırmaktadır. Giderim verimleri incelendiğinde bakırın giderim verimi nikelden daha fazla çıkmaktadır. Besleme çözeltisine iki iyonun birlikte girmesi ise her iki iyonunda tek başlarına iken olan verimlerine kıyasla daha düşük giderim verimlerine sahip olmalarını ortaya çıkarmaktadır. Dahası besleme çözeltisindeki herhangi bir iyonun derişimi artırmak yine her iki iyonun da giderim verimlerini düşürmektedir. Sistemde hesaplanan akım verimleri incelendiğinde besleme çözeltisinde tek başına bulunma durumlarında nikelin akım verimi bakırın akım veriminden daha yüksektir. Besleme çözeltisinde iki iyon birlikte bulduklarında iyonların aktarım sayılarına göre sistemden geçen toplam akımdan ne kadar kullandıklarına bağlı olarak akım verimlerinin değiştiği görülmektedir. Bakır iyonu sistemde her zaman daha az akım taşıyarak daha fazla giderime uğramış böylece akım verimi daha yüksek çıkmıştır. Fakat besleme çözeltisindeki herhangi bir iyonun derişiminin artması o iyonun akım verimini düşürmektedir.

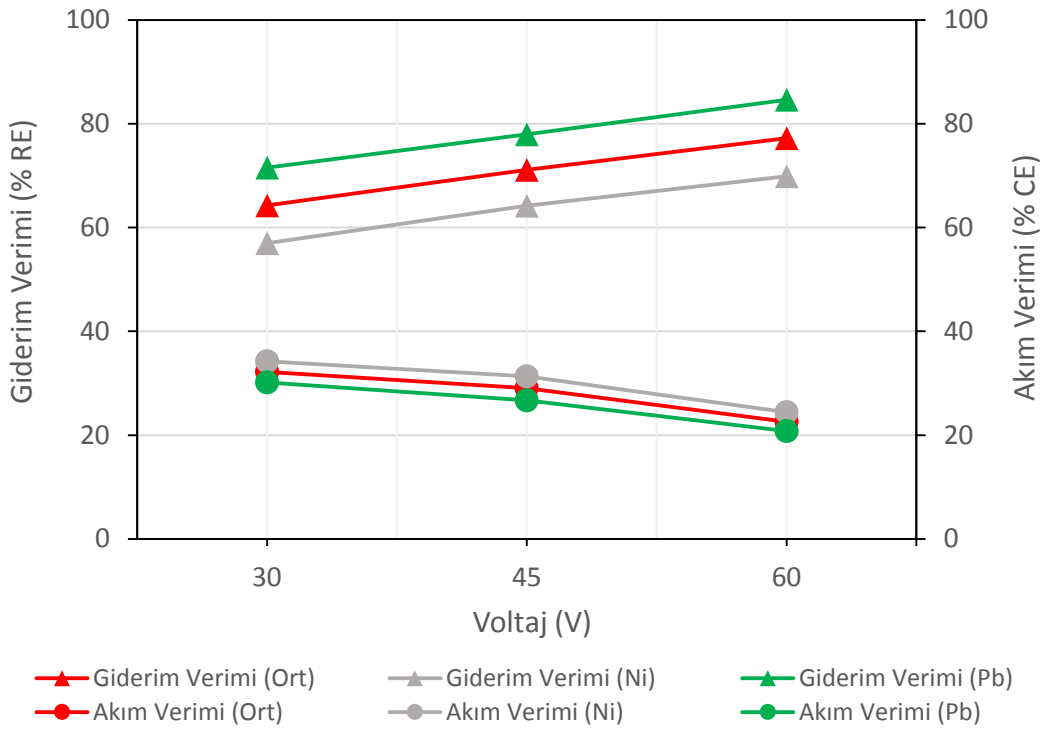
6.2.3 Nikel ve Kurşun İçeren Besleme Çözeltilerinin Arıtımının İncelenmesi

Nikel ve kurşun ağır metalleri içeren besleme çözeltilerinin ED sisteminde arıtımı farklı kirletici derişimleri ve farklı voltaj değerlerinde incelenmiştir. Çalışmalar sırasında kullanılan kirletici derişimi ve voltaj değerleri Çizelge 6.11’de görülmektedir.

Çizelge 6.11 Nikel ve kurşun içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri

Voltaj (V)	Besleme Çözeltileri İçeriği		
	2 mg/L + 2 mg/L	2 mg/L + 5 mg/L	5 mg/L + 2 mg/L
30	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺
45	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺
60	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺	Ni ²⁺ + Pb ²⁺

ED hücresine 30, 45 ve 60 voltaj değerleri uygulandığında 2 mg/L Ni²⁺ ve 2 mg/L Pb²⁺ iyonları içeren besleme çözeltilerine olan etkisinin incelenmesi için 6 saatlik arıtım süreçleri gerçekleştirilmiştir. Akım ve giderim verimi değerlerinin voltaj ile değişimi Şekil 6.24'de gösterilmiştir.

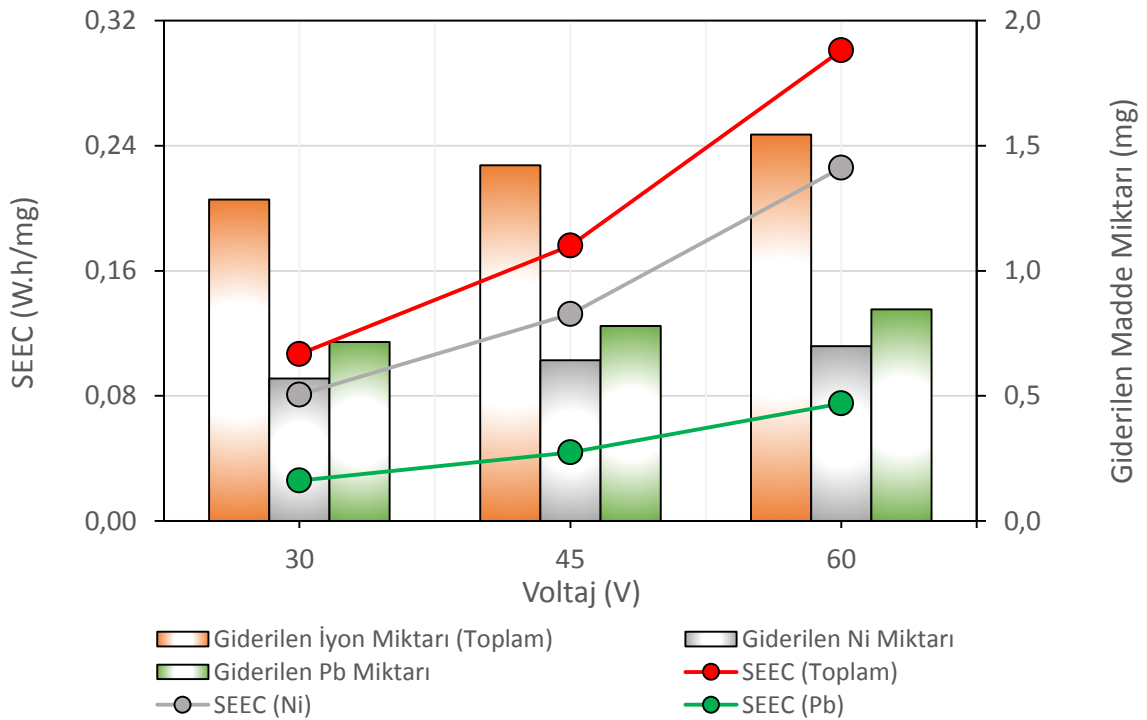


Şekil 6.24 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6)

Her üç voltaj değeri için de kurşun giderimi nikel gideriminden hep daha fazla çıkmıştır. 30 V değeri göz önüne alındığında nikel iyonunun giderim verimi % 57.00 hesaplanmışken, kurşun iyonunun giderim verimi % 71.53 ile daha yüksektir. Kurşunun giderim veriminin nikelden daha yüksek çıkmasının nedeni, kurşunun hidrasyon enerjisi değerinin nikelden daha düşük

olmasıdır. Sırasıyla kurşun ve nikel iyonlarının hidrasyon değerleri 1481 ve 2105 kJ/mol'dür. Aynı zamanda kurşun iyonunun mobilite değeri 0.480 (K^+ iyonuna bağlı değeri) iken nikel iyonunun mobilite değeri olan 0.337'den (K^+ iyonuna bağlı değeri) daha yüksektir. Yüksek mobilite değeri ile kurşun iyonunun su içerisinde hareket hızı daha fazladır ve elektrik alan sayesinde elektrotlara yönelip membranlardan geçişi daha fazla olmaktadır. Kurşun ve nikel iyonlarının sistemde taşınan akımın ne kadarlık bir bölümünü üstlendiklerini anlamak için iyon aktarım oranları hesaplanmış, t_{Ni} 0.7125 ve t_{Pb} 0.2875 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre 30, 45 ve 60 V değerlerinde sistemde ölçülen akım değeri olan 0.36, 0.44 ve 0.61 mA değerlerinin 0.2565, 0.3135 ve 0.4346 mA'lık bölümünü nikel iyonları, 0.104, 0.127 ve 0.175 mA'lık bölümünü kurşun iyonları taşımaktadır. Şekil 6.24'de görülen akım verimi değerleri, iyon aktarım değerleri ile Denklem (4.19)'da yerine konularak, nikel iyonlarının kurşun iyonlarına göre akımı daha iyi kullandıkları gözlemlenmiştir. Fakat aradaki fark çok bariz değildir.

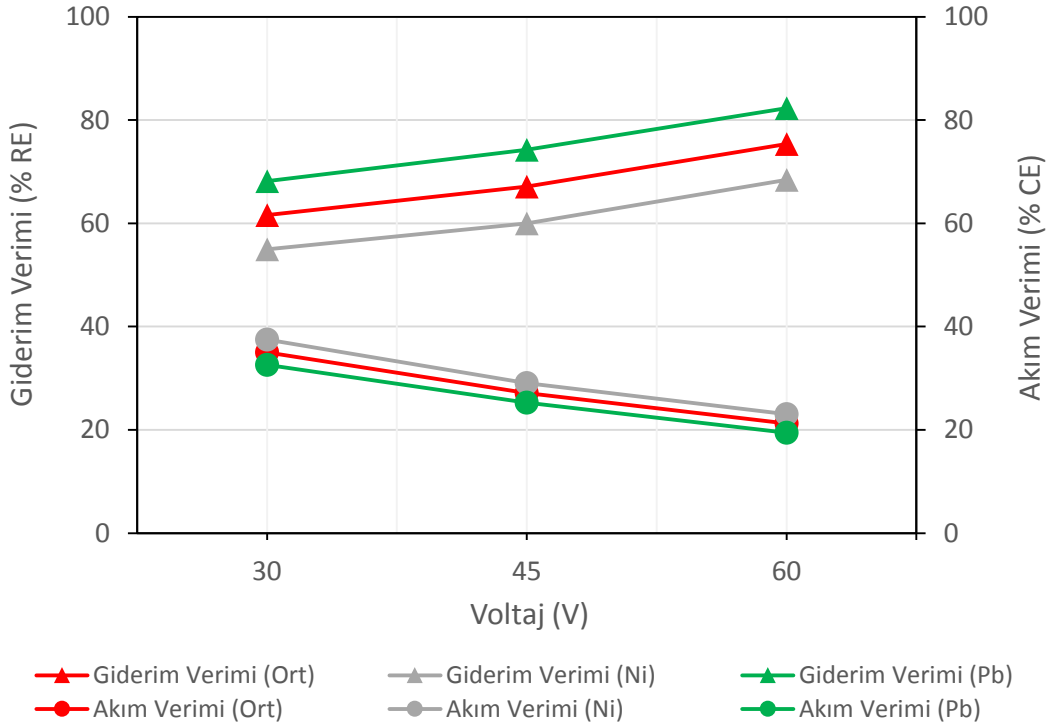
Şekil 6.25 besleme çözeltisi içeriğinin 2 mg/L derişimlerinde kurşun ve nikel içermesi halinde voltaja bağlı olarak giderilen madde miktarları ve elektrik enerjisi tüketimindeki değişimleri göstermektedir.



Şekil 6.25 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

SEEC değerleri hesaplanırken yine iyon aktarım sayılarına başvurulmuş ve yapılan hesaplamalar sonucunda nikel iyonlarının kurşun iyonlarından daha fazla elektrik enerjisi tükettikleri gözlemlenmiştir. Besleme çözeltisinde bulunan kurşun iyonları sistemden hem daha fazla uzaklaştırılmış hem de daha az enerji kullanmıştır. Toplam enerji tüketiminin yaklaşık 2/3 oranı nikel iyonları tarafından sarf edilirken, kurşun iyonlarına sadece 1/3'lük bir bölüm düşmüştür.

Besleme çözeltisi içeriğinin nikel derişimi 2 mg/L değerinde sabit tutulup kurşun derişimi 5 mg/L değerine yükseltildiğinde elektrodializ sisteminin tepkileri 30, 45 ve 60 V değerleri için ölçülmüştür. Giderim ve akım verimlerinin her üç voltaj değeri ile değişimi Şekil 6.26'da görülmektedir.

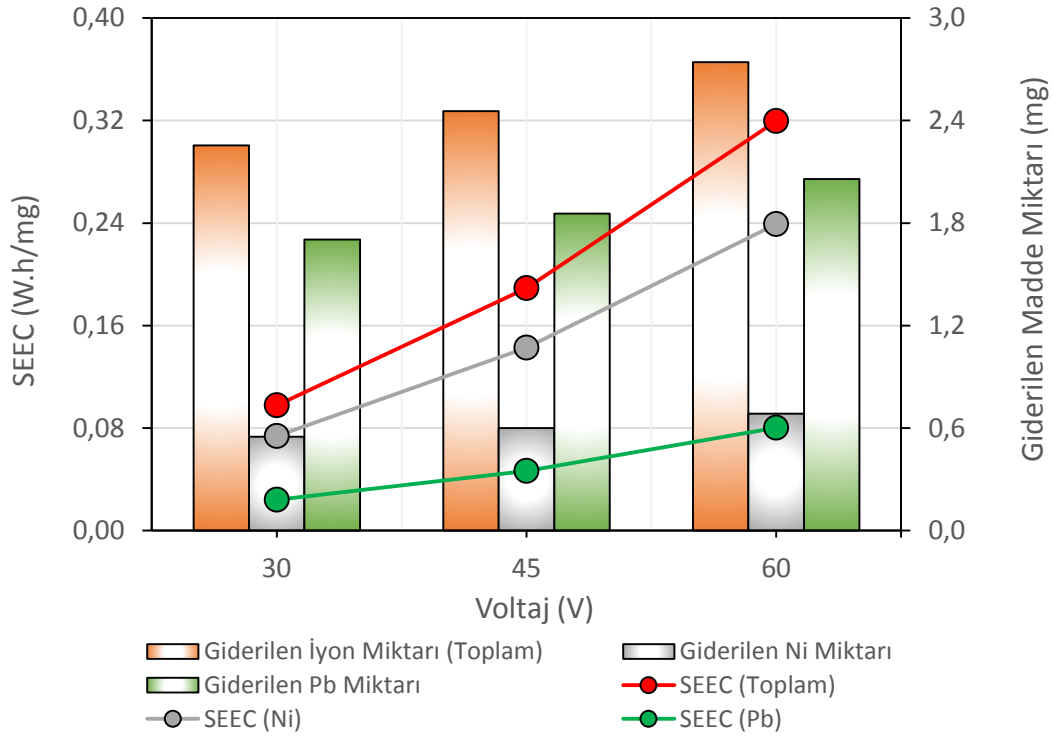


Şekil 6.26 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (Başlangıç derişimi: 5 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6)

Besleme çözeltisinde bulunan kurşun derişiminin yükseltilmesi her iki iyonun da giderim verimlerinde düşüşe neden olmuştur. 2 mg/L nikel ve 5 mg/L kurşun iyonları içeren besleme çözeltisinde iyonların taşınan toplam akımdaki payları $t_{Ni} = 0.4978$ ve $t_{Pb} = 0.5022$ olarak hesaplanmıştır. Kurşun iyonunun sistemden geçen toplam akımdaki payı derişiminin artmasıyla

paralellik göstermiştir. Yine voltajın akım verimiyle ters orantı ve giderim verimiyle doğru orantı gösterdiği görülmektedir.

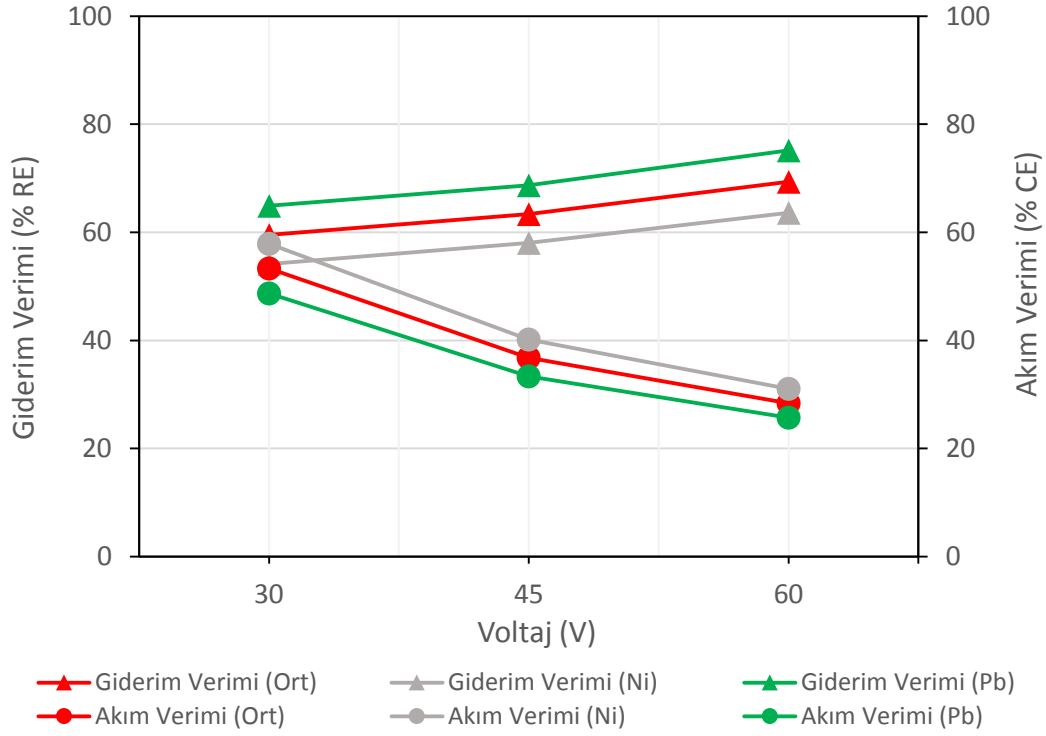
Aşağıdaki şekilde kurşun iyonunun derişiminin 5 mg/L değerine yükseltilmesi sonucu elektrodializ işlemi sonucunda hesaplanan SEEC ve giderilen madde miktarlarının voltaj ile değişimi görülmektedir.



Şekil 6.27 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 5 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

İyon aktarım sayılarındaki değişim, akım verimi değerlerinde olduğu gibi SEEC değerlerini de etkileyerek her iki metal tipinin de daha az enerji harcayarak sistemden uzaklaştırılmasını sağlamıştır. 2 mg/L nikel ve kurşun içeren çözeltilerde hesaplanan SEEC değerleri nikel ve kurşun için 0.026 ve 0.081 W.h/mg iken 2 mg/L nikel ve 5 mg/L kurşun içeren çözeltiler için 0.024 ve 0.074 W.h/mg değerlerine gerilemiştir. Yani kurşun iyonunun derişimini artırmak giderilen madde miktarı başına düşen elektrik enerjisi tüketimini düşürmüştür.

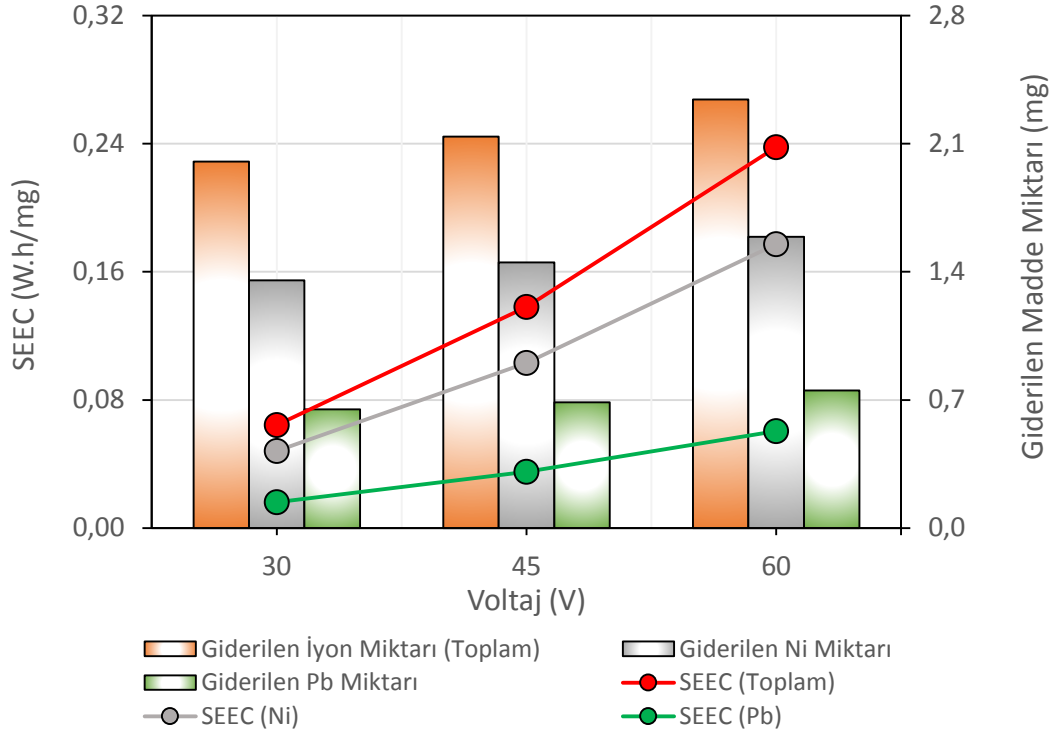
Kurşun ve nikel içeren besleme çözeltileri ile yapılan son çalışmada ise nikel derişimi 5 mg/L değerine yükseltilirken kurşun derişimi 2 mg/L olarak alınmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen akım verimi ve giderim verimleri Şekil 6.28'de görülmektedir.



Şekil 6.28 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 5 mg/L Ni²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Nikel iyonlarının derişiminin besleme çözeltilisinde ki artışı iyon aktarım sayılarını etkilemiş ve $t_{Ni} = 0.8610$ ve $t_{Pb} = 0.1390$ değerlerine gelmiştir. İyon aktarım sayıları arasındaki bu fark nikel ve kurşun iyonları arasındaki akım verimi farkının açılmasına neden olmuştur. Nikel ve kurşun metalleri ile yapılan deneylerde nikelin en yüksek akım verimi değerleri nikel iyonlarının derişiminin 5 mg/L değerine yükseltilmesi ile elde edilmiştir. Bu durumun nedeni nikel iyonlarının çözeltilide derişiminin artması nikelin giderilen miktarında artışa neden olmuştur fakat derişimin artışı ile ortaya çıkan kullanılan akım miktarındaki artış akım verimini negatif etkilemiştir. Yine nikel derişiminin artışı nikelin giderim verimlerinde de negatif etkiye sebep olmuş ve nikelin giderim verimi düşüş göstermiştir.

Sistemde meydana gelen özgül elektriksel enerji tüketimi değişimleri ve giderilen madde miktarı değişimleri Şekil 6.29'da verilmiştir.



Şekil 6.29 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 5 mg/L Ni²⁺ ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Besleme çözeltilisindeki nikel metalinin derişiminin artırılması nikelin giderilen kısmının da artmasına neden olmuştur ve bu artış eğilimi artan voltajla birlikte daha da belirgin hale gelmektedir. Fakat nikel derişimindeki artış en belirgin olarak SEEC değerlerinde görülmektedir. Derişimlerdeki değişimle birlikte iyon aktarım sayılarında ortaya çıkan fark kurşun iyonunun elektrik tüketimini gözle görülür derecede düşürürken nikel iyonlarının elektrik tüketimlerinde artışa neden olmuştur. Bu sayede daha az elektrik geçişine neden olan kurşun iyonları elektrik alandan daha fazla yararlanarak membranlardan geçerek besleme çözeltilisinden ayrılmış ve daha verimli bir şekilde verilen elektrikselle enerjiyi kullanmıştır.

45 V gerilim, 200 mL/dk debi, 0.05 M NaCl elektroliti ve besleme çözeltilerinin doğal pH değeri olan pH ≈ 6 işletme parametreleriyle yapılan ve besleme çözeltilisinde sadece kurşun veya sadece nikel metali bulunması durumunda ve kurşun ve nikel metallerinin birlikte bulunması durumlarında elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektrikselle enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12 Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi, akım verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi ve giderilen madde miktarları. (Voltaaj: 45 V; Debi: 200 mL/dk; pH: \approx 6; Derişik Çöz: 0.05 M NaCl)

Besleme Çözeltisi İçeriği	% RE	% CE	SEEC (W.h/mg)	GMM (mg)
2 mg/L Pb ²⁺	87.56 \pm 0.31	10.89	0.106	0.88
2 mg/L Ni ²⁺	68.85 \pm 0.27	36.39	0.105	0.69
2 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	Pb ²⁺	77.95 \pm 0.26	26.70	0.044
	Ni ²⁺	64.22 \pm 0.10	31.34	0.132
5 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	Pb ²⁺	74.22 \pm 0.65	25.24	0.047
	Ni ²⁺	60.00 \pm 0.25	29.07	0.143
2 mg/L Pb ²⁺ + 5 mg/L Ni ²⁺	Pb ²⁺	68.71 \pm 0.30	33.36	0.035
	Ni ²⁺	58.05 \pm 0.58	40.16	0.103

Çizelge 6.12’de besleme çözeltisinde sadece kurşun veya nikel iyonunun bulunması durumu ile her ikisinin de birlikte bulunması durumlarında giderim verimleri, akım verimleri, SEEC değerleri ve giderilen madde miktarlarının nasıl değişim gösterdiği görülmektedir. Her ne kadar kurşun iyonunun giderim verimi nikel iyonundan yüksek olsa da akım verimleri incelendiğinde nikelin sistemden geçen akımı kurşundan daha verimli kullandığı görülmektedir. Besleme çözeltisinde bulunan kurşun iyonu derişimi ne olursa olsun her zaman nikel iyonundan daha verimli şekilde giderime uğramaktadır. İyonların sistemden geçen toplam akımdan kullandıkları oranlar aktarım sayılarına bağlıdır ve akımların sayılarında iyonun besleme çözeltisindeki derişimine göre değişmektedir. Fakat kurşun ve nikel içeren besleme çözeltilerinde besleme çözeltisi içeriği ne olursa olsun nikelin akım verimi her zaman daha yüksek çıkmaktadır. Özgül elektriksel enerji tüketimleri incelendiğinde ise kurşun iyonunun besleme çözeltisinde tek başına bulunması durumunda elektrik enerjisini daha fazla kullandığı fakat yanına nikel iyonu geldiğinde kullandığı elektrik enerjisinin gözle görülür derecede düştüğü fark edilmiştir.

6.3 ÜÇ TİP METAL İYONU İÇEREN (BAKIR + NİKEL + KURŞUN) BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN ARITIMININ İNCELENMESİ

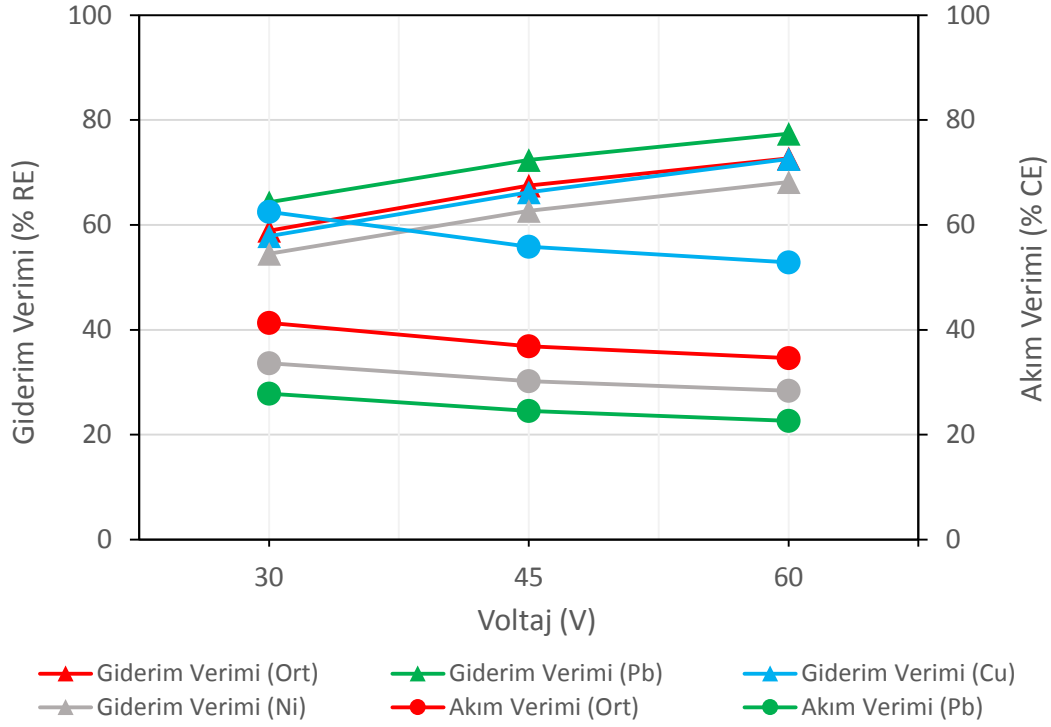
Elektrodializ sisteminde arıtılacak olan besleme çözeltisinin içeriğinin üç tür metal iyonu (bakır, nikel ve kurşun) içermesi durumunda, iyonların giderim verimlerinin, sistemde tüketilen

özgül elektrik enerjisinin, giderilen kirletici miktarının ve akım verimlerinin nasıl etkilendiğini gözlemlemek amacıyla Çizelge 6.13’de belirtilen işletme parametrelerinde 6 saatlik çalışmalar yürütülmüştür. Deneyler sırasında sabit tutulan diğer işletme parametreleri ise 200 mL/dk debi, 0.05 M NaCl içeren elektrolit çözeltileri, seyreltik çözeltinin doğal pH değeri olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 6.13 Kurşun, nikel ve bakır içeren besleme çözeltilerinin elektrodializ sistemi ile arıtımında kullanılan iyon derişimleri ve voltaj değerleri

Voltaj (V)	Besleme Çözeltisi İçeriği			
	2 mg/L + 2 mg/L + 2 mg/L	2 mg/L + 5 mg/L + 2 mg/L	5 mg/L + 2 mg/L + 2 mg/L	2 mg/L + 2 mg/L + 5 mg/L
30	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
45	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
60	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺
	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺	Pb ²⁺ + Cu ²⁺ + Ni ²⁺

2 mg/L kurşun, 2mg/L bakır ve 2 mg/L nikel içeren seyreltik çözeltiler 30, 45 ve 60 volt potansiyel uygulanan ED hücresinde 6 saatlik arıtıma tabi tutulmuştur. Proses sonucunda ortaya çıkan akım ve giderim verimi değerleri Şekil 6.30’da verilmiştir.



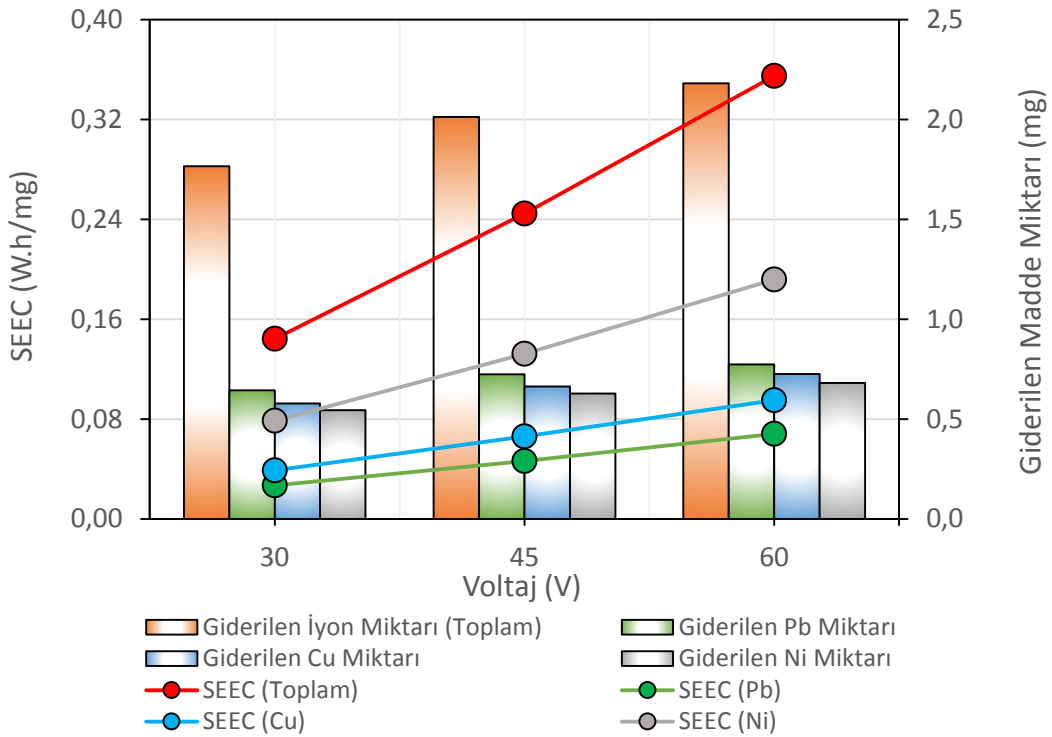
Şekil 6.30 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ + 2 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Her üç metal iyonu tipinin de her üç voltaj değerinde giderim verimleri sırasıyla Pb²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ şeklinde olduğu görülmektedir. 60 V uygulanan deneyler göz önüne alındığında kurşun, bakır ve nikel iyonlarının giderim verimleri sırasıyla % 77.43, % 72.56 ve % 68.16 olarak hesaplanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan ağır metal iyonlarının giderim verimleri arasındaki bu farkın ortaya çıkmasının nedeni iyonların hidrasyon enerjilerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Daha küçük iyon yarıçapına sahip iyonların daha güçlü hidrasyon bağları kurduğu ve bu hidrasyon kabuklarından daha zor ayrıldıkları bilinmektedir. Büyük iyon yarıçapına sahip iyonlar ise daha zayıf hidrasyon bağları kurdukları için hidrasyon kabuklarından daha kolay ayrılabilirler [138]. Bu nedenlerle iyonlar membran porlarından geçerken büyük iyon yarıçaplı olanlar daha kolay geçiş sağlarlar ve giderim verimleri daha fazla olur. Bir iyonun etrafındaki su molekülleri ile oluşturduğu hidrasyon bağının kuvvetini ise hidrasyon enerjisi belirler. Hidrasyon enerjisi yüksek olan iyon, hidrasyon kabuğundan daha zor ayrılır. Besleme çözeltisindeki iyonların hidrasyon enerjilerinin sıralaması Ni²⁺ > Cu²⁺ > Pb²⁺ ve hidrasyon enerjisi değerleri sırasıyla 2105 kJ/mol > 2100 kJ/mol > 1481 kJ/mol şeklindedir. Bu sıralama göz önüne alındığında giderim verimleri arasındaki fark anlaşılabilir. Aynı zamanda kurşun, bakır ve nikel iyonlarının sıvı ortam içerisinde uygulanan voltaja göre mobilite değerleri de farklıdır. İyonların mobilite değerleri Çizelge

5.1’de görülmektedir. Ağır metallerin mobilite değerleri büyüklüğü $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ şeklinde sıralanmaktadır ve mobilite değeri yüksek olan iyonunun sıvı içerisindeki hızı daha fazladır. Mobilite değeri de iyonların arıtım verimlerindeki farkı ortaya koymaktadır.

Akım verimi değerleri incelendiğinde uygulanan akımın iyonlar arasındaki aktarım sayıları $t_{Ni} = 0.5178$, $t_{Cu} = 0.2732$ ve $t_{Pb} = 0.2089$ şeklinde gerçekleşmiştir. Aktarım sayılarına göre iyonların giderilen mol miktarları da göz önüne alınarak Denklem (4.19) kullanılarak hesaplanan akım verimi değerleri akımı $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+}$ olacak şekilde çıkarmıştır. Yani eğer çözelti içerisinde her bir metal iyonundan aynı miktarda bulunursa bakırın verilen akımı en verimli kurşunun ise en verimsiz şekilde kullandığı görülmektedir.

Yapılan çalışmada voltajın SEEC ve giderilen madde miktarlarına olan etkisi Şekil 6.31’da verilmiştir.

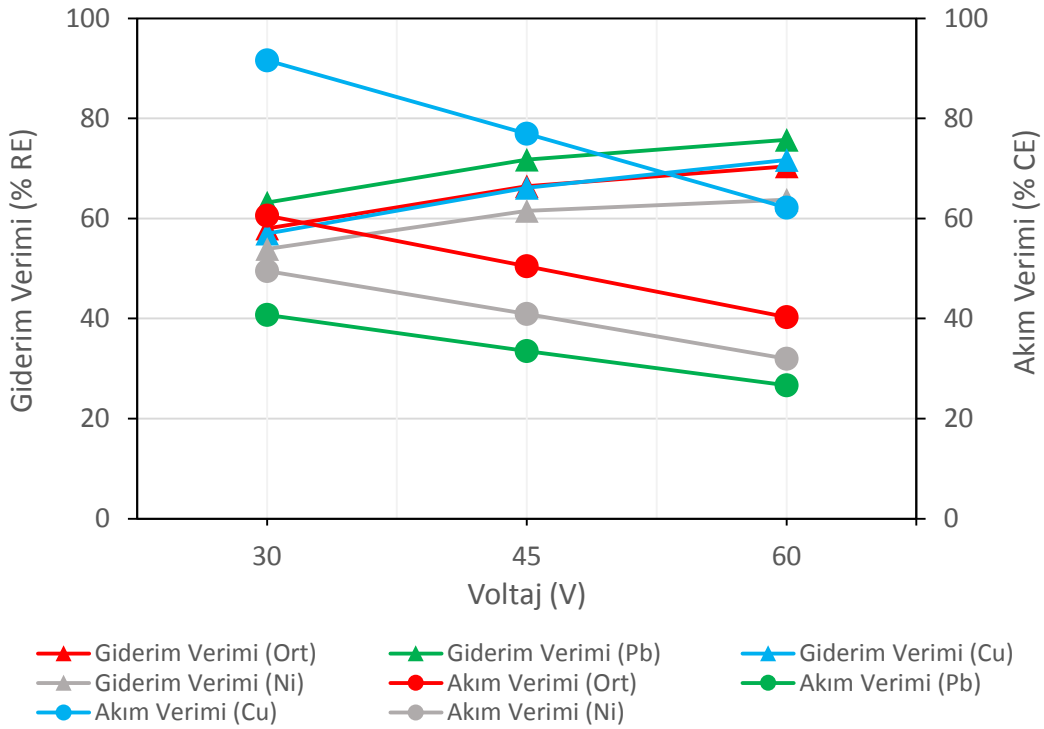


Şekil 6.31 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+} + 2 mg/L Cu^{2+} ; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: \approx 6*)

Şekil 6.31’de giderilen madde miktarları göz önüne alındığında kütlelerin her üç voltaj değeri içinde en fazla madde kütlelerinin kurşunda en az ise nikelde olacak şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Yine aynı şekilde iyonların giderilen madde miktarı başına harcanan elektriksel

enerji tüketimlerinde kurşunun daha az enerjiyle nikelin ise çok daha fazla enerjiyle kütle giderimine maruz kaldığını göstermektedir. Bu durumun ilk nedeni iyonların toplam akımdan kullandıkları yüzdeler arasındaki fark ikinci nedeni ise giderilen madde miktarlarında ortaya çıkan farktır.

Üç tip kirletici içeren seyreltik çözeltiler ile yapılan diğer bir çalışmada ise bakır ve kurşun derişimleri 2 mg/L tutulurken nikel derişimi 5 mg/L değerine yükseltilmiştir ve 30, 45 ve 60 V değerlerinde deneyler yapılmıştır. Şekil 6.32 farklı voltaj değerleri için iyonların giderim verimleri ve akım verimindeki değişimleri göstermektedir.

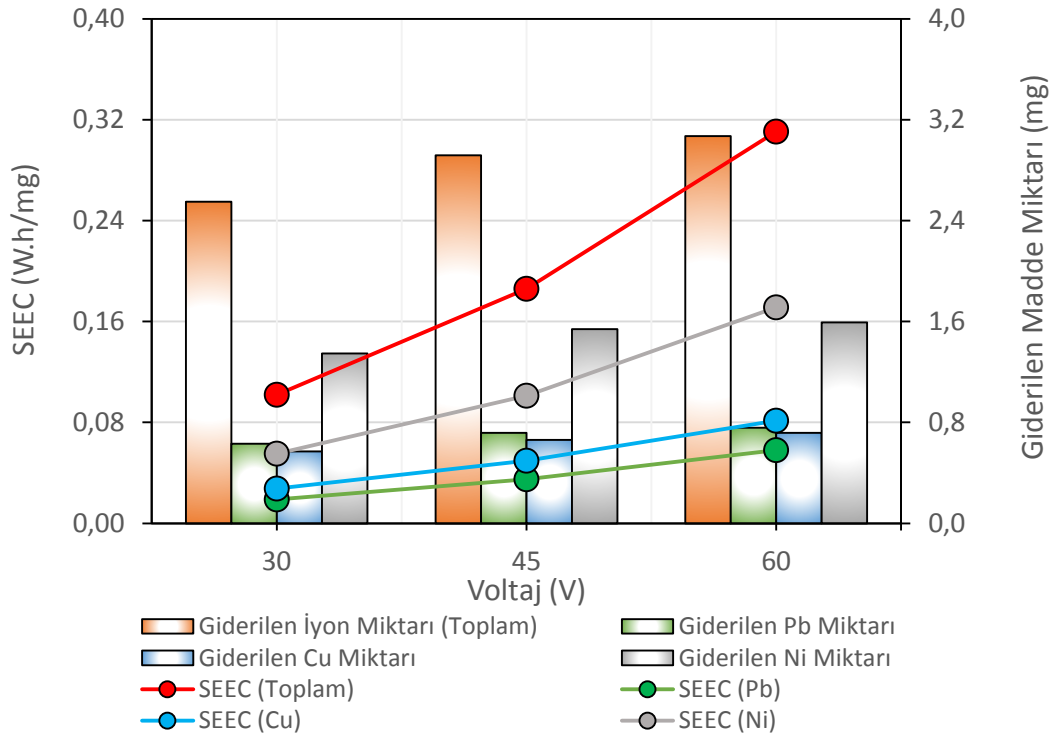


Şekil 6.32 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 5 mg/L Ni²⁺ + 2 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Seyreltik çözeltideki nikel derişimini artırmak sisteme uygulanan akımın iyonlar tarafından taşınan bölümlerinde farklılığa neden olmuştur. Sırasıyla nikel, kurşun ve bakır iyonlarının aktarım sayıları 0.7286, 0.1176 ve 0.1538 değerlerinde hesaplanmıştır. Çözelti içerisindeki nikel iyonlarındaki artış akımın nikel iyonları tarafından daha fazla taşınmasına ve elektrik taşınımını daha fazla nikel iyonları gerçekleştirirken, bakır ve kurşun iyonlarının daha az elektrik harcayarak çözeltiden orantısal olarak daha fazla giderilmesini sağlamıştır. Fakat kurşunun moleköl ağırlığının diğer iki iyona oranla daha fazla olması sebebiyle akım verimi

verisinde daha düşük çıkmasına neden olmuştur. Bakır iyonu ise taşınım sayısının çok düşük olması nedeniyle akım verimi cinsinden diğer iki iyonla akımı daha verimli kullanmıştır.

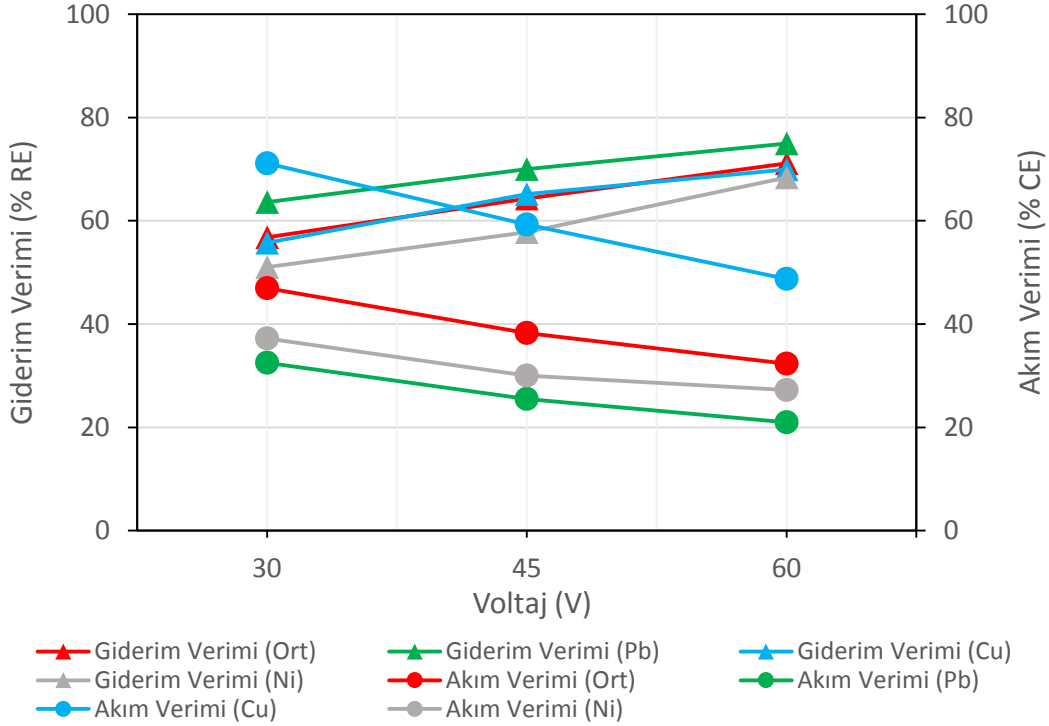
Şekil 6.33 nikel iyonlarındaki artış ile sistemde hesaplanan giderilen madde miktarları ve özgül elektriksel enerji tüketimlerinin voltaj ile değişimlerini göstermektedir.



Şekil 6.33 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 5 mg/L Ni²⁺ + 2 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

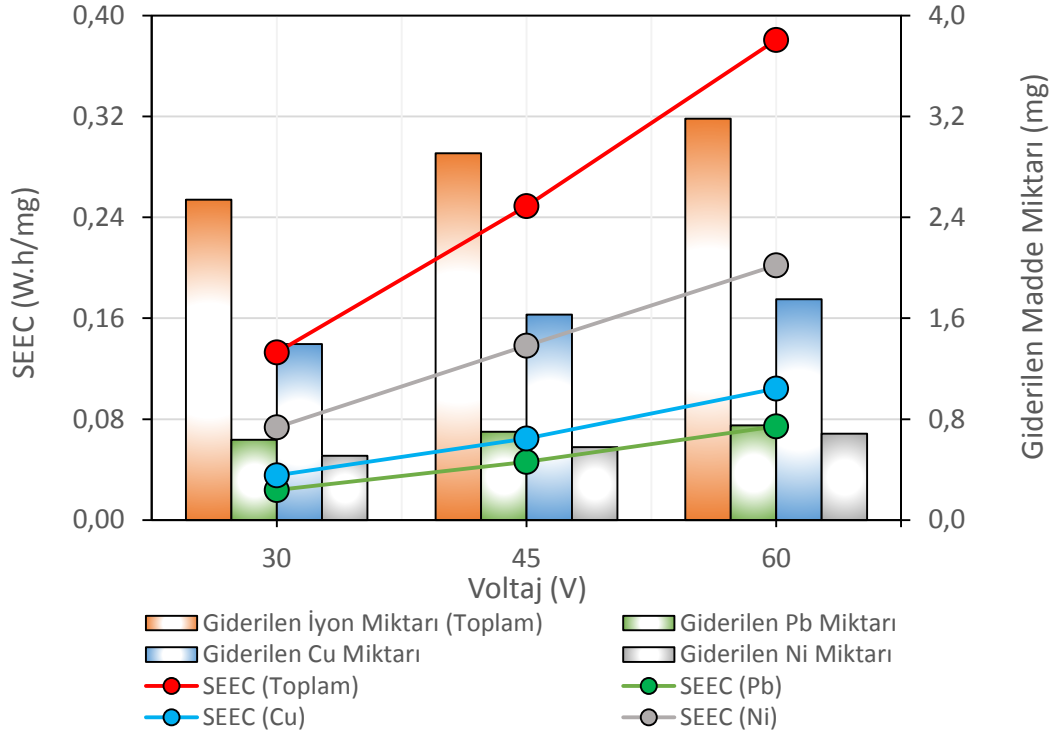
Seyreltik çözeltideki nikel iyonlarının artışı nikelin giderilen madde miktarını da artırmıştır. Buna bağlı olarak çözeltideki diğer iyonlar olan kurşun ve bakırın giderilen miktarlarında ise bir miktar düşüş meydana gelmiştir. SEEC değerleri ise aktarım oranları ve giderilen madde miktarlarındaki değişim sebebiyle bakır ve kurşun iyonlarında düşüş gösterirken nikel iyonunda artışa neden olmuştur.

Yapılan diğerk bir çalışmada ise kurşun ve nikel derişimleri 2 mg/L değerinde tutulurken bakır derişimi 5 mg/L değerine yukseltilerek ED sisteminde giderim verimlerinin, giderilen madde miktarlarının, elektrik tüketimeinin ve akım verimlerinin nasıl etkilendiği gözlemlenmiştir. Bahsi geçen değerlerdeki değişim Şekil 6.34 ve 6.35’de görölmektedir.



Şekil 6.34 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ + 5 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik öz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

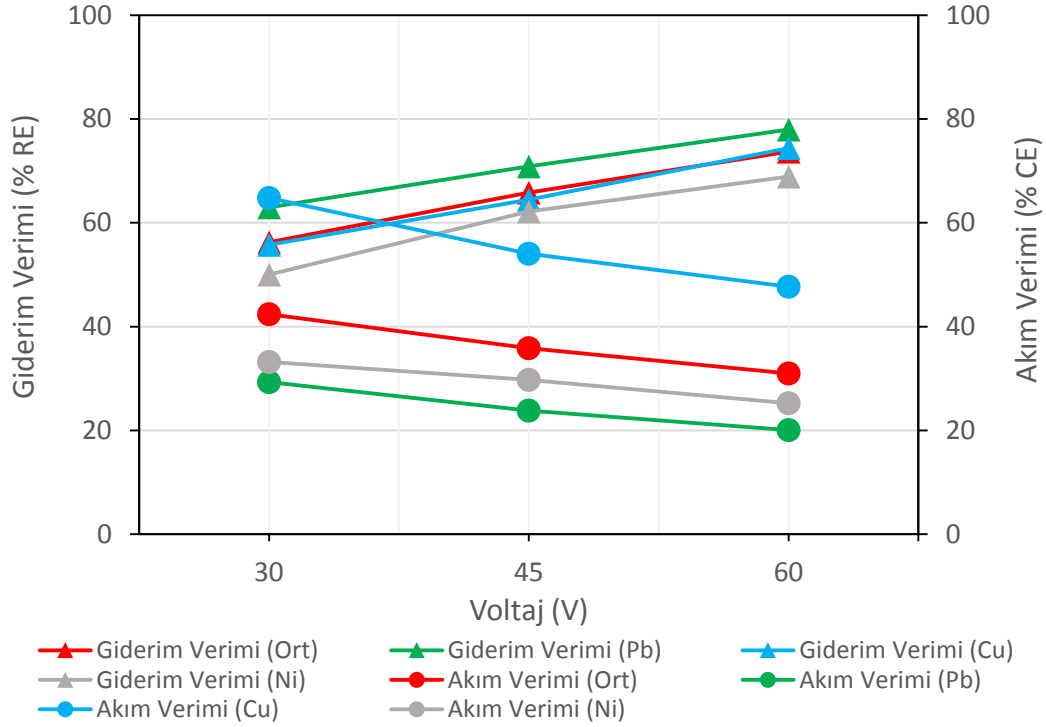
Besleme çözeltisindeki bakır miktarındaki artış iyonların aktarım sayılarını da etkilemiş ve aktarım sayıları $t_{Ni} = 0.3673$, $t_{Cu} = 0.1482$ ve $t_{Pb} = 0.4845$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu aktarım sayıları iyonların taşıdığı akım miktarı kurşun, bakır ve nikel metalleri için sırasıyla 30 V gerilim değerinde 0.2761, 0.085 ve 0.2097 mA, 45 V gerilim değerinde 0.3876, 0.1186 ve 0.2938 mA son olarak 60 V gerilim değeri için ise 0.5039, 0.1541 ve 0.3820 değerlerinde hesaplanmıştır. Bu akım değerlerine göre akım verimleri hesaplandığında kurşun ve nikel iyonlarının akım verimleri birbirine yaklaşırken, dūřuk akım kullanması nedeniyle bakır iyonunun daha yūksel akım verimi değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.35 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 2 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ + 5 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Akım verimi değerlerinden farklı olarak özgül elektriksel enerji tüketimi verilerinde bakır iyonu ile nikel iyonu yer değiştirmiş ve giderilen madde miktarı başına en fazla elektrik enerjisi tüketen iyon nikel olarak ortaya çıkmıştır. Yine voltajın her ne kadar giderilen madde miktarları üzerinde artış etkisi olsa da, giderilen madde miktarı başına tüketilen elektrik enerjisi miktarını artırdığı görülmüştür.

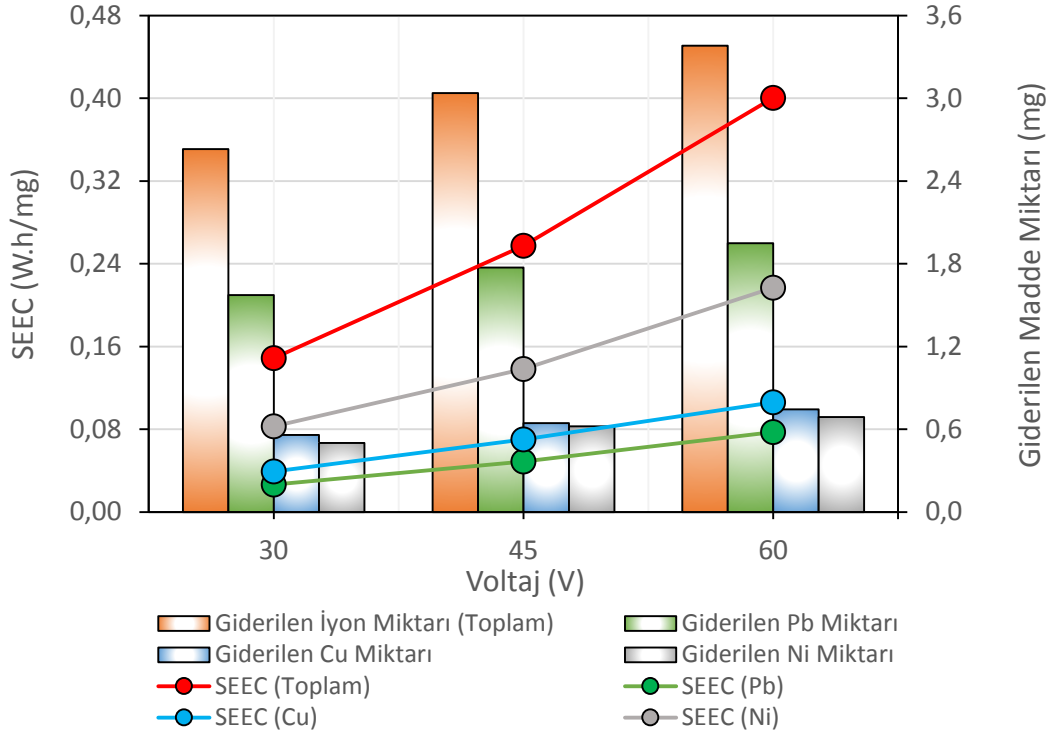
Üç tip metal iyonu içeren besleme çözeltileri ile yapılan son çalışmada ise kurşun iyonunun derişimi 5 mg/L değerine yükseltilirken bakır ve nikel iyonlarının derişimi 2 mg/L değerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda giderim ve akım verimlerindeki değişim Şekil 6.36'da görülmektedir.



Şekil 6.36 Voltajın giderim verimi ve akım verimi üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 5 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ + 2 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Kurşun metalinin besleme çözeltilisindeki miktarındaki artış aktarım sayıları $t_{Ni} = 0.3943$, $t_{Cu} = 0.3977$ ve $t_{Pb} = 0.2080$ olacak şekilde değiştirmiştir. İyonların aktarım sayılarına bağlı olarak hesaplanan akım verimleri değerlerinde kurşun iyonunun hem yüksek giderim verimi, hem mol miktarı, hem de bakır ve nikel iyonlarına oranla daha düşük olan aktarım oranı verileri göz önüne alındığında akımı en verimsiz kullanan iyon olduğu gözlemlenmektedir. Buna karşılık yine aynı veriler göz önüne alındığında bakır iyonunun akımı en verimli şekilde kullandığı Şekil 6.36 üzerinde görölmektedir.

Şekil 6.37 kurşun iyonunun derişimindeki artışın giderilen madde miktarları ve özgül elektriksel enerji tüketimi değişimlerini göstermektedir.



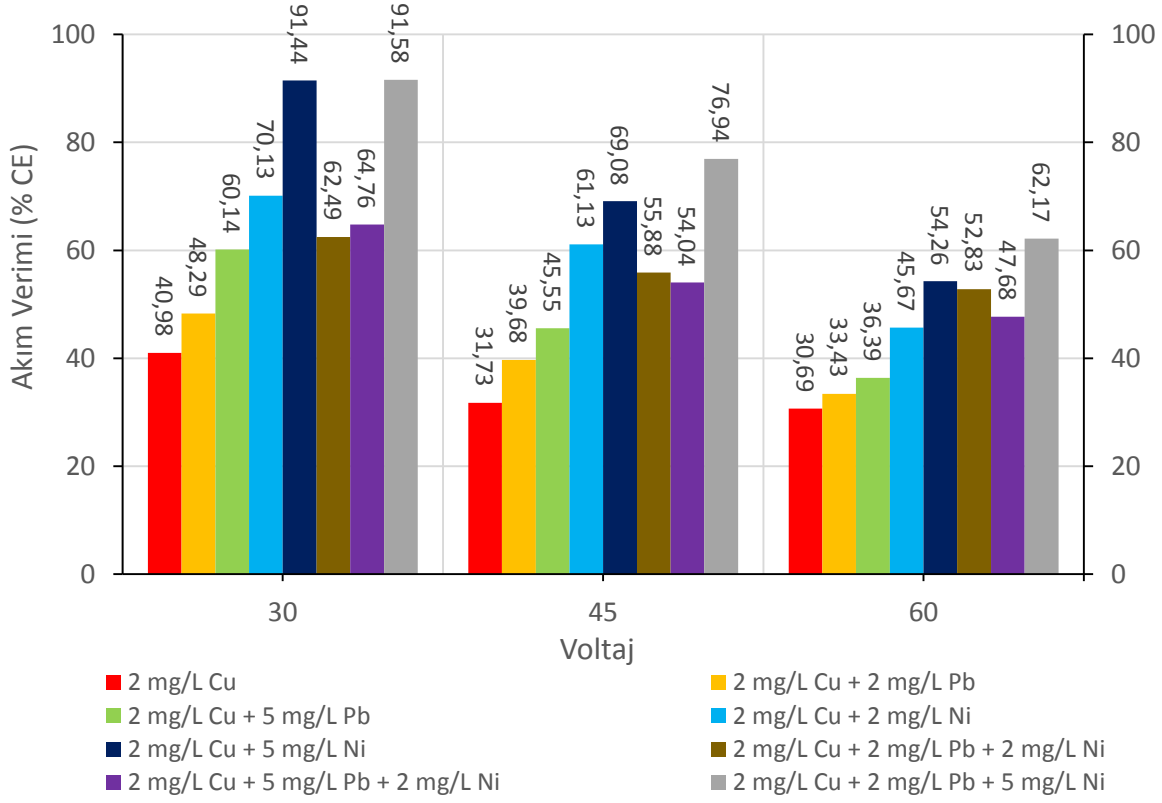
Şekil 6.37 Voltajın giderilen madde miktarı ve SEEC üzerine etkisi (*Başlangıç derişimi: 5 mg/L Pb²⁺ + 2 mg/L Ni²⁺ + 2 mg/L Cu²⁺; Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Kurşun iyonunun derişimindeki artış giderilen madde miktarında da artışa neden olmuş ve toplam giderilen madde miktarı değerinin yaklaşık 3/5'ini kurşun ağır metali oluşturmuştur. Nikel iyonu ise toplamda en az giderilen iyon olarak kalmıştır. SEEC değerleri incelendiğinde ise kurşunun besleme çözeltilisinden uzaklaştırılan miktarı ve kullandığı akım miktarı göz önüne alındığında, tüketilen elektrik enerjisi başına en çok madde giderimine uğradığı görülmektedir. Bu duruma ters olarak nikel iyonu ise toplam SEEC değerinin yaklaşık yarısını oluşturarak, giderilen madde başına en çok enerji tüketen iyon olmuştur.

6.4 TEK TİP, İKİ TİP VE ÜÇ TİP METAL İÇEREN BESLEME ÇÖZELTİLERİNİN KARŞILAŞTIRMALARI

Besleme çözeltilisinin içeriğinin bir, iki veya üç farklı tipte ağır metal içermesi durumunda her bir iyon tipinin teker teker veya toplam iyon miktarının bütünleşik şekilde voltaj veya derişim farkı nedeniyle akım verimi, giderim verimi, özgül elektriksel enerji tüketimi, giderilen madde miktarı ve aktarım sayılarına göre karşılaştırılması yapılmıştır.

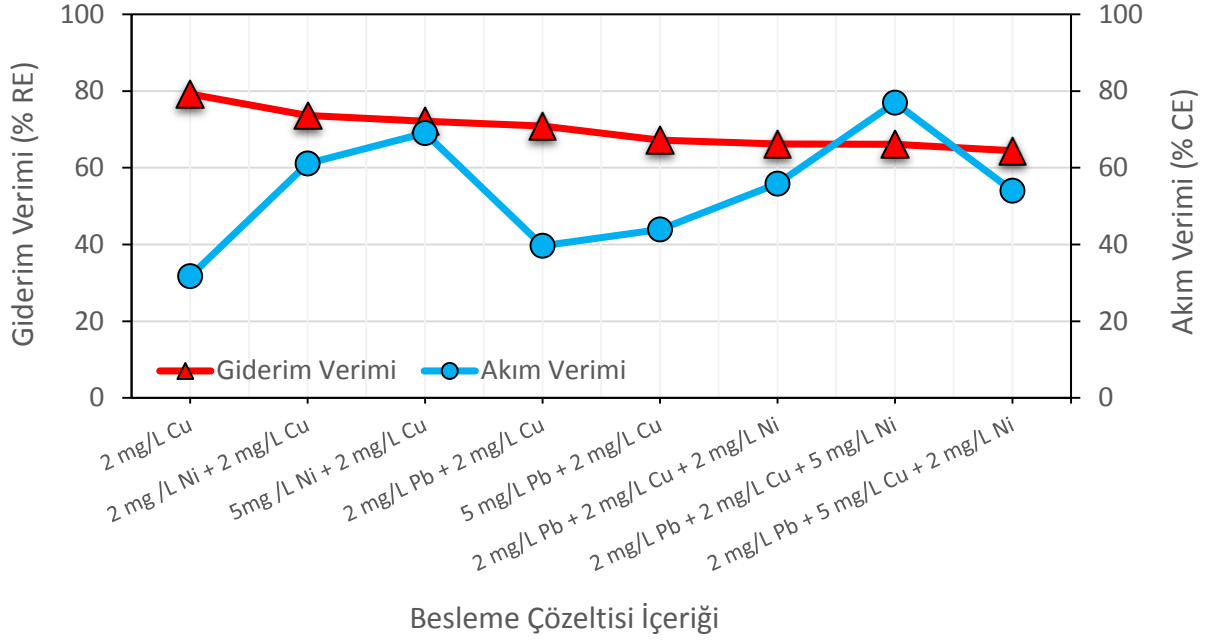
Bakır iyonunun farklı voltaj ve besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla bir arada bulunması durumunda elektrodializ hücresinden geçen akımı ne kadar verimli kullandığı Şekil 6.38’de verilmiştir.



Şekil 6.38 Bakır metalinin farklı derişimlerinde, farklı voltajlarda ve farklı metal iyonu tipleriyle akım veriminin değışimi (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6*)

Şekil 6.38 incelendiğinde her bakır derişimi ve farklı iyonlarla yan yana gelme durumu içinde voltajdaki artış akım veriminde düşüşe neden olmuştur. Böyle bir durumun ortaya çıkmasının nedeni artan voltaj değeri ile sistemden geçen akım değerin artması fakat bu artışa karşılık verebilecek bir giderilen madde miktarı artışının olmamasıdır. Bu iki değer akım veriminde düşüş eğilimi yaratmıştır. Yine aynı şekilde besleme çözeltisinde bakır iyonuna ilave olarak nikel iyonunun bulunması bakır iyonunun aktarım sayısını düşürdüğü için bakır iyonlarının sistemden geçen toplam akım miktarından az bir bölümünü taşımasına neden olmuş ve bakır iyonlarının akımı daha verimli taşımasına neden olmuştur. Besleme çözeltisi içeriğindeki iyon tipi ve derişiminin artması veya düşmesi bakır iyonunun taşıdığı akım miktarında değişime neden olmaktadır ve bu değişim akım verimini pozitif veya negatif etkilemektedir.

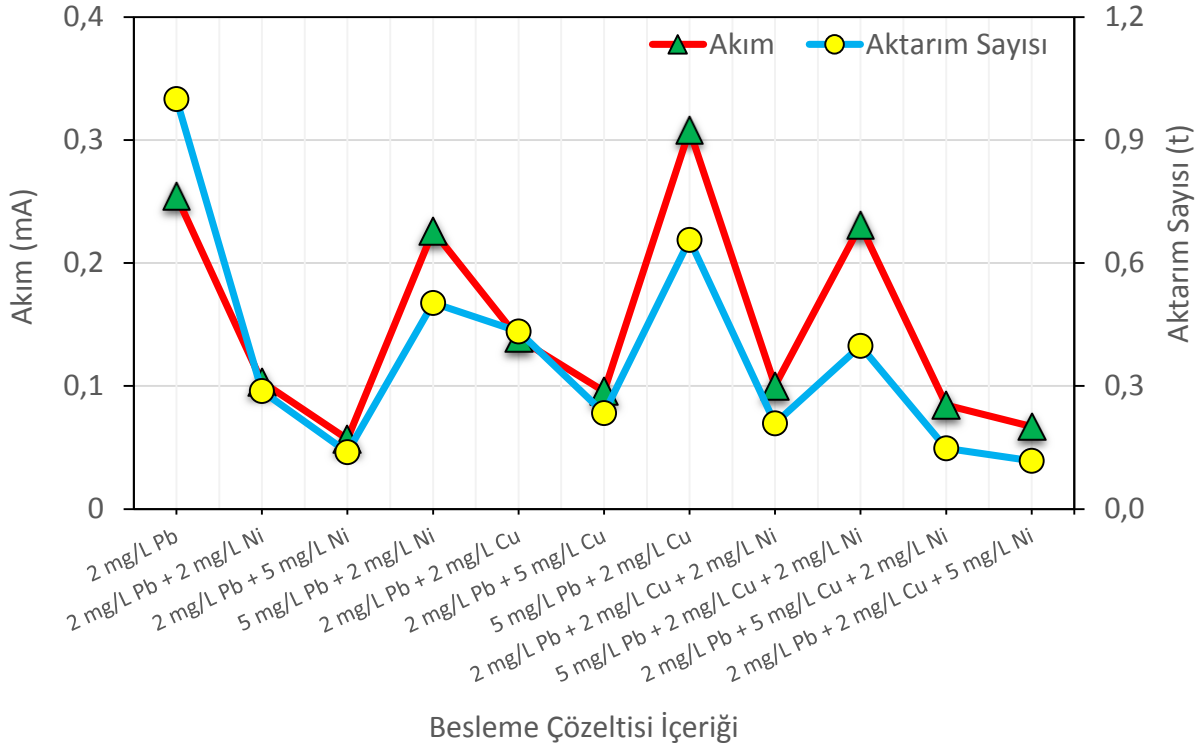
Bakır metalinin seyreltik çözeltilde tek başına, ikili halde nikel veya kurşunla, üçlü halde nikel ve kurşunla farklı derişimlerde bulunması durumunda bakırın giderim verimi ve akım verimindeki değişimler 45 V gerilim uygulanması durumu için Şekil 6.39 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.39 Bakır iyonunun farklı iyon tipleri ve derişimleriyle akım ve giderim verimlerinin değişimi (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 45 V*)

Bakır metalinin en verimli şekilde besleme çözeltilinde tek başına bulunması halinde giderildiği görölmektedir. Artan iyon tipi ve derişimi bakır iyonlarının sistemden uzaklaştırılmasın da azalma meydana getirmektedir. Giderim verimindeki düşüş artan iyon miktarı ile sisteme binen yükün artması ve verimleri düşürmesidir. Ayrıca iyon derişimindeki artış derişim polarizasyonu sorununu da beraberinde getirmektedir. Aynı verim oranının yakalanması için elektrodializ işleminin süresinin artırılması ve sistemin çalışma verimini düşüren derişim polarizasyonu, membran tıkanması gibi sorunların üstesinden gelinmelidir. Akım verimi değerleri incelendiğinde ise bakır iyonunun akımı en verimsiz tek başına iken kullandığı görölmektedir. Ayrıca ortama nikel iyonunun girmesi ve nikel derişimininde artması bakır iyonu üzerinden geçen akım miktarını düşürerek akım verimini yükseltmektedir. Dahası akım verimi çözeltilde hem yüksek nikel derişimi hem de kurşun iyonu bulunması halinde en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu durumun nedeni artan iyon miktarı ve tipinin toplam akımdan bakır iyonu üzerine düşen miktarı iyice düşürmesi ve bakırın daha verimli taşınmasına yardım etmesidir.

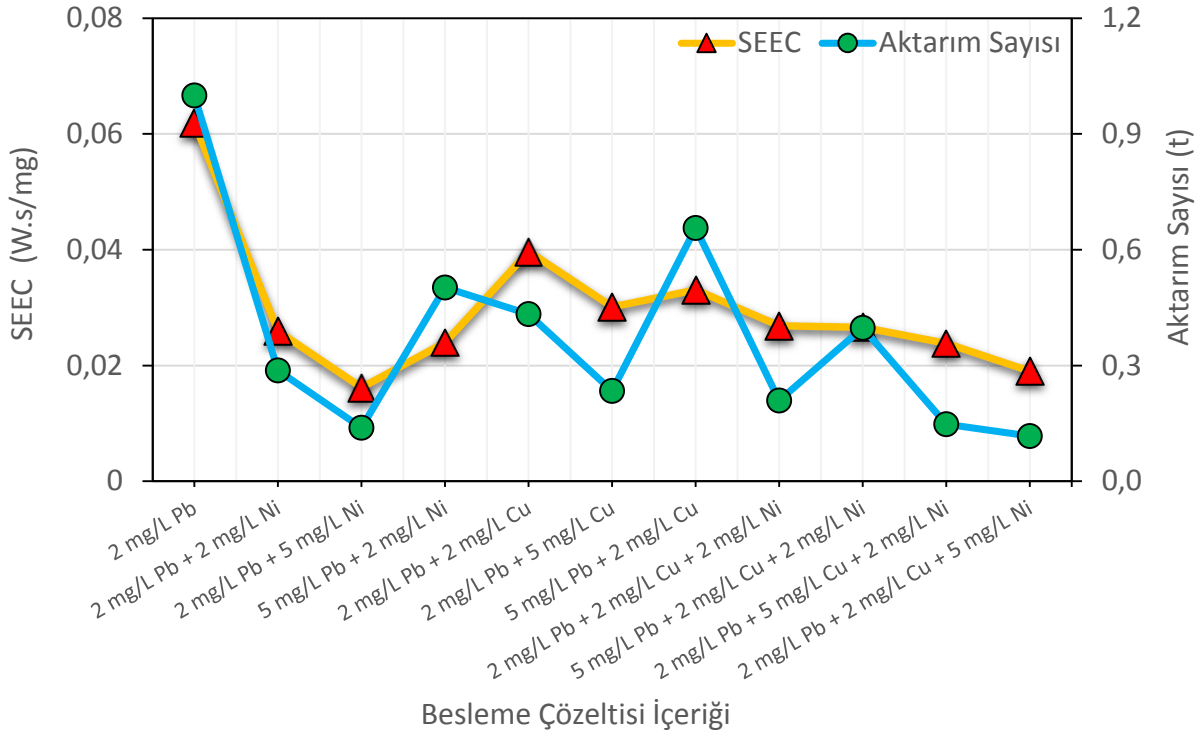
Kurşun iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla farklı derişimlerde bir arada bulunması durumunda toplam akımdan taşıdığı akım oranı olan aktarım sayısı ve taşıdığı akım miktarı Şekil 6.40’da verilmiştir.



Şekil 6.40 Kurşun iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla ve derişimlerde aktarım sayısındaki değişimi (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 45 V*)

Şekil 6.40’dean da görülebildiği üzere kurşun iyonu çözelti içerisinde tek başına iken akımın tamamını taşımış ve aktarım sayısı 1 olarak çıkmıştır. En düşük akım taşıma oranlarına ise çözelti içerisinde 5 mg/L nikel iyonu bulunması durumunda rastlanmıştır. Nikel iyonları hem derişim hem de iyonik mobilite değerleri nedeniyle toplam akımdan yüksek oranda taşımış ve kurşun iyonunun aktarım sayısını düşürmüştür. Yine besleme çözeltisi içerisindeki kurşun iyonlarının derişiminin artması kurşunun aktarım sayısını artırmaktadır. Artan toplam iyon derişimi sistemden geçen akım miktarını da artırdığı için kurşun iyonlarının taşıdığı akım miktarını da artırmaktadır.

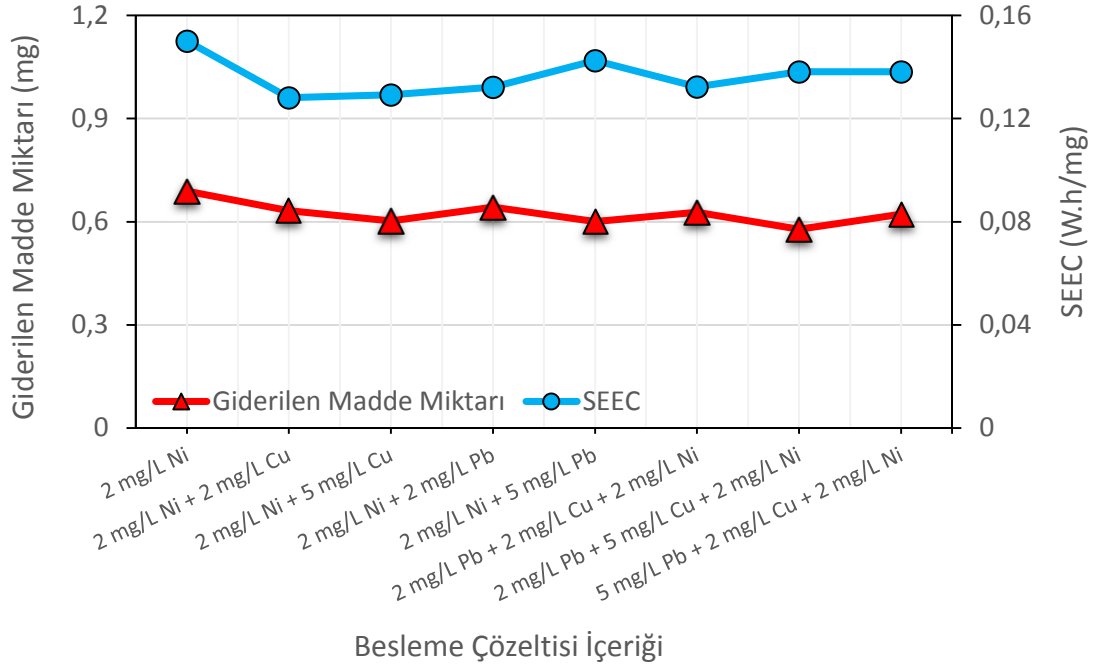
Şekil 6.41 kurşun iyonunun aktarım sayısı ve giderilen madde miktarı başına harcadığı elektriksel enerji tüketimi olan SEEC değerlerini göstermektedir.



Şekil 6.41 Kurşun iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla ve derişimlerde aktarım sayısı ve SEEC değışimi (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 45 V*)

Şekil 6.40'da özgül elektriksel enerji tüketimlerinin iyon aktarım sayıları ile nerdeyse paralellik gösterdiği görülmektedir. Bakır iyonu ile nikel iyonunun kurşun iyonu yanında bulunması durumunda bakırın nikelden daha az oranda akım geçirmesi nedeniyle kurşunun aktarım oranı artmaktadır. Artan metal tipi ve derişimi SEEC değeriinde düşüşe neden olmuştur.

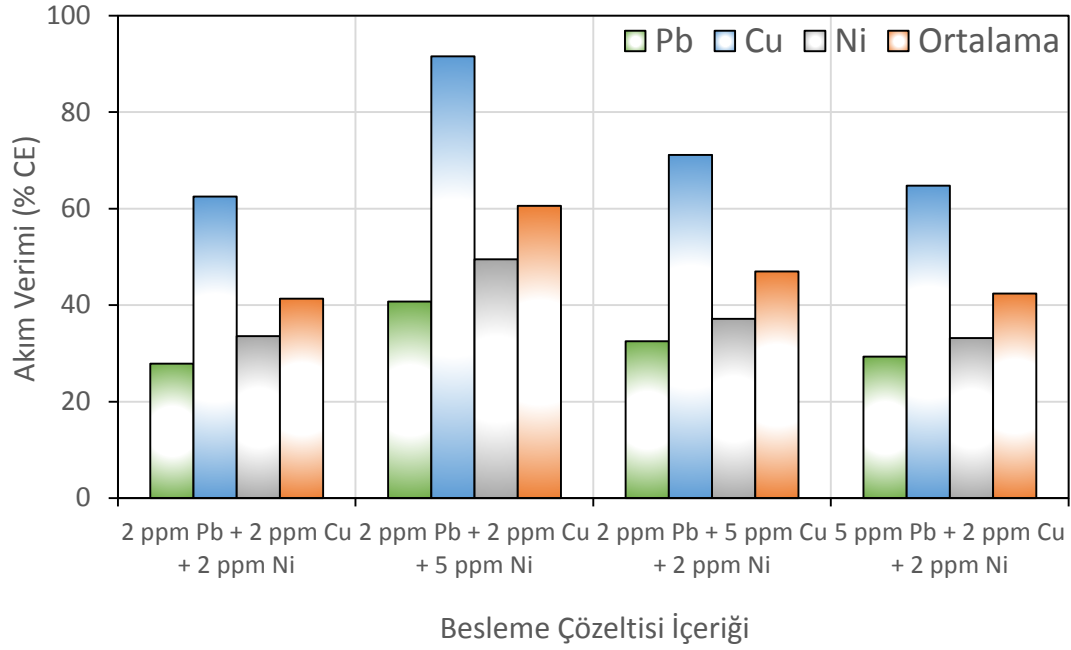
Nikel metalinin besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla farklı derişimlerde bir arada bulunması durumunda akım verimi ve giderilen madde miktarları arasındaki ilişki Şekil 6.42'de verilmiştir.



Şekil 6.42 Nikel iyonunun besleme çözeltisi içerisinde farklı iyonlarla ve derişimlerde giderilen madde miktarı ve SEEC değerleri (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 45 V*)

Şekil 6.42 giderilen nikel miktarının besleme çözeltisinde nikel iyonlarının tek başına olması durumunda gerçekleştiğini, eğer çözelti içerisinde başka bir tip iyon girişi olduğunda nikelin giderilen miktarının düştüğünü göstermektedir. Artan kirletici tipi ve derişimi ise kurşun iyonlarının besleme çözeltisinden katolit bölmesine geçişini azaltmaktadır. Giderilen madde başına harcanan elektrik enerjisi miktarında ise nikel iyonunun çözeltide tek başına olması durumunda en fazla bakır iyonu ile birlikte aynı derişimde olması durumunda ise en düşük olduğunu göstermektedir. Çözelti içerisinde kurşunun girişi nikelin SEEC değerini artırmış hatta kurşun derişiminin 5 mg/L değerine çıkması SEEC değerini daha yükseğe taşımıştır. Bu duruma ters olarak çözelti içerisinde bakır eklenmesi nikelin SEEC değerinde düşüşe neden olarak daha az enerji harcamasına neden olmuştur.

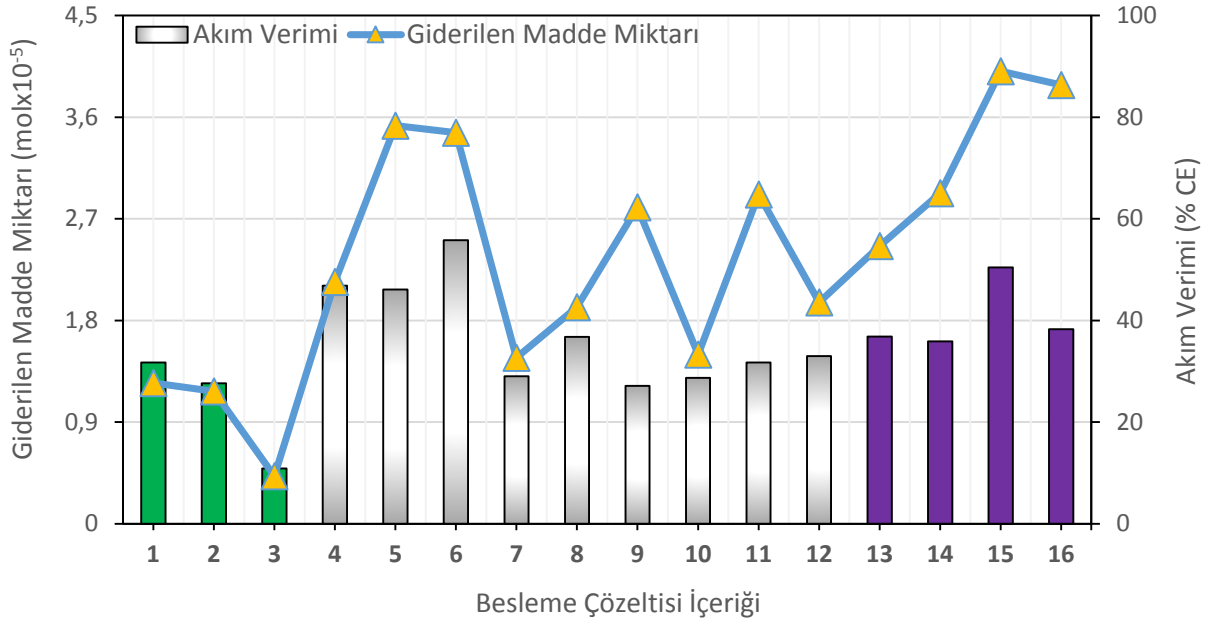
Diğer bir karşılaştırma ise besleme çözeltisi içeriğinin üç farklı metal iyonu içermesi durumunda elektrodializ modülüne 30 V gerilim uygulanması durumunda her bir iyonun akım verimlerinde ne gibi değişikler olduğudur. Şekil 6.43 bu durumu göstermektedir.



Şekil 6.43 Besleme çözeltisinin üç farklı metal tipini farklı derişimlerde içermesi durumunda akım verimindeki değişim (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 30 V*)

Bütün farklı metal iyonu değişimlerinde de verilen akımı en verimli kullanan iyon bakır çıkmıştır. Bu durum bakırın aktarım sayısının diğer iki iyondan düşük olmasına rağmen giderilen madde miktarının diğer iyonlara göre iyi olması ve akımı daha verimli kullanmasıdır. Çözelti içerisindeki nikel iyonlarının derişimini artırmak bütün iyonların akım verimini en yüksek seviyeye çıkarmıştır. Nikel iyonlarının çözeltideki derişimlerini artırmak sistemdeki iyon miktarını artırmış, buna bağlı olarak sistemden geçen akım miktarı artmıştır. Artan akım miktarı ise her bir iyon tipinin aktarım sayısını $t_{Ni} = 0.7286$, $t_{Cu} = 0.1538$ ve $t_{Pb} = 0.1176$ haline getirmiştir. Aktarım sayılarındaki bu değişim bütün iyonların akım verimlerinin artışına neden olmuştur. Toplam kirletici derişiminin artışı her bir iyonun ve ortalama akım veriminin artışına neden olmuştur. Çözelti içerisindeki kurşun iyonlarının derişiminin artışı ise hem ortalama akım verimlerinde hem de her bir iyonun teker teker akım verimlerinde düşüşe neden olmuştur. 5 mg/L kurşun, 2 mg/L nikel ve 2 mg/L bakır içeren besleme çözeltisi için hesaplanan iyon aktarım oranları $t_{Ni} = 0.3943$, $t_{Cu} = 0.2080$ ve $t_{Pb} = 0.3977$ bulunmuştur. Bu iyon aktarım sayıları her üç metal iyonunun da akım verimini düşürmüştür.

Şekil 6.44 besleme çözeltisinde farklı metal iyonu tipleri, farklı derişimler ve farklı tiplerdeki iyonların bir arada bulunması durumunda elektrodializ sürecinde ortaya çıkan ortalama akım verimi ve mol cinsinden giderilen madde miktarlarını göstermektedir.



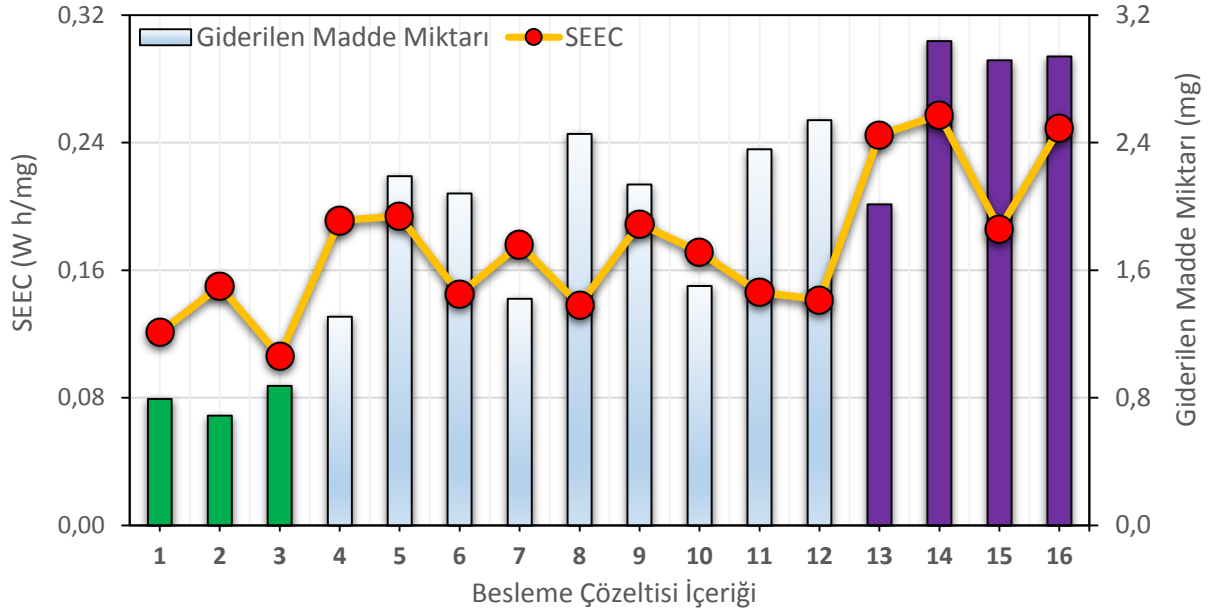
1	2 mg/L Cu ²⁺	9	2 mg/L Pb ²⁺ + 5 mg/L Ni ²⁺
2	2 mg/L Ni ²⁺	10	2 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺
3	2 mg/L Pb ²⁺	11	5 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺
4	2 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	12	2 mg/L Cu ²⁺ + 5 mg/L Pb ²⁺
5	5 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	13	2 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺
6	2 mg/L Cu ²⁺ + 5 mg/L Ni ²⁺	14	2 mg/L Cu ²⁺ + 5 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺
7	2 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	15	2 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺ + 5 mg/L Ni ²⁺
8	5 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺	16	5 mg/L Cu ²⁺ + 2 mg/L Pb ²⁺ + 2 mg/L Ni ²⁺

Şekil 6.44 Besleme çözeltisinde farklı derişimler ve farklı tiplerdeki iyonların tek başlarına veya bir arada bulunması durumunda elektrodializ sürecinde ortaya çıkan ortalama akım verimi ve mol cinsinden giderilen madde miktarlarının değişimi (*Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 45 V*)

Besleme çözeltisindeki metal tipine ve derişimine göre çözeltide tek tip iyon bulunması durumunda uygulanan akımı en verimli şekilde bakır iyonu kullanılmaktadır. Bu durumun nedeni bakırın nikelde mg cinsinde daha fazla giderilmesi ve kurşundan mg cinsinden daha az giderilmesine karşı kurşunun molekül ağırlığına oranla molekül ağırlığının çok daha düşük olmasıdır. Çözelti içerisindeki metal miktarı arttıkça giderilen madde miktarı da genel olarak artış eğilimi göstermektedir. Fakat kurşun metalinin ortamda bulunması kurşun bulunan tüm çözeltilerin giderilen mol miktarında düşüşe neden olmaktadır. Bu durumun nedeni kurşun iyonunun molekül ağırlığının diğer iki iyonla göre daha yüksek olmasıdır. Ayrıca özellikle bakır ve nikel iyonlarının çözeltide bulunması ve derişiminin de artması en iyi madde giderimlerinin ölçülmesini sağlamıştır. Şekil 6.44'de besleme çözeltisi içerisinde sadece tek tip metal iyonu bulunması durumunda akım verimleri değerleri giderilen madde miktarları ile orantılı olduğu görülmektedir. Fakat çözelti içerisinde bakır ve nikel iyonlarının bulunması ve ayrıca derişimlerinin de yüksek olması akım

verimlerini, içerisinde kurşun bulunan çözeltilere göre artırmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar arasında en yüksek akım verimine 2 mg/L bakır ve 5 mg/L nikel iyonu bulunması durumunda elde edilmiştir. Bu durumun birinci nedeni bakır ve nikel iyonlarının giderilen mol miktarlarının yüksek olması ikinci nedeni ise bu derişimlerde bakır ve nikel iyonlarının elektrodializ sisteminden geçen akımı en uygun şekilde paylaşmalarıdır. Nikel metalinin çözeltide bulunması ve hatta derişiminin de yüksek olması, nikelin sistemden geçen toplam akımdan büyük bir bölümünü taşıması ve böylece akım verimini artırmasıdır. Giderilen madde miktarı cinsinden ise en yüksek değerin besleme çözeltisinde 2 mg/L kurşun, 2 mg/L nikel ve 5 mg/L bakır iyonu bulunması durumunda saptanmıştır. Diğer üç tip metal iyonu içeren çözeltilerden farklı olarak bakır iyonunun çözeltideki derişiminin artışı, bakırın hem giderilen mg cinsinden değeri hem de moleköl ağırlığına bağılı olarak giderilen mol miktarında fark yaratmasından dolayıdır. Giderilen madde miktarı ve akım verimi verileri göz önüne alındığında hem akımı daha verimli kullanan hem de giderilen madde miktarı yüksek olan 2 mg/L Cu^{2+} + 5 mg/L Ni^{2+} derişimine sahip besleme çözeltisi en uygun artışa uğrayan çözelti çıkmaktadır. Bu iyon derişimlerine sahip besleme çözeltisinin diğer çözeltilerden daha iyi performans göstermesinin nedeni hem mol cinsinden giderilen madde miktarları bakımından yüksek giderim değerlerine sahip olmaları, hem de iyon aktarım sayılarına göre sisteme uygulanan akımı en uygun biçimde taşıyarak akım verimlerini yüksek tutmaları olarak açıklanabilir.

Besleme çözeltisinde farklı metal iyonu tipleri, farklı derişimler ve farklı tiplerdeki iyonların bir arada bulunması durumunda elektrodializ sürecinde hesaplanan toplam giderilen madde miktarları ve toplam tüketilen özgül elektriksel enerji değerleri Şekil 6.45'de verilmiştir.



1	2 mg/L Cu^{2+}	9	2 mg/L Pb^{2+} + 5 mg/L Ni^{2+}
2	2 mg/L Ni^{2+}	10	2 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+}
3	2 mg/L Pb^{2+}	11	5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+}
4	2 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}	12	2 mg/L Cu^{2+} + 5 mg/L Pb^{2+}
5	5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}	13	2 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}
6	2 mg/L Cu^{2+} + 5 mg/L Ni^{2+}	14	2 mg/L Cu^{2+} + 5 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}
7	2 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}	15	2 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} + 5 mg/L Ni^{2+}
8	5 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}	16	5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+}

Şekil 6.45 Besleme çözeltisinde farklı derişimler ve farklı tiplerdeki iyonların tek başlarına veya bir arada bulunması durumunda elektrodializ sürecinde ortaya çıkan SEEC ve giderilen madde miktarlarının değişimi (Debi: 200 mL/dk; Derişik çöz: 0.05 M NaCl; pH: ≈ 6; Voltaj: 45 V)

Tek tip iyon içeren besleme çözeltilerinde miligram cinsinden en fazla giderime uğrayan metal tipi kurşundur. Kurşun iyonu iyonik mobilite, hidrasyon enerjisi ve hidratlı yarıçap değerleri göz önüne alındığında en yüksek giderim değerine ulaşan iyon olmuştur. Giderilen madde miktarları incelendiğinde çözelti içerisine giren madde miktarı arttıkça giderilen madde miktarı da bu duruma paralellik göstererek artış göstermiştir. Besleme çözeltisi içerisinde iki tip metal bulunması durumları arasında bir karşılaştırma yapılırsa, tek tip metal iyonları için geçerli olan $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ giderim miktarı durumu ikili sistemleri de etkilemiş ve 2 mg/L Cu^{2+} ve 2 mg/L $Pb^{2+} > 2 mg/L Pb^{2+} + 2 mg/L Ni^{2+} > 2 mg/L Ni^{2+} + 2 mg/L Cu^{2+}$ sıralaması elde edilmiştir. Besleme çözeltisindeki iyon tipine ve derişimine göre iyonların giderilen madde miktarına karşılık gelen elektriksel enerji tüketimi değerlerinin genel eğilimi iyon derişiminin artışıyla birlikte artış gösterme durumundadır. Tek tip iyon içeren besleme çözeltilerinde en düşük SEEC değeri kurşun iyonunda elde edilmiştir. Bu durumun nedeni kurşun iyonunun

giderilen miktarının diğere iyonlara göre daha yüksek olmasıdır. Nikel iyonlarının giderilen madde miktarlarının diğere iyonlara göre düşük olması, nikel içeren ikili ve üçlü besleme çözeltilerinde de SEEC değerlerinin yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Giderilen madde miktarı ve SEEC değerlerine göz önüne alındığında en uygun elektrodializ süreci giderilen madde miktarının yüksek ve SEEC değerinin göreceli olarak düşük olduğu 5 mg/L Cu^{2+} + 2 mg/L Pb^{2+} içeriğine sahip olan besleme çözeltilisidir. Bakır ve kurşun iyonlarının giderilen kütlelerinin yüksek olması ve ayrıca iyonların sistemden geçen akımı oranları olan aktarım sayılarının dengeli dağılımı böyle bir sonucun çıkmasını sağlamıştır.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Membran ayırma ve elektrokinetik yöntemlerin bir birleşimi olan elektrodializ yöntemi birçok yeni uygulama alanı, yeni geliştirilen membran tipleri, modern elektrodializ hücresi tasarımları, verimlilik için modifikasyon işlemleri ve geniş giderim yelpazesi ile tasarım harikası süreçler olarak görülmektedirler. Elektrodializ süreçlerinin işletilmesi ise başlı başına bir konu olup, belli başlı işletme parametrelerinin kontrol edilerek en uygun halde sunulmasını gerektirmektedir. Yapılan çalışmada elektrodializ sürecinin işletilmesi sırasında etkin parametreler olan voltaj, debi, besleme çözeltisinin derişimi, besleme çözeltisinin pH değeri ve elektrolit çözeltisinin derişimi gibi etkenlerin sistem üzerine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca farklı tiplerdeki metal iyonlarının besleme çözeltisinde bulunması halinde sistemde ne gibi değişimlerin olduğu ölçümler, hesaplamalar ve analizlerle açıklanmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde besleme çözeltisinde sadece tek tip ağır metal (bakır, kurşun veya nikel) içermesi durumunda elektrodializ sisteminin işletme parametreleri olan voltaj, besleme çözeltisinin başlangıç pH değeri, besleme çözeltisinin başlangıç metal derişimi, elektrolit çözeltisinin derişimi ve debinin etkisi, giderilen madde miktarı, giderim verimi, akım verimi ve özgül elektriksel enerji tüketimi gibi ölçütler ile kıyaslanarak etkileri incelenmiştir. Bahsi geçen işletme parametrelerinin etkileri incelenmeden önce sistemin sınırlayıcı akım yoğunluğu belirlenmiştir. Bu amaçla 1, 2, 5 ve 10 mg/L metal derişime sahip besleme çözeltilerine 0.1 – 60 V değerleri arasında voltaj uygulanarak akımdaki değişim gözlemlenmiştir. Sınırlayıcı akım değerlerine 2 mg/L metal derişiminde 60 V civarında ulaşılmıştır. Voltajın sistem üzerine olan etkisinin incelenmesi için 30, 45 ve 60 V gerilim değerlerinde incelenmiş ve voltaj artışının giderim verimlerini ve giderilen madde miktarlarını artırdığı gözlemlenmiştir. İyonların anot ve katoda yönlendirmelerini sağlayan kuvvet elektriksel alan ile doğru orantılıdır ve voltajın artışı elektriksel alanı artırmaktadır [104]. Elektrodializ sistemi ile yapılan çalışmalar [117] voltaj artışının giderim verimini artırdığı göstermektedir. Fakat bu artış sınırlayıcı akım değerine ulaşılan 60 V civarında azalma göstermiştir ve giderim verimi sabitlenmeye başlamıştır. Voltajın akım verimine etkisi ters orantılıdır çünkü artan voltaj değeri ile artan akıma karşılık giderilen madde miktarında istenilen

artış sağlanamamıştır. Aynı şekilde voltajın artışı özgül elektrik tüketimini de artırmıştır. Debinin elektrodializ sistemi üzerine olan etkisi 70, 140 ve 200 mL/dk debileri için incelenmiştir. Debideki artış giderilen madde miktarları ve giderim verimlerinde artışa neden olmuştur. Bu durumun nedeni yüksek akış hızlarında membran yüzeyi ile membrana yapışık sıvı tabakasının incelmesidir [124]. Debi artışının verimi artırdığı başka çalışmalarda da görülmektedir [115, 118]. Fakat tam tersi olarak artan debi akım verimini düşürmüş ve enerji tüketimini artırmıştır çünkü artan akıma bağlı olarak giderilen madde miktarında yeterince artış sağlanamamıştır. Besleme çözeltisinin pH değerinin etkisi pH 3, pH 5, pH 6 ve pH 7 değerleri için incelenmiştir. En iyi giderim verimi pH 6 değerinde elde edilmiştir. Özellikle pH asidik seviyeye doğru kaydıka sistemdeki iyon yükünün artışı bu iyonların elektrik alan ile membranlara yönelerek sistemin verimini düşürdüğü görülmektedir. pH 7 değerinde ise iletkenlik azaldığı için sistemden geçen akım azalmakta ve giderilen madde miktarları düşmektedir. Akım verimleri ve enerji tüketimleri ise düşen pH değerinden ters etkilenmiştir. Akım verimi pH düştükçe düşmekte enerji tüketimi ise artmaktadır. Asidik ortamlarda yürütülen çalışmalar [123, 127] elektrodializ sürecinde enerji tüketiminin ters etkilendiğini belirtmektedirler. Besleme çözeltisinin başlangıç metal derişimi 1, 2, 5 ve 10 mg/L değerlerinde incelenmiş ve etkilerine bakılmıştır. Artan derişim giderim verimlerinde düşüğe neden olmuştur. Artan derişimin sistemin performansını düşürdüğü bazı çalışmalarda görülmektedir [117]. Artan iyon derişimi, derişim polarizasyonu [113] ve membran tıkanması [114] sorunlarını beraberinde getirmektedir ve giderim verimini düşürmektedir. Fakat giderilen madde miktarları artan metal derişimi ile artış göstermektedir. Artan metal iyonu derişimi akım verimi ve özgül elektriksel enerji tüketimlerinde pozitif etki yaratmıştır. Tek tip iyon içeren besleme çözeltileri ile ilgili yapılan son çalışma elektrolit çözeltisinin etkisinin incelenmesi olmuştur. Elektrolit çözeltisi derişim 0.01, 0.05 ve 0.1 M NaCl derişimlerinde incelenmiştir. Elektrolit çözeltisi derişimi arttıka giderim verimleri ve giderilen madde miktarları artmaktadır. Fakat bu durum çalışmada 0.1 M NaCl derişimine doğru azalma göstermektedir çünkü artan derişim membran tıkanması sorununu beraberinde getirerek sistemin performansını azaltmaktadır. Artan elektrolit derişimi ile sistemden geçen akım miktarı artmaktadır, bu durum akım veriminde düşüğe, enerji tüketiminde artışa neden olmaktadır çünkü artan akıma karşılık verebilecek bir giderilen madde miktarı artışı sağlanamamıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde besleme çözeltisinin iki tip metal iyonu içermesi durumunda sistemde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bütün çalışmalarda besleme çözeltisinde aynı derişimde farklı iyonlar bulunması halinde iyonların giderim verimleri $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Farklı metal iyonlarının ED sisteminde farklı yüzdelerde giderilmesinin birkaç

nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi iyonların hidrasyon enerjilerinden kaynaklanmaktadır. Hidrasyon enerjisi düşük olan iyon daha fazla giderime uğramaktadır [147]. Ayrıca yine farklı tipteki iyonların farklı giderim verimlerine maruz kalmalarının nedenlerinden biri de iyonların mobilite değerlerinin farklı olmasıdır. Yüksek iyonik mobilitelere sahip iyonların elektriksel alandan faydalanarak daha hızlı hareket ettikleri belirlenmiştir [149]. Farklı iyonların farklı giderim verimlerine uğramalarının bir başka nedeni ise iyonların membran yüzeyinden geçerken hidrasyon kabuklarından ayrılmaları olarak belirtilmiştir. Daha küçük iyonik yarıçaplı metallerin hidrasyon kabuklarından daha zor ayrıldıkları bu nedenle membran porlarından geçerken daha çok zorlandıkları bilinmektedir [138]. Besleme çözeltisinde iki farklı tipte iyon bulunması ve bu iki tip iyonun herhangi birisinin derişiminin artması halinde, her iki iyonunda giderim verimlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Sistemde bu tür bir etkinin olmasının sebebi, artan iyon derişimi ile birlikte sistemde oluşan derişim polarizasyonu sorununun ön plana çıkarak giderim verimlerini düşürmesidir. Besleme çözeltisinde bulunan metal iyonu tiplerinin sistemden geçen akımdan ne kadarlık bir bölümünü taşıdığını anlamak için iyonların aktarım sayılarının hesaplanması gerekmektedir. Çözelti içerisindeki iyonların toplam akımdan taşıdıkları akım yüzdeleri, çözeltiye eklenen metal iyonunun mol kesri, iyonun değeriği ve derişimi gibi parametrelere bağlıdır. Aktarım sayılarına göre iyonlar elektriksel alandan farklı şekilde yararlanabilirler ve böylece daha az akım taşıyarak daha fazla giderim verimine uğrayabilirler. Çoğu ikili veya üçlü metal iyonu içeren besleme çözeltilerinde iyonların taşıdığı akım miktarları ele alındığında en yüksek akım verimleri bakır iyonunda elde edilmiştir. Bu durumun nedeni bakır iyonlarının hem düşük akım taşımaları hem de yüksek giderilen madde miktarı değerlerine ulaşmalarıdır. Çözelti içerisindeki bir iyonun derişimi arttığında o iyonun taşıdığı akım miktarının da artış gösterdiği anlaşılmıştır. Besleme çözeltisinin farklı iyon tipleri ve derişimleri içermesi durumunda elektrodializ sisteminde iyonların tepkileri farklı olmaktadır. Besleme çözeltisi içerisindeki iyonların tipi ve miktarına göre akım verimleri, giderim verimleri, özgül enerji tüketimleri ve giderilen madde miktarları değişiklik göstermektedir. Özellikle akım taşıma oranlarında meydana gelen değışimler akım verimi ve SEEC parametrelerini etkilemektedir.

Ağır metallerin sucul ortamlarda düşük derişimlerde bile bulunmaları canlı bünyesinde büyük tahribatlara yol açmaktadır. Düşük metal derişimi içeren besleme çözeltilerinin alıcı ortama deşarj edilmeden önce uygun arıtma yöntemleri ile arıtılması önem taşımaktadır. Elektrodializ yöntemi bu düşük derişimli metal iyonları içeren besleme çözeltilerinin arıtımında etkili bir yöntem olması ile öne çıkmaktadır. Sıvı ortam içerisinde sadece yüklü iyonları etkileyerek ortamdaki uzaklaştırması en önemli avantajlarından biridir. Ayrıca elektrodializ sistemleri, kimyasal gereksiniminin az

olması, sıcaklık ve pH değişimine sebep olmaması ve işletilmesi kolay süreçler olması nedeniyle ön plana çıkmaktadırlar. Fakat bir elektrodializ sistemi işletilirken, işletme parametrelerinin istenilen çıkış suyu derişimi, daha uygun maliyetli arıtım ve daha verimli akım kullanımı parametreleri göz önünde bulundurularak optimum çalışma koşullarında çalıştırılması gerekmektedir. Ayrıca işletme sırasında ortaya çıkan membran tıkanması, derişim polarizasyonu ve sınırlayıcı akım yoğunluğu gibi sorunları da göz önüne alınarak en iyi işletme aralığı seçilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven, A ve Servet T** (2003) Metallerin Çevresel Etkileri-I. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, 136: 47-53.
- [2] **Gürel L** (2005) Akü Sanayi Atık Sularından Kurşunun Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun, 161s.
- [3] **Tokatlı C** (2012) Emet Çayı Su, Sediment Ve Bazı Balık Türlerinde Ağır Metal Birikimlerinin Araştırılması. *Doktora Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kütahya, 227 s.
- [4] **Fu F L ve Wang Q** (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (3): 407-418.
- [5] **Sezgin N** (2012) Endüstriyel Arıtma Çamurlarından Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 160 s.
- [6] **Başkan Ö** (2010) Marmara Bölgesinde Ağır Metal Zehirlenmeleri. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, Fen Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul, 63 s.
- [7] **Köse E** (2012) Porsuk Çayı Su, Sediment ve Bazı Balık Türlerinde Ağır Metal Miktarlarının Araştırılması. *Doktora Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kütahya, 181 s.
- [8] **Kartal E** (2010) İstanbul Avrupa Yakası D100 Karayolu Çevresindeki Bazı Bitkilerde Ağır Metal Birikimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı Botanik Programı, İstanbul, 110 s.
- [9] **Öztemel Z** (2012) Şanlıurfa - Viranşehir Karayolu Kenarındaki Topraklarda Motorlu Taşıtlardan Kaynaklı Ağır Metal Kirliliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Şanlıurfa, 97 s.
- [10] **İleri R** (2000) Çevre Biyoteknolojisi. ISBN: 02559495 Değişim Yayınları, Adapazarı, 501 – 522.
- [11] **Bulut Y** (2003) Çeşitli Bitkisel Atıklar Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiği Ve Dengesinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, 129 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [12] **Yıldırım E Ş** (2010) Akrilonitril / 4-Vinil Piridin Kopolimerinin Ve Amidoksim Türevinin Sentezi, Karakterizasyonu, Algisit Özelliklerinin İncelenmesi Ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas, 139 s.
- [13] **Gökırmak E** (2006) Kil Mineralleri Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, 85 s.
- [14] **Güçlü K** (1999) pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi. *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programı, İstanbul, 137 s.
- [15] **Pourshakiba M** (2012) Pirinç Kabuğu Külünden, Nano Gözenekli Kalsiyum Silikat Üretimi, Karakterizasyonu Ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 95 s.
- [16] **Demirci R** (2012) Manyetik Kompozit Malzeme Hazırlanması Ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 73 s.
- [17] **Bozkurt B** (2012) Kahve Telvesiyle Atık Sulardan Ağır Metal Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 64 s.
- [18] **Önal Ö** (2005) Aktif Karbon Ve Çekirdek Kabuğunda Ağır Metal Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 124 s.
- [19] **Dural A** (2005) Kömürden Aktif Karbon Üretimi Ve Ağır Metal Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 108 s.
- [20] **Ku Y ve Jung I L** (2001) Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35 (1): 135-142.
- [21] **Sertaç B** (2012) İnsan İdrarındaki Azot ve Fosforun Kimyasal Çöktürme ile Giderimi ve Geri Kazanımı *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 95 s.
- [22] **Gonzalez-Munoz M J, Rodriguez M A, Luque S ve Alvarez J R** (2006) Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200 (1-3): 742-744.
- [23] **Ayres D M, Davis A P ve M G P** (1994) Removing Heavy Metals from Wastewater. *Engineering Research Center Report*, (Ed.). edition, ISBN: University of Maryland Publishing, Maryland, 2-21.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [24] **Chen G H** (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38 (1): 11-41.
- [25] **Heidmann I ve Calmano W** (2008) Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (3): 934-941.
- [26] **Kabdasli I, Arslan T, Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I ve Tunay O** (2009) Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3): 838-845.
- [27] **Nanseu-Njiki C P, Tchamango S R, Ngom P C, Darchen A ve Ngameni E** (2009) Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3): 1430-1436.
- [28] **Khelifa A, Moulay S ve Naceur A W** (2005) Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, 181 (1-3): 27-33.
- [29] **Belkacem M, Khodir M ve Abdelkrim S** (2008) Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228 (1-3): 245-254.
- [30] **Martins R, Britto-Costa P H ve Ruotolo L A M** (2012) Removal of toxic metals from aqueous effluents by electrodeposition in a spouted bed electrochemical reactor. *Environmental Technology*, 33 (10): 1123-1131.
- [31] **Issabayeva G, Aroua M K ve Sulaiman N M** (2006) Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell. *Desalination*, 194 (1-3): 192-201.
- [32] **Elsherief A E** (2003) Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode. *Electrochimica Acta*, 48 (18): 2667-2673.
- [33] **Oztekin Y ve Yazicigil Z** (2006) Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination*, 190 (1-3): 79-88.
- [34] **Başak İ** (2006) Orjinal ve Yüzeyleri Çeşitli Yöntemlerle Değiştirilmiş olan Killerin Üzerinde Birkaç Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, 123 s.
- [35] **Eren F** (2013) İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 110 s.
- [36] **Kaya Ş** (2012) İyon Değişimi Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Co(II) Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 88 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [37] **Koca Ö** (2005) İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözümlerden Boyarmadde Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 97 s.
- [38] **Yağız M** (1998) Kadmiyum-Kurşun-Çinko-Bakır Katyonlarının Doğal ve Yapay Zeolitlerle İyon Değişiminin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 213 s.
- [39] **He X W, Fang Z Q, Jia J L, Ma L S, Li Y, Chai Z ve Chen X** (2016) Study on the treatment of wastewater containing Cu(II) by D851 ion exchange resin. *Desalination and Water Treatment*, 57 (8): 3597-3605.
- [40] **Mekatel H, Amokrane S, Benturki A ve Nibou D** (2012) Treatment of Polluted Aqueous Solutions by Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ and Co²⁺ Ions by Ion Exchange Process Using Faujasite Zeolite. *Iswee'11*, 33: 52-57.
- [41] **Şahan T** (2008) Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması Ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu *Yüksek Lisans Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, 138 s.
- [42] **Sel F** (2013) Kızılcım Kozalağı Ve Fıstık Çamı Kozalağı Kullanılarak Sulu Çözümlerden Cr⁶⁺ Metal İyonunun Biyosorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı Muğla, 63 s.
- [43] **Arslan G** (2013) Yüzey Modifiyeli Rhizopus Arrhizus Ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik Ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 157 s.
- [44] **Cazon J P, Viera M, Donati E ve Guibal E** (2013) Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. *Journal of Environmental Management*, 129: 423-434.
- [45] **Huang W ve Liu Z M** (2013) Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 105: 113-119.
- [46] **Hajahmadi Z, Younesi H, Bahramifar N, Khakpour H ve Pirzadeh K** (2015) Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), CO(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. *Water Resources and Industry*, 11: 71-80.
- [47] **Kulkarni R M, Shetty K V ve Srinikethan G** (2014) Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4): 1628-1635.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [48] **Aliyeva G** (2014) Fitoremediasyon (Bitki İle Alım) Yöntemi İle Su Ve Sediment Kalitesinin İyileştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 150 s.
- [49] **Koca S** (2012) Bazı Bitkilerin Hidroponik Ortamda Fitoremediasyon Kapasitelerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı Botanik Bilim Dalı, Denizli, 73 s.
- [50] **Erol Ç** (2010) Petrol Hidrokarbonları ile Kirlenen Toprakların Ayçiçeği (*helianthus annuus* l.) Kullanılarak Fitoremediasyonu. *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı Botanik Bilim Dalı, İstanbul, 232 s.
- [51] **Karakaş Ö** (2013) Bazı Ağır Metaller (Pb, Cd, Co) ile Kirlenmiş Toprakların Kanola (*brassica napus* l.) Bitkisi Kullanılarak Bitkisel Arıtım (fitoremediasyon) Tekniği ile İslahı. *Yüksek Lisans Tezi*, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı Tekirdağ, 75 s.
- [52] **Favas P J C ve Pratas J** (2015) Heavy metals and arsenic uptake by wild vegetation in old mining areas of Portugal: Phytoremediation perspectives. *Journal of Biotechnology*, 208: S58-S58.
- [53] **Pulford I D ve Watson C** (2003) Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees - a review. *Environment International*, 29 (4): 529-540.
- [54] **Havel L, Trojan V, Krystofova O, Zitka O, Babula P ve Zehnalek J** (2010) Phytoremediation potential of flax (*Linum usitatissimum*) to heavy metals with respect to biosynthesis of phytochelatin and activity of phytochelatin synthase. *Journal of Biotechnology*, 150: S223-S223.
- [55] **Chandra R ve Yadav S** (2010) Potential of *Typha angustifolia* for phytoremediation of heavy metals from aqueous solution of phenol and melanoidin. *Ecological Engineering*, 36 (10): 1277-1284.
- [56] **Okçular M** (2010) Çözünmüş Mikrobiyal Ürünlerin Ultrafiltrasyonla Giderimi Ve Kirlenme Mekanizmasının Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Kocaeli, 62 s.
- [57] **Dedebaş T** (2009) Peyniraltı Suyundan Ultrafiltrasyon Yöntemi İle α -Laktoalbumin Eldesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, 80 s.
- [58] **Taş D** (2006) Misel Destekli Ultrafiltrasyon Yöntemi ile Cu (II) ve Cd (II) İyonlarının Seçimli Olarak Ayırılması. *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 150 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [59] **Zengin İ H** (2014) Yüzeyi Kaplanmış Ultrafiltrasyon Membranları İle İçme Sularındaki Organik Kirleticilerin Arıtılabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 157 s.
- [60] **Taş O** (2003) Misel destekli ultrafiltrasyonun Pb(II) ayırımı için optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 89 s.
- [61] **Huang Y F, Wu D H, Wang X D, Huang W, Lawless D ve Feng X S** (2016) Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation. *Separation and Purification Technology*, 158: 124-136.
- [62] **Basumatary K, Vinoth K R, Kumar G A ve Pugazhenth G** (2016) Cross flow ultrafiltration of Cr (VI) using MCM-41, MCM-48 and Faujasite (FAU) zeolite-ceramic composite membranes. *Chemosphere*, 153: 436-446.
- [63] **Huang Y F, Du J R, Zhang Y F, Lawless D ve Feng X S** (2015) Removal of mercury (II) from wastewater by polyvinylamine-enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 154: 1-10.
- [64] **Kaya Y** (2007) Nanofiltrasyon İle Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması. *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 221 s.
- [65] **Topacık M S** (2006) Çöp Sızıntı Suyunun Nanofiltrasyon İle Arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi, 84 s.
- [66] **Karakaş İ H** (2008) Bor Endüstrisi Atıksularının Nanofiltrasyonla Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 71 s.
- [67] **Eriksson P** (1988) Nanofiltration Extends The Range Of Membrane Filtration. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 7 (1).
- [68] **Figoli A, Cassano A, Criscuoli A, Mozumder M S I, Uddin M T, Islam M A ve Drioli E** (2010) Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research*, 44 (1): 97-104.
- [69] **Murthy Z V R ve Chaudhari L B** (2008) Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (1): 70-77.
- [70] **Maher A, Sadeghi M ve Moheb A** (2014) Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology. *Desalination*, 352: 166-173.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [71] **Naharcı B** (2007) Ters Ozmos Yöntemi İle İçme Suyu Elde Edilmesinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı Bursa, 153 s.
- [72] **Shahalam A M, Al-Harthy A ve Al-Zawhry A** (2002) Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East. *Desalination*, 150 (3): 235-245.
- [73] **Mohsen-Nia M, Montazeri P ve Modarress H** (2007) Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217 (1-3): 276-281.
- [74] **Chan B K C ve Dudeney A W L** (2008) Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory concentrates. *Minerals Engineering*, 21 (4): 272-278.
- [75] **Ipek U** (2005) Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination*, 174 (2): 161-169.
- [76] **Hoseinian F S, Irannajad M ve Nooshabadi A J** (2015) Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters. *International Journal of Mineral Processing*, 143: 131-137.
- [77] **Habis A-Z, Khalid A I ve Khaleel A A-S** (2015) Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. *Journal of Water Process Engineering*, 8: 19-27.
- [78] **Mahmoud M R, Lazaridis N K ve Matis K A** (2015) Study of flotation conditions for cadmium(II) removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 94: 203-211.
- [79] **Polat H ve Erdogan D** (2007) Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1-2): 267-273.
- [80] **Güney S** (2013) Elektrokoagülasyon Prosesinin Çevre Mühendisliğindeki Uygulamalarının Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 97 s.
- [81] **Çarıkcioğlu S** (2010) Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Röntgen Banyo Atıksularından Gümüşün Giderilmesi ve Geri Kazanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 92 s.
- [82] **Ulu F** (2010) İçme Sularından Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Arsenik Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 136 s.
- [83] **Aytaç E** (2011) Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 170 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [84] **Deliktaş E** (2011) Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi ile Arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 78 s.
- [85] **Yüksel E** (2009) Elektrofenton Yöntemi ile Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtılması. *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya, 90 s.
- [86] **Akarsu C, Taner F ve Ayol A** (2010) Sızıntı Suyunun Elektrokoksiasyon Prosesi İle Arıtılması. *Çevre Kirliliği ve Sorunları Dergisi*, 1 (1): 915-920.
- [87] **Baybars A F, Boncukoğlu R, Yılmaz A E ve Bayar S** (2012) Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksiasyon Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2): 29-36.
- [88] **Robert Andrews Millikan E S B** (1917) Elements of Electricity: A Practical Discussion of the Fundamental Laws and Phenomena of Electricity and Their Practical Applications in the Business and Industrial World. (Ed.). First ISBN: B002YD84AO, American Technical Society, 54 s.
- [89] **Köseoğlu E** (2013) Suyun Elektrolizinde Hidrojen Gazı Üretimi için Yeni bir yöntem Geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 72s.
- [90] **Sadrzadeh M, Rami A ve Mohammadi T** (2007) Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis. *Desalination*, 205 (1-3): 53-61.
- [91] **Ergün E** (2008) Elektrodializ Yöntemi ile Sulardan Florürün Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 94 s.
- [92] **Çetin B** (2006) Bakır ve Nikel İyonlarının Hibrit İyon Değişimi-Elektrodializ Süreci ile Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 123 s.
- [93] **Deveci F** (2007) Elektrodializ Yöntemi İle SO₄²⁻ ve BO₃⁻'ün Endüstriyel Atık Sulardan Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 123 s.
- [94] **Ogumi Z, Toyama K, Takehara Z I, Katakura K ve Inuta S** (1992) Diffusion of Aniline through Perfluorosulfonate Ion-Exchange Membrane. *Journal of Membrane Science*, 65 (3): 205-212.
- [95] **Coşkun K** (2009) Kimyasal Ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi Ve Membran Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, 120 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [96] **Tezakıl F** (2008) Sertlik Gideriminde Elektrodializ ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Eskişehir, 127 s.
- [97] **Valero F, Barceló A ve Arbós R** (2011) Electrodialysis Technology, Theory and Applications. *Desalination, Trends and Technologies*, 1: 1-20.
- [98] **Krol J J** (1997) Mass Transport Limitations. *Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes*, (Ed.). edition, ISBN: ISBN 90 365 09866, Print Partners Ipskamp, Enschede, 1-173.
- [99] **Strathmann H** (2010) Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264 (3): 268-288.
- [100] **Xu T W** (2005) Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 263 (1-2): 1-29.
- [101] **Scott K** (1996) Overview of the application of synthetic membrane processes. *Industrial Membrane Separation Technology*, Hughes R (Ed.). edition, ISBN: 978-94-011-0627-6, Springer Netherlands, Dordrecht, 8-31.
- [102] **Karabacakoğlu B** (2001) Seyreltik Çözeltilerden Gümüş İyonlarının Uzaklaştırılmasında Elektrodializin Uygulanması. *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 136 s.
- [103] **Kanavova N, Machuca L ve Tvrznik D** (2014) Determination of limiting current density for different electrodialysis modules. *Chemical Papers*, 68 (3): 324-329.
- [104] **Guvenc A ve Karabacakoglu B** (2005) Use of electrodialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater. *Desalination*, 172 (1): 7-17.
- [105] **Tado K, Sakai F, Sano Y ve Nakayama A** (2016) An analysis on ion transport process in electrodialysis desalination. *Desalination*, 378: 60-66.
- [106] **Hacıoğlu B** (2006) Elektrodializ Yöntemi İle Model Çözeltilerden Sitrik Asit Geri Kazanımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 113 s.
- [107] **Gilewicz-Lukasik B, Koter S ve Kultys M** (2010) Ion-Exchange Membranes For Electrochemical Systems. *International Symposium On Physicochemical Methods Of Separation*, 25-27 Temmuz 2010, Torun, Polonya, Koter I (Ed.), 309-312.
- [108] **Pisarska B** (2008) Transport of co-ions across ion exchange membranes in electroalytic metathesis $MgSO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$. *Desalination*, 230 (1-3): 298-304.
- [109] **Tan S L A, Belanger D** (2003) Characterization of sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 225: U871-U871.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [110] **Vogel C ve Meier-Haack J** (2014) Preparation of ion-exchange materials and membranes. *Desalination*, 342: 156-174.
- [111] **Harnisch F, Schroder U ve Scholz F** (2008) The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 42 (5): 1740-1746.
- [112] **Kabay N, Arar O, Samatya S, Yuksel U ve Yuksel M** (2008) Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1-2): 107-113.
- [113] **Mohammadi T, Razmi A ve Sadrzadeh M** (2004) Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination*, 167 (1-3): 379-385.
- [114] **Bazinet L ve Araya-Farias M** (2005) Effect of calcium and carbonate concentrations on cationic membrane fouling during electrodialysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (1): 188-196.
- [115] **Iizuka A, Hashimoto K, Nagasawa H, Kumagai K, Yanagisawa Y ve Yamasaki A** (2012) Carbon dioxide recovery from carbonate solutions using bipolar membrane electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 101: 49-59.
- [116] **Takahashi K, Umehara K, Cruz G P T, Nii S ve Kawaizumi F** (2005) Mutual separation of two monovalent metal ions by multistage electrodialysis. *Chemical Engineering Science*, 60 (3): 727-734.
- [117] **Sadrzadeh M, Kaviani A ve Mohammadi T** (2007) Mathematical modeling of desalination by electrodialysis. *Desalination*, 206 (1-3): 538-546.
- [118] **Gherasim C V, Krivcik J ve Mikulasek P** (2014) Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 256: 324-334.
- [119] **Chen S S, Li C W, Hsu H D, Lee P C, Chang Y M ve Yang C H** (2009) Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3): 1075-1080.
- [120] **Ravikumar Y V L, Sridhar S ve 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.
- [121] **Rohman F S, Othman M R ve Aziz N** (2010) Modeling of batch electrodialysis for hydrochloric acid recovery. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2): 466-479.
- [122] **Kabay N, Demircioglu M, Ersoz E ve Kurucaovali I** (2002) Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis. *Desalination*, 149 (1-3): 343-349.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [123] **Kabay N, Arda M, Kurucaovali I, Ersoz E, Kahveci H, Can M, Dal S, Kopuzlu S, Haner M, Demircioglu M ve Yuksel M** (2003) Effect of feed characteristics on the separation performances of monovalent and divalent salts by electrodialysis. *Desalination*, 158 (1-3): 95-100.
- [124] **Wang T T ve Yang W C** (2001) Factors affecting the current and the voltage efficiencies of the synthesis of quaternary ammonium hydroxides by electrolysis-electrodialysis. *Chemical Engineering Journal*, 81 (1-3): 161-169.
- [125] **Lewis W K, Whitman W G** (1924) Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16: 1215-1220.
- [126] **Davis T A, Genders J D ve Pletcher D** (1997) A First Course in Ion Permeable Membranes. (Ed.). ISBN: 0951730738, The Electrochemical Consultancy, Romsey,
- [127] **Abou-Shady A, Peng C S, Almeria J ve Xu H Z** (2012) Effect of pH on separation of Pb (II) and NO₃⁻ from aqueous solutions using electrodialysis. *Desalination*, 285: 46-53.
- [128] **Zhao Yan-Jun W K-F, Wang Zheng-Jun, Zhao Ling, Li Shu-Shen** (2000) Fouling and Cleaning of Membrane - A Literature Review. *Journal of Environmental Sciences*, 12: 241-251.
- [129] **Field R** (2010) Fundamentals of Fouling. *Membranes for Water Treatment*, 4: 1-34.
- [130] **Baker R W** (2012) Membrane Technology and Applications. (Ed.). 3rd ISBN: 9780470743720, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, West Sussex, 179-188.
- [131] **Chao Y M ve Liang T M** (2008) A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal. *Desalination*, 221 (1-3): 433-439.
- [132] **Guler E, Elizen R, Saakes M ve Nijmeijer K** (2014) Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 458: 136-148.
- [133] **Lee H J, Song J H ve Moon S H** (2013) Comparison of electrodialysis reversal (EDR) and electrodeionization reversal (EDIR) for water softening. *Desalination*, 314: 43-49.
- [134] **Valero F ve 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 (1-3): 170-174.
- [135] **Arar O, Yuksel U, Kabay N ve Yuksel M** (2014) Demineralization of geothermal water reverse osmosis (RO) permeate by electrodeionization (EDI) with mixed bed configuration. *Desalination*, 342: 23-28.
- [136] **Marder L, Bernardes A M ve Ferreira J Z** (2004) Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system. *Separation and Purification Technology*, 37 (3): 247-255.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [137] **Yu L X, Guo Q F, Hao J H ve Jiang W J** (2000) Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electro dialysis. *Desalination*, 129 (3): 283-288.
- [138] **Tansel B, Sager J, Rector T, Garland J, Strayer R F, Levine L F, Roberts M, Hummerick M ve Bauer J** (2006) Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. *Separation and Purification Technology*, 51 (1): 40-47.
- [139] **URL-1** <<http://www.bio.miami.edu/tom/courses/protected/MCB6/ch02/2-05.jpg>>, 14.01.2016
- [140] **URL-2** <<https://compchemmpi.wikispaces.com/file/view/HydrIons.png/142109163/HydrIons.png>>, 08.02.2016
- [141] **Impey R W, Madden P A ve Mcdonald I R** (1983) Hydration and Mobility of Ions in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 87 (25): 5071-5083.
- [142] **Whitten K W, Davis R E, Peck L ve Stanley G G** (2009) The Structure of Atoms. *General Chemistry*, White A (Ed.). 9th edition, ISBN: 978-1133610663, Mary Finch, Belmont, 116-173.
- [143] **David F, Vokhmin V ve Ionova G** (2001) Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and modelisation of the aquo ions. *Journal of Molecular Liquids*, 90 (1-3): 45-62.
- [144] **Smith D W** (1977) Ionic hydration enthalpies. *Journal of Chemical Education*, 54 (9): 540.
- [145] **Washabaugh M W ve Collins K D** (1986) The Systematic Characterization by Aqueous Column Chromatography of Solutes Which Affect Protein Stability. *Journal of Biological Chemistry*, 261 (27): 2477-2485.
- [146] **Lee S H ve Rasaiah J C** (1996) Molecular dynamics simulation of ion mobility .2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25 degrees C. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (4): 1420-1425.
- [147] **Greben V P ve Rodzik I G** (2005) Selectivity of transport of sodium, magnesium, and calcium ions through a sulfo-cationite membrane in mixtures of solutions of their chlorides. *Russian Journal of Electrochemistry*, 41 (8): 888-891.
- [148] **Kotov V V, Peregonchaya O V ve Selemenev V F** (2002) Electrodialysis of binary electrolyte mixtures with membranes modified by organic species. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38 (8): 927-929.
- [149] **Firdaous L, Maleriat J P, Schlumpf J P ve Quemeneur F** (2007) Transfer of monovalent and divalent cations in salt solutions by electro dialysis. *Separation Science and Technology*, 42 (5): 931-948.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [150] **Zugmann S ve Gores H J** (2014) Transference Numbers of Ions in Electrolytes. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Kreysa G, Ota K-i, and Savinell R F (Ed.). 1st edition, ISBN: 978-1-4419-6996-5, Springer, New York, 2086-2091.
- [151] **Ruben S** (1998) Handbook of the Elements. (Ed.). ISBN: Open Court Publishing Company, Illinois, 250-301.
- [152] **Kiriukhin M Y ve Collins K D** (2002) Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophysical Chemistry*, 99 (2): 155-168.
- [153] **Vanysek P**, (2002) *Ionic Conductivity and Diffusion at Infinite Dilution*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Boca Raton.
- [154] **Liang S, Guo X G, Feng N C ve Tian Q H** (2009) Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 73 (1): 10-14.
- [155] **Dean J A** (1999) Lange's Handbook of Chemistry. Dean J A (Ed.). 15 edition, ISBN: 0-07-016384-7, McGraw-Hill, New York, 850-1002.
- [156] **Volkov A G, Paula S ve Deamer D W** (1997) Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42 (2): 153-160.

ÖZGEÇMİŞ

Ersin AYTAÇ, 1983 yılında İzmit Kocaeli’de doğdu. İlköğretim ve liseyi Kocaeli’de tamamladı. 2008 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında ise Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansını tamamladı. Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 2009 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 67100
İncivez /ZONGULDAK

Tel: 0 372 257 40 10

E-posta: ersin.aytac@beun.edu.tr