

Elektrodiyaliz Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi

Senem Kırmızı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2021

Heavy Metal Removal by Electrodialysis

Senem Kırmızı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2021

Elektrodiyaliz Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi

Senem Kırmızı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Haziran 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu danışmanlığında hazırlamış olduğum “Elektrodiyaliz Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 28/06/2021

Senem Kırmızı

İmza

ÖZET

Geçmişten bu yana hayatımızın önemli bir parçası olan suyun önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Gerek hızlı nüfus artışı gerekse gelişen teknolojiye dolayı suyun miktarı ihtiyaçlarımızı karşılayacak seviyede değildir. İlerleyen zamanlarda su kıtlığı ile karşılaşma olasılığımız yüksek bir düzeydedir. Bu nedenle bilim insanları geçmişte de olduğu gibi bu durumu alternatif yöntemlerle çözmek için çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalardan biri de suların ağır metal giderimidir.

Bu çalışmada krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarının model çözeltiden elektrodializ yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Deneysel kesikli geri döngülü olarak yapılmıştır ve deney düzeneği elektrodializ hücresi, peristaltik pompalar ve besleme kaplarından oluşmaktadır. Elektrodializ hücresi filtre pres olarak tasarlanmış ve tasarımda ElectroCell A/S firmasındaki Microflowcell modülü temel alınmıştır. Yerel bir firmada teflon malzemeden kesimi yaptırılan parçalar, silikon contalar kullanılarak laboratuvarında bir araya getirilmiştir. Hücre anolit, katolit ve besleme bölmesi olmak üzere üç bölmeden oluşmaktadır. Bölmeler Ionac MC 3470 katyon değişim membranı ve Ionac MA 3475 anyon değişim membranı ile ayrılmıştır. Hücrede katot olarak paslanmaz çelik, anot olarak karbon fiber kullanılmıştır. Deneysel gerilim, besleme çözeltisi başlangıç pH değeri, besleme çözeltisindeki Na_2SO_4 derişimi, besleme hızı ve metal iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda giderim verimi, enerji tüketimi, akım verimi, akım yoğunluğu ve akı hesaplanmıştır.

50 mg/L Cr (VI) iyonunun 90 dakikalık süre içerisinde %97,9 gideriminde en uygun değerler gerilim 25 V, pH=3, Na_2SO_4 ilavesi 0,1 g ve besleme çözeltisi akış hızı (V_B) 50,38 mL/dk olarak gözlenmiştir. 50 mg/L Ni^{2+} iyonunun 90 dakikalık süre içerisinde %92,3 gideriminde ise en uygun değerler gerilim 20 V, pH=3, Na_2SO_4 ilavesi 0,1 g, $V_B=40,3$ mL/dk olarak gözlenmiştir. Yapılan çalışma krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarının giderimi için elektrodializ yönteminin kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodializ, krom (VI), nikel (Ni^{2+}), atık su, ağır metaller, membran, membran ayırma süreçleri.

SUMMARY

The importance of water, which has been an important part of our lives since the past, is increasing day by day. The amount of water is not at sufficient level to meet our needs due to rapid population growth and developing technology. Water scarcity is a high probable problem in the future. For this reason, scientists have performed various studies to solve this situation with alternative methods as in the past. One of these studies is heavy metal removal from water.

In this study, the removal of chromium (VI) and nickel (Ni^{2+}) ions from the model solution was investigated by electro dialysis method. The experiment is performed in batch recycling and experimental system consist of an electro dialysis cell, peristaltic pumps and solution containers. The electro dialysis cell is designed as a filter press and the design is based on the Microflowcell module of ElectroCell A/S. The parts from teflon material are supplied from a local company and they are mounted in the laboratory via silicone gaskets. The cell consists of three compartments which are anolyte, catholyte and feeding compartment. Compartments are separated by Ionac MC 3470 cation exchange membrane and Ionac MA 3475 anion exchange membrane. Stainless steel was used as cathode and carbon fiber was used as anode in the cell. In this experiment the effects of voltage, pH, sodium sulphate concentration, feed flow rate and metal ion concentration were investigated. The yield of removal, energy consumption, current efficiency, current density and flux were calculated according to the results.

The optimum values for 97.9% removal of 50 mg/L Cr (VI) ion within 90 minutes are observed when the voltage is 25 V, pH=3, 0.1 g Na_2SO_4 , 50.38 mL/min (V_B) feed flow rate. The optimum values for 92.3% removal of 50 mg/L Ni^{2+} ion within 90 minutes are observed when the voltage is 20 V, pH=3, 0.1 g Na_2SO_4 , $V_B=40.3$ mL/min. As a result of these experiments, it has been observed that chromium (VI) and nickel (Ni^{2+}) ions can be removed by electro dialysis method.

Keywords: Electro dialysis, chromium (VI), nickel (Ni^{2+}), wastewater, heavy metals, membrane, membrane separation processes.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATIK SUDA METAL KİRLİLİĞİ	4
2.1. Su Kirliliği	4
2.2. Ağır Metaller ve Çevresel Sorunları.....	6
2.3. Çalışmada Kullanılan Ağır Metaller.....	7
2.3.1. Krom ve etkileri	7
2.3.2. Nikel ve etkileri.....	8
2.4. Ağır Metallerin Giderim ve Geri Kazanılmasında Uygulanan Yöntemler.....	9
2.4.1. Kimyasal çöktürme	10
2.4.2. İyon değişimi.....	11
2.4.3. Adsorpsiyon	11
2.4.4. Membran filtrasyon.....	12
2.4.5. Pıhtılaşma-Flokülasyon.....	12
2.4.6. Yüzdürme	13
2.4.7. Elektrokimyasal arıtma	14
3. MEMBRAN VE MEMBRAN AYIRMA SÜREÇLERİ	16
3.1. Membranın Tanımı	16
3.2. Membran ve Membran Teknolojisinin Tarihi	16
3.3. Membran Çeşitleri	19
3.3.1. Simetrik membranlar.....	19
<u>3.3.1.1. İzotropik mikro gözenekli membran</u>	<u>20</u>
<u>3.3.1.2. Gözeneksiz yoğun membran</u>	<u>20</u>

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3.1.3. Elektrik yüklü membran	21
3.3.2. Asimetrik Membranlar	22
3.3.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar	22
3.4. Membranların Kullanım Alanları	24
3.5. Membran Mekanizması ve Ayırma Teknikleri.....	26
3.5.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri.....	28
3.5.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri.....	31
3.5.2.1. Ultrafiltrasyon.....	32
3.5.2.2. Ters osmoz.....	34
3.5.2.3. Mikrofiltrasyon.....	37
3.5.2.4. Nanofiltrasyon	40
3.5.3. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri	41
3.5.3.1. Membran damıtma.....	41
3.5.4. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri....	42
4. ELEKTRODİYALİZ	45
4.1. Elektrodializde Taşınım Mekanizması	45
4.2. Elektrodializ Hücresi	47
4.2.1. Elektrotlar ve özellikleri.....	49
4.2.2. İyon değişim membranları	51
4.2.2.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması	52
4.2.2.2. İyon değişim membranlarının özellikleri	54
4.2.3. Ayırıcı, çerçeve ve plakalar.....	55
4.3. Elektrodializ Yöntemini Etkileyen Parametreler.....	55
4.3.1. Membran geçirgenliği ve taşıma sayısı.....	55
4.3.2. Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu	56
4.3.3. Akım sızıntısı	59
4.3.4. Geri difüzyon	59
4.3.5. Sıcaklık sınırları	60
4.3.6. Membran tıkanması ve derişim polarizasyonu	60

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4. Elektrodializ Uygulamaları.....	63
4.4.1. Tuzlu su ve deniz suyunun tuzunun giderimi	64
4.4.2. Sofra tuzu üretimi.....	65
4.4.3. Atık su arıtımı	65
4.4.4. Ultra saf su üretimi.....	66
4.4.5. Gıda, kimya ve ilaç endüstrilerinde elektrodializ	66
4.5. Elektrodializin Diğer Membran Ayırma Süreçleriyle Karşılaştırılması	67
4.6. Yeni Elektrodializ Teknolojileri	70
4.6.1. Elektrodeiyonizasyon	70
4.6.2. Ters elektrodializ.....	72
4.6.3. Elektrokimyasal iyon değişimi.....	73
4.6.4. Elektro-elektrodializ.....	73
4.6.5. Bipolar membranlarla elektrodializ.....	75
4.6.6. Kapasitif deiyonizasyon	76
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	77
6. MATERYAL VE YÖNTEM	91
6.1. Deney Düzenegi.....	91
6.2. Elektrodializ Hücresi	91
6.2.1. Pompalar	93
6.2.2. Güç kaynağı	94
6.2.3. İyon değişim membranları	94
6.3. Çalışmada Kullanılan Araçlar ve Kimyasal Malzemeler	95
6.4. Krom Tayini.....	97
6.5. Nikel Tayini	98
6.6. Elektrodializ Hücresinde Kesikli Geri Döngülü Çalışma.....	99
6.6.1. Krom	100
6.6.2. Nikel.....	101
6.7. Deneysel Hesaplama Eşitlikleri	102
6.7.1. Giderim verimi (GV).....	102

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.7.2. Enerji tüketimi (ET)	103
6.7.3. Akım verimi (AV).....	103
6.7.4. Akı.....	103
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	105
7.1. Bulgular	105
7.1.1. Krom (VI) ve nikel (Ni ²⁺) artıtımı.....	105
<u>7.1.1.1. Gerilimin etkisi.....</u>	<u>105</u>
<u>7.1.1.2. Besleme çözeltileri sodyum sülfat miktarı değişiminin etkileri.....</u>	<u>115</u>
<u>7.1.1.3. Besleme çözeltileri pH değişiminin etkisi.....</u>	<u>123</u>
<u>7.1.1.4. Besleme çözeltilerinin hız değişiminin (debi) etkisi</u>	<u>131</u>
<u>7.1.1.5. Besleme çözeltileri derişim değişiminin etkisi.....</u>	<u>137</u>
<u>7.1.1.6. Sınırlayıcı akım yoğunluğu</u>	<u>147</u>
7.2. Tartışma	149
7.2.1. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun saptanması	149
7.2.2. Gerilimin etkisi.....	150
7.2.3. Besleme çözeltileri sodyum sülfat miktarının etkisi.....	152
7.2.4. Besleme çözeltileri pH değişiminin etkisi	154
7.2.5. Besleme çözeltileri hız değişiminin (debi) etkisi.....	158
7.2.6. Besleme çözeltileri derişim değişiminin etkisi	159
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	162
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	167
EK AÇIKLAMALAR	179

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Su kirliliği.....	5
2.2 Pıhtılaşma/flokülasyon prosesi.....	13
2.3 Yüzdürme sisteminin şematik gösterimi.....	14
2.4 Elektrokoagülasyon sürecinin mekanizması.....	15
3.1 Yarı geçirgen bir zar ile ayrılmış iki haznenin gösterimi.....	16
3.2 Membranların farklı şekilde sınıflandırılma gösterimi.....	19
3.3 İzotropik mikro gözenekli membran.....	20
3.4 Gözeneksiz yoğun membran.....	21
3.5 Elektrik yüklü membran.....	21
3.6 Asimetrik membran (solda)-İnce film kompozit asimetrik membran (sağda).....	22
3.7 Seramik membran.....	23
3.8 Ozmotik süreçlerin şematik gösterimi.....	29
3.9 Basıncın yürütücü kuvvet olduğu teknikler.....	31
3.10 Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyonun uygulanma aralığı (Å; Angstrom.).....	32
3.11 Osmoz ve ters osmoz.....	35
3.12 Normal akımlı ve çapraz akış mikrofiltrasyonu.....	39
3.13 Homojen sistemlerde ısı transferi.....	41
4.1 Elektrodializ hücresi.....	46
4.2 ED Hücresi.....	47
4.3 Kesikli ED süreci.....	48
4.4 Sürekli ED süreci.....	49
4.5 Membran yüzeyinde Donnan itmesi.....	52
4.6 Tipik akım-voltaj eğrisi.....	57
4.7 Elektriksel direncin çift taraflı elektriksel akımla olan alakası ve sınırlayıcı akımın bulunması.....	58
4.8 Saf su derişimi ve akım yoğunluğu.....	58
4.9 Akım sızıntısı ya da kısa devre.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10 Sıcaklığın ayırma yüzdesine etkisi.	60
4.11 Büyük organik iyonlar ve pH'a duyarlı tuzlar, ADM'yi kirletebilir.....	61
4.12 Bir çift hücrede elektriksel alt dirençler.	63
4.13 Modern bir tuz giderme ED tesisinin basit gösterimi.....	65
4.14 Tamamen iyonlaşmış su üretimi için karışık yataklı iyon değişim reçinelerinin elektrodializ rejenerasyonu prensibi.	66
4.15 Uygulanan akım yoğunluğuna karşılık işletim maliyetleri.	70
4.16 Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması.	70
4.17 Elektrodeiyonizasyonun şematik gösterimi.....	72
4.18 Ters elektrodializ hücre yığın şematik gösterimi.	72
4.19 Ters elektrodializ çalışma prensibi.	73
4.20 Elektro-elektrodializ sisteminin şematik gösterimi.	74
4.21 Bipolar membranlı elektrodializ hücresi şematik gösterimi.....	75
4.22 Kapasitif deiyonizasyon mekanizması.	76
5.1 Elektrodializ hücre dizaynı.....	80
5.2 ED genel düzenek.....	81
5.3 Tek kesikli ED süreci.	81
5.4 İki aşamalı kesikli ED süreci.	82
5.5 ED deney sistemi.....	84
6.1 ED sistemi deney düzeneği.....	91
6.2 ED hücresi.	92
6.3 Elektrodializ hücresinin parçaları.	92
6.4 Elektrodializ hücresi parçalarının ölçüleri.....	93
6.5 Peristaltik pompalar.....	93
6.6 Güç kaynağı.....	94
6.7 Hassas terazi.	95
6.8 pH metre.	96
6.9 Ultraviyole-görünür spektrofotometre.....	96
6.10 Krom analiz çözeltileri.	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.11 Krom analizi için kalibrasyon eğrisi.....	98
6.12 Nikel analizi için kalibrasyon eğrisi.	98
6.13 Nikel analiz çözeltileri.....	99
6.14 Krom (VI) iyonlarının elektrodiyaliz ile ayrılması.	101
6.15 Nikel (Ni ²⁺) iyonlarının elektrodiyaliz ile ayrılması.	102
7.1 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin GV'ye etkisi.	112
7.2 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin ET'ye etkisi.	112
7.3 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin AV'ye etkisi.	113
7.4 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin akıya etkisi.....	113
7.5 50 mg/L Cr (VI) - Gerilim değişiminin 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi..	113
7.6 50 mg/L Ni ²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin GV'ye etkisi.	114
7.7 50 mg/L Ni ²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin ET'ye etkisi.	114
7.8 50 mg/L Ni ²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin AV'ye etkisi.	114
7.9 50 mg/L Ni ²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin akıya etkisi.....	115
7.10 50 mg/L Ni ²⁺ - Gerilim değişiminin 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.....	115
7.11 50 mg/L Cr (VI) - B _{Na2SO4} 'nın GV'ye etkisi.	120
7.12 50 mg/L Cr (VI) - B _{Na2SO4} 'nın ET'ye etkisi.	120
7.13 50 mg/L Cr (VI) - B _{Na2SO4} 'nın AV'ye etkisi.	120
7.14 50 mg/L Cr (VI) - B _{Na2SO4} 'nın akıya etkisi.....	121
7.15 50 mg/L Cr (VI) - B _{Na2SO4} 'nın 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.....	121
7.16 50 mg/L Ni ²⁺ - B _{Na2SO4} 'nın GV'ye etkisi.	121
7.17 50 mg/L Ni ²⁺ - B _{Na2SO4} 'nın ET'ye etkisi.	122
7.18 50 mg/L Ni ²⁺ - B _{Na2SO4} 'nın AV'ye etkisi.	122
7.19 50 mg/L Ni ²⁺ - B _{Na2SO4} 'nın akıya etkisi.....	122
7.20 50 mg/L Ni ²⁺ - B _{Na2SO4} 'nın 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.	123
7.21 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin GV'ye etkisi.	128
7.22 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin ET'ye etkisi.	128
7.23 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin AV'ye etkisi.	128
7.24 50 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin akıya etkisi.	129

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.25 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.....	129
7.26 50 mg/L Ni ²⁺ - pH değişiminin GV'ye etkisi.....	129
7.27 50 mg/L Ni ²⁺ - pH değişiminin ET'ye etkisi.....	130
7.28 50 mg/L Ni ²⁺ - pH değişiminin AV'ye etkisi.....	130
7.29 50 mg/L Ni ²⁺ - pH değişiminin akıya etkisi.....	130
7.30 50 mg/L Ni ²⁺ - pH değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.....	131
7.31 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin GV'ye etkisi.....	134
7.32 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin ET'ye etkisi.....	134
7.33 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin AV'ye etkisi.....	134
7.34 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin akıya etkisi.....	135
7.35 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.....	135
7.36 50 mg/L Ni ²⁺ - Debi değişiminin GV'ye etkisi.....	135
7.37 50 mg/L Ni ²⁺ - Debi değişiminin ET'ye etkisi.....	136
7.38 50 mg/L Ni ²⁺ - Debi değişiminin AV'ye etkisi.....	136
7.39 50 mg/L Ni ²⁺ - Debi değişiminin akıya etkisi.....	136
7.40 50 mg/L Ni ²⁺ - Debi değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.....	137
7.41 50 mg/L Cr (VI) - GV, ET ve AV'ye etkisi.....	142
7.42 100 mg/L Cr (VI) – GV, ET ve AV'ye etkisi.....	142
7.43 100 mg/L Cr (VI) - Akıya etkisi.....	142
7.44 120 mg/L Cr (VI) – GV, ET ve AV'ye etkisi.....	143
7.45 120 Cr (VI) - Akıya etkisi.....	143
7.46 150 mg/L Cr (VI) – GV, ET ve AV'ye etkisi.....	143
7.47 150 Cr (VI) - Akıya etkisi.....	144
7.48 Derişim değişiminin GV, ET ve AV ile ilişkisi.....	144
7.49 50 mg/L Ni ²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.....	144
7.50 100 mg/L Ni ²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.....	145
7.51 100 mg/L Ni ²⁺ - Akıya etkisi.....	145
7.52 120 mg/L Ni ²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.....	145
7.53 120 mg/L Ni ²⁺ - Akıya etkisi.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.54 150 mg/L Ni ²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.	146
7.55 150 mg/L Ni ²⁺ - Akıya etkisi.	146
7.56 Derişim değişiminin GV, ET ve AV ile ilişkisi.....	147
7.57 Sınırlayıcı akım yoğunluğu; akım-voltaj eğrisi, 50 mg/L Cr (VI) derişimi.	148
7.58 Sınırlayıcı akım yoğunluğu; akım-voltaj eğrisi, 50 mg/L Ni ²⁺ derişimi.	148
7.59 Tuzların, bazı molar derişimler için iyonik iletkenliği (25 °C)	153
7.60 pH ve potansiyelin bir fonksiyonu olarak kimyasal krom türleri	156
7.61 25 °C'de nikel-su sistemi için potansiyel pH denge diyagramı.	158
7.62 Derişim değişiminin giderim verimine etkisi.	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Genel su kirletici türleri (Manahan, 2017)	6
2.2 Bazı elementlerin kaynakları ve özellikleri (Manahan, 2013; Sanchez, 2008; Spellman, 2003).....	7
2.3 Bazı ağır metal giderim yöntemleri avantaj ve dezavantajları (Bui vd., 2019).....	10
3.1 Membranların tarihsel gelişimi (1980 öncesi) (Wang vd., 2011).....	18
3.2 Bazı membran süreçleri ve yürütücü kuvvetler (Mulder, 1997)	28
3.3 Membran ayırma süreci ve uygulamaları (Merbel vd., 1993).....	29
3.4 Ultrafiltrasyonun temel uygulamaları (Caetano vd., 1995).....	34
3.5 Ters Osmoz Pazar Uygulamaları (Caetano vd., 1995)	37
3.6 Mikrofiltrasyon uygulamaları (Caetano vd., 1995).....	40
4.1 Yaygın olan elektrot malzemeleri (Walsh ve Pletcher, 1993-92)	50
4.2 İyon değişim grupları (Scott ve Hughes, 1996).....	54
4.3 ED uygulamaları (Fidaleo ve Moresi, 2006; Scott ve Hughes, 1996).....	64
6.1 Membranların genel özellikleri (Karabacakoğlu vd., 2014).....	95
7.1 5 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	106
7.2 10 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	107
7.3 15 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	107
7.4 20 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	108
7.5 25 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	108
7.6 30 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	109
7.7 5 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni ²⁺ , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	109

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.8 10 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	110
7.9 15 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	110
7.10 20 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	111
7.11 25 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	111
7.12 30 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	112
7.13 $B_{Na_2SO_4}=0,05$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	116
7.14 $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	116
7.15 $B_{Na_2SO_4}=0,2$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	117
7.16 $B_{Na_2SO_4}=0,3$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	117
7.17 $B_{Na_2SO_4}=0,05$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	118
7.18 $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	118
7.19 $B_{Na_2SO_4}=0,2$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	119
7.20 $B_{Na_2SO_4}=0,3$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	119
7.21 pH=2 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	124

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.22 pH=3 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	124
7.23 pH=3,75 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	125
7.24 pH=4,59 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	125
7.25 pH=2 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	126
7.26 pH=3 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	126
7.27 pH=4 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	127
7.28 pH=5,67 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	127
7.29 $V_B=40,3$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk).....	132
7.30 $V_B=50,375$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk).....	132
7.31 $V_B=40,3$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk).....	133
7.32 $V_B=50,375$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk).....	133
7.33 $C_0=50$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	138
7.34 $C_0=100$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	138
7.35 $C_0=120$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	139

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.36 $C_0=150$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	139
7.37 $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	140
7.38 $C_0=100$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	140
7.39 $C_0=120$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	141
7.40 $C_0=150$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	141
7.41 Sınırlayıcı akım yoğunluğu deney sonuçları (25 Volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)	147
7.42 Sınırlayıcı akım yoğunluğu deney sonuçları (20 Volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk).....	148

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Sıcaklık birimi, santigrat
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
Å	Angstrom
C _o	Başlangıç derişimi (mg/L)
C	Son derişim (mg/L)
t	Zaman (dk)
V	Hacim (L)
F	Faraday sabiti (96,485 A s/mol)
N, n	Hücre çifti sayısı
I	Akım (Amper)
Q _f	Akış hızı (m ³ /s)
Q	Akış hızı (L/s)
z	İyon yükü
A	Etkin membran alanı (cm ²)
J	Akı (mol/m ² s)
V _E	Elektrolit bölmeleri debisi (Akış hızı) (mL/dk)
V _B	Besleme çözeltisi debisi (Akış hızı) (mL/dk)
B _{Na2SO4}	Besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı (g)
E _{Na2SO4}	Elektrolit bölmeleri sodyum sülfat miktarı (g)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
ED	Elektrodiyaliz
ADM	Anyon Değişim Membranı
KDM	Katyon Değişim Membranı
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BPM	Bipolar Membran
GV	Giderim Verimi (%)
AV	Akım Verimi (%)
ET	Enerji Tüketimi (W sa/L)
pKa ₁ , pKa ₂	Ayrışma sabitleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Evrende insanoğlunun hayatını sürdürebilmesi için ihtiyaç duyduğu birçok kaynak vardır. Bunlardan bir tanesi de sudur. Maalesef ki günümüzde çeşitli çevresel faaliyetlerden dolayı sular kirlenmekte ve tahribata uğramaktadır. Bunun sonucu olarak da insanların ve doğadaki diğer canlıların yaşam kalitesi düşmekte, ekonomik sıkıntılar yaşanmakta ve çevrenin yaşam alanında daralmalar olmaktadır. Bununla beraber nüfus artışının ve teknolojinin gelişmesinin etkisiyle su kıtlığı da geleceğimizi tehdit etmektedir. Su kaynaklarımızı kirlilikten korumak, çevreye saçılan atık suların zararlarını önlemek ve ortaya çıkan su kıtlığına çözüm getirmek amacıyla atık su ve evsel atık su yönetmelikleri çıkarılmıştır. Evsel atık suda çeşitli organizmaların, virüslerin ve toksik olan maddelerin verimli bir şekilde uzaklaştırılmamasından dolayı sağlık problemleri de yaşanmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu da ortaya çıkan atık sularda boyalar, ağır metaller, pestisitler, yağ ve inorganik madde bulunması ve bunların insanlarda ve diğer canlılarda kalıcı hasara sebep olmalarından dolayı bu tür zararlı maddelerin uzaklaştırılması gerektiği kanısına varılmıştır. Amaç hem sağlıklı bir çevrede yaşanmasını sağlamak hem de su kaynaklarının devamlılığını sağlayarak geleceğimizi güvence altına almaktır (Al-Amshawee vd., 2020).

Ağır metaller insan kaynaklı eylemler sonucunda (kaynak, pestisit kullanımı, madencilik, eritme, metal kaplama tesisleri, gübre endüstrileri gibi işlemler) ve doğal olarak (volkanik patlama) çevreye salınmaktadır. Ağır metallere bazılarının küçük miktarları gerekli olduğu gibi bazılarının da küçük değerleri insanlarda ve canlılarda kalıcı hasarlar bırakmaktadır. Ayrıca ağır metaller parçalanamazlar ve canlılarda birikebilirler. Sanayi atık sularında en çok bulunan ağır metallere bazılarını nikel, bakır, krom, çinko, kadmiyum ve kurşundur. Örneğin çinko insan vücuduna gereklidir ama çok fazla miktarı anemiye, bulantıya ve cildin etkilenmesine sebep olabilir. Bakır da hayvanlar için önemlidir ama ölüme sebep olabilir. Nikel belirlenen seviyeyi aştığı durumlarda akciğer ve böbrek problemlerine sebep olabilir. Cıva merkez sinir sistemine zarar verecek kadar toksiktir. Kadmiyuma maruz kalınma ölümlerle sonuçlanabilir. Kurşun beyin fonksiyonlarına zarar verir. Krom su varlığında krom (III) ya da krom (VI)'dır. Krom (III), krom (VI)'dan daha az zehirlidir. Krom (VI) insan vücudunu olumsuz etkiler (Ferreira vd., 2019; Fu ve Wang, 2011).

Ağır metalleri ortadan kaldırmak ya da azaltmak için çeşitli yöntemler vardır. Geleneksel yöntemler olan ekstraksiyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ve kimyasal çökeltme bunlardan bazılarıdır. Ancak bu işlemlerin de kendine göre eksik yanları vardır. Örneğin iyon değişim sürecinde ikinci bir kirlilik olan reçine kabuklaşması olabilir. Kimyasal çökeltme işleminde başka metallerinde çökertilmesinden dolayı olması gerekenden daha az seviyede istenilen metal çökeltilebilir (Ferreira vd., 2019).

Son zamanlarda nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi membran ayırma süreçleri atık su arıtımında önemli bir rol oynamaktadırlar. Geleneksel ayırma yöntemlerindeki sıkıntılar göz önünde bulundurularak onlara alternatif olarak çıkarılmıştır. Aynı zamanda daha ucuz, kullanımı kolay, basit ölçeklendirme ve düşük enerji tüketimlerinden dolayı da fiziksel ayırma teknikleriyle rekabet halindedir.

Elektrodiyaliz de bir membran ayırma tekniğidir. Tuzlu suyun tuzsuzlaştırılması için yaklaşık 50 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu süreçte katyon ve anyon değişim membranı kullanılmaktadır. Katyon değişim membranında sabit negatif yükler vardır ve katyonları geçirir, anyon değişim membranında ise sabit pozitif yükler vardır anyonları geçirir. Bu membranlar sayesinde sisteme bağlanan güç kaynağı ile ortamdaki iyonlar akımı taşıyarak atık sudan uzaklaşırlar (Strathmann, 2010). Bu sistem gıdada ürünlerin saflaştırılmasında, yoğunlaştırılmasında, deniz suyunun tuzsuzlaştırılmasında, ilaç sektöründe kullanılmaktadır. Ağır metal giderimi ile ilgili de olumlu sonuç vermiş birçok çalışma bulunmaktadır.

Ağır metallere den biri olan nikel doğada bulunan metalik bir elementtir. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı bileşikleri endüstride çokça kullanılmaktadır. Nikel çinko dökümlerde, gümüş rafinerilerinde ve pillerde kullanılır (Denkhaus ve Salnikow, 2002). Ayrıca nikel elektrokaplama, mühendislik, dekoratif gibi uygulama alanlarını kapsayan geniş bir yelpazeye sahip çok yönlü bir bitirme işlemdir. Nikel insan üzerinde kronik ve akut etkilere sebep olabilecek mide ve cilt hastalıklarına yol açabilir (Bernardes vd., 2014). Nikel ağır metal olmakla birlikte, birikimi de son derece zararlıdır. Nikel immünotoksik, nörotoksik, hemotoksik, nefrotoksik ve genotoksik bir ajandır. Kanserojen olmakla birlikte pulmoner toksisiteye ve üreme toksisitesine de neden olur. Nikelin kanserojen potansiyeli, nikel bileşiklerinin çözünürlüğüyle bağlantılıdır. Çözünmeyen nikel bileşikler daha çok kanserojendir (Rizvi vd., 2020). Diğer ağır metal olan krom, nükleer santrallerde, kimyasala dayanıklı vanalarda, jet motorlarında, kimyasal aşınmaya ve ısıya dirençli bir materyalin gerekli olduğu uygulamalarda

kullanılan paslanmaz çelikteki kullanımı nedeniyle endüstriyel alanda gelişmiş toplumlar için çok önemlidir (Manahan, 2010). Ayrıca krom pigment sentezi, boya, elektrokaplama, petrol ürünleri sentezi, tekstil, alaşımlama, seramik gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Bui vd., 2019). Deri bazlı endüstriler, ham deriyi kullanım aşamalarında krom içeren tabaklama malzemelerinin yaklaşık %90'nını kullanırlar. Kromun yanı sıra farklı metallerde kullanılır. Bu nedenle çıkan atık su çok karışıktır. Atık sudaki krom çevresel açıdan çok tehlikelidir. Kromla kaplanmış malzemelerden kromun tekrar çıkarılması imkânsız denecek seviyededir (Manahan, 2010). Ayrıca krom (VI) (dikromat) iyonu, toksik, mutajenik ve kanserojendir. İnsanlarda cilt tahrişine, göz hastalıklarına ve solunum problemlerine sebep olabilir. Canlı dokulardaki Cr (VI) birikimi, karaciğer ve böbreklerde de ciddi sorunlara neden olabilir (Bui vd., 2019), bu nedenle de kullanımı azaltılmalıdır (Manahan, 2010).

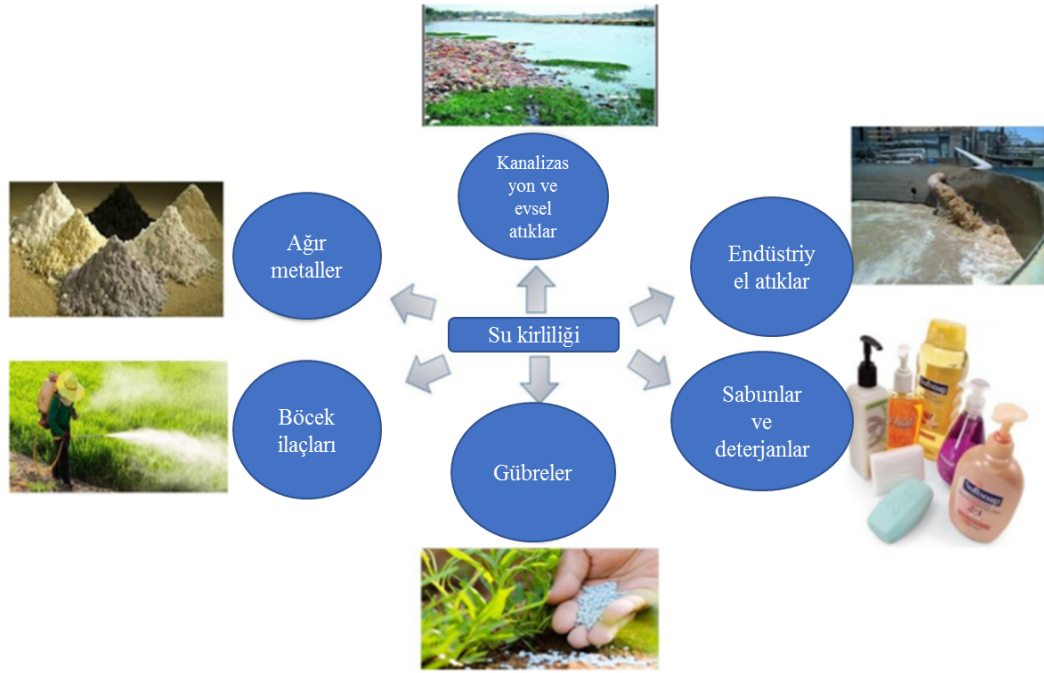
Bu tez çalışmasında model çözeltilerden krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) elektrodializ yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Model çözeltiler kullanılarak yapılan bu deneyde gerilimin etkisi, pH etkisi, iletkenlik arttırıcı olarak sodyum sülfat etkisi, debi (hız) değişiminin etkisi ve derişim değişiminin etkisi incelenmiştir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda giderim verimi, enerji tüketimi, akım verimi, akım yoğunluğu ve akı hesaplanmıştır.

2. ATIK SUDA METAL KİRLİLİĞİ

2.1. Su Kirliliği

Çevresel problemler, geniş alanda uzun süreli, sebep-sonuç bağlantılı bazen de belirsizlikler gibi belli başlı özellikleri vardır. Çevresel sıkıntılar, özellikle sanayi devriminden sonra daha çok olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bunların başında da su ve suyun kirliliği gelmektedir (Akitsu, 2019). Su kirliliği sebeplerinin genel olarak gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir (Pandey, 2017). Su evsel, endüstriyel, tarımsal ve çevresel faaliyetlerde kullanılmaktadır. Her canlının ve hatta evrendeki her işleyişin suya ihtiyacı olduğu için önemli bir kaynaktır (Akitsu, 2019). Aynı zamanda su evrende çok kolay bulunan ve ucuz olan bir ham maddedir. Yoğunlaşma ve yüksek buharlaşma ısısı gibi benzersiz fiziksel özelliklere sahip olduğu için de kullanılır (Manahan, 2007). Su iki şekilde sınıflandırılabilir. Bunlardan birincisi musluk suyu ya da kanalizasyon suyu olarak ifade edilen canlı su, tarımsal su ve endüstriyel sudur. Diğeri ise; tatlı su kaynaklarıdır (kimyasal) (Akitsu, 2019)

Su kirliliği, nehirler, göller, okyanuslar ve yer altı suları gibi su kütleleri üzerindeki insan kaynaklı bir takım olumsuz etkileri ifade eder. Somutlaştırmak gerekirse içme suyu standardını kötüleştiren parametreler kimyasal maddeler, bakteriler, bulanıklıkta değişiklik ve organik madde artışıdır. Endüstriyel ve evsel atık su, kirliliğin ana kaynaklarıdır. Hatta evsel atık su, su kirliliğinin yaklaşık %70’ini oluşturmaktadır. Evsel atık su, çözülmüş inorganik ve organik maddeleri içerir. Göl ve nehir gibi halka açık alandaki kirlilik su kirliliği olarak kabul edilmekle birlikte, okyanus ve deniz kirliliği ise; deniz kirliliği olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.1 Su kirliliği.

Su kirliliğinin çeşitli nedenleri ve türleri vardır (Akitsu, 2019). Bununla ilgili genel bilgi Çizelge 2.1’de verilmiştir (Manahan, 2017). Toprakta Cd (kadmium), Cr⁺⁶ (heksavalent krom), Pd (paladyum), As (arsenik), Hg (cıva) gibi ağır metalller, hidrokarbon, tarımsal kimyasallar, P (fosfor), CN⁻ (siyanür), Cl⁻ (klor), ve organik tuzlar bulunmaktadır. Bunlarında hem toprağa hem suya oradan da doğaya çeşitli zararları vardır. Endüstriler de organik toksinler, reçine peletleri, petrol, ağır metaller ve besinler içeren atık suları serbest bırakmaktadırlar. Hepsinin bir sonucu olarak gerek içme suyu gerekse farklı işlemlerde kullanılacak su kalitesini yitirmekle birlikte bunun zararları da doğaya yansımaktadır (Akitsu, 2019).

Çizelge 2.1 Genel su kirletici türleri (Manahan, 2017)

Kirletici Sınıfı	Önemi
Az rastlanan elementler	Sucul biyota, toksisite
Ağır metaller	Sucul biyota, toksisite
Organik olarak bağlı metaller	Metal taşıma
İnorganik kirleticiler	Sucul biyota, toksisite
Asitlik, alkalinite, tuzluluk,	Su kalitesi, sucul yaşam
Pestisitler	Toksisite, sucul biyota, yaban hayatı
Deterjanlar	Ötrofikasyon, yaban hayatı, estetik
Kanalizasyon, insan ve hayvan atıkları	Su kalitesi, oksijen seviyesi
Tat, koku ve renk	Estetik
Sedimanlar	Su kalitesi, sucul biyota, yaban hayatı
Kimyasal kanserojenler	Kanser insidansı
Patojenler	Sağlık etkileri
Petrol atıkları	Yaban hayatı, estetik üzerine etkisi

2.2. Ağır Metaller ve Çevresel Sorunları

Ağır metaller, özgül ağırlıkları 4-5 arasındadır ya da bu aralıktan daha fazladır. Bunlar çinko (Zn), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), altın (Au), demir (Fe), kurşun (Pb), gümüş (Ag), mangan (Mn), kalay (Sn), nikel (Ni), arsenik (As), kobalt (Co), molibden (Mo), tungsten (W), platin (Pt), bizmut (Bi), plütonyum ve uranyumdur (U) (Akitsu, 2019).

20. yüzyılda, çeşitli madenlerden ve fabrikalardan çıkan atıklar nedeniyle insan vücudunda ağır metaller birikmiştir. Bu metaller canlılarda ve ekosistemde ağır tahribata sebep olmaktadır. Bu birikimden dolayı çeşitli hastalıklar ortaya çıkmakla birlikte sakat kalanlarda olmuştur. Hatta metallerin bazıları insanların ölümüne de sebebiyet vermektedir. Örneğin Ashio bakır madeni kirlilik kaynaklı metil cıvadandır dolayı Minamata hastalığı, kadmiyum zehirlenmesinin neden olduğu Itai-Itai hastalığı bunlardan bazılarıdır. 2. Dünya savaşında böcek öldürmek amaçlı organik cıva bileşiği kullanılmıştır, ancak günümüzde olumsuz etkilerinden dolayı yasaklanmıştır. Bu tür sebeplerden dolayı, belli bir sınırı aşan ağır metallerin toksik olduğu kanısı hala devam etmektedir (Akitsu, 2019). Atık sudaki bazı

ağır metallerin kaynakları ve etkileri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Manahan, 2013; Sanchez, 2008; Spellman, 2003).

Çizelge 2.2 Bazı elementlerin kaynakları ve özellikleri (Manahan, 2013; Sanchez, 2008; Spellman, 2003)

Element	Kaynağı	Önemi ve Etkisi
Cıva	Kimyasal üretim, zirai ilaçlar, pil, metalürji, Endüstriyel atık, madencilik, kömür	Zehirli, merkezi sinir sistemi bozuklukları
Gümüş	Madencilik	Cildi griye çevirir
Krom	Metal kaplama, elektrokaplama, madencilik	Cr (IV) olarak zehirli
Nikel	Elektrokaplama	Merkezi sinir sistemi bozuklukları
Kurşun	Endüstriyel atık, madencilik, yakıt, zirai ilaçlar, metalürji	Sinir sistemi hasarı ve böbrek etkileri, insanlara toksik
Arsenik	Madencilik yan ürünü, kimyasal atık	Toksik, kanserojen olabilir
Çinko	Endüstriyel atık, metal kaplama, sıhhi tesisat	Bitkiler için yüksek seviyelerde zehirli
Selenyum	Doğal kaynaklar, kömür	Merkezi sinir sistemi bozuklukları
Kadmiyum	Madencilik, elektrokaplama	Sulama suyu olarak kullanılması ve zehirlenmeye sebep olması

2.3. Çalışmada Kullanılan Ağır Metaller

2.3.1. Krom ve etkileri

Dünyanın çekirdek kabuğunda bol miktarda bulunan 17. element kromdur (Bui vd., 2019). Erime noktası 1903 °C (santigrat), kaynama noktası 2642 °C ve gümüşümsü bir renge sahiptir (Manahan, 2007). Krom (+2) değerliğine de sahip olmakla birlikte, çevrede krom (III) ve krom (VI) mevcuttur ve bunlar en kararlı halleridir. Krom (III), eser miktarda bulunan ve gerekli bir elementtir. Oksijenle de güçlü kompleks oluşturabilir (Bui vd., 2019).

Çözelti içindeki krom (VI), krom (III)'e indirgenebilir. Krom (III) ise suda çözünmez ve esas olarak topraktaki organik maddeye bağlıdır (Manahan, 2010; Bui vd., 2019). Krom (VI) aslında, $(CrO_4)^{2-}$ (kromat) ve CrO_3 (krom trioksit) olarak bulunur. Bunlar kromun daha çözünür ve yüksek oranda toksik formlarıdır (Bui vd., 2019).

Krom, nükleer santrallerde, kimyasala dayanıklı vanalarda, jet motorlarında, kimyasal aşınmaya ve ısıya dirençli bir materyalin gerekli olduğu uygulamalarda kullanılan paslanmaz çelikteki kullanımı nedeniyle endüstriyel alanda gelişmiş toplumlar için çok önemlidir (Manahan, 2010). Ayrıca krom pigment sentezi, boya, elektrokaplama, petrol ürünleri sentezi, tekstil, alaşımlama, seramik gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Bui vd., 2019).

Deri bazlı endüstriler, ham deriyi kullanım aşamalarında krom içeren tabaklama malzemelerinin yaklaşık %90'nını kullanırlar. Kromun yanı sıra farklı metallerde kullanılır. Bu nedenle çıkan atık su çok karışıktır. Atık sudaki krom çevresel açıdan çok tehlikelidir (Bui vd., 2019). Kromla kaplanmış malzemelerden kromun tekrar çıkarılması imkânsız denecek seviyededir (Manahan, 2010). Ayrıca krom (VI) (dikromat), metali toksik, mutajenik ve kanserojendir. İnsanlarda cilt tahrişine, göz hastalıklarına ve solunum problemlerine sebep olabilir. Canlı dokulardaki Cr (VI) birikimi, karaciğer ve böbreklerde de ciddi sorunlara neden olabilir (Bui vd., 2019), bu nedenle de kullanımı azaltılmalıdır (Manahan, 2010).

2.3.2. Nikel ve etkileri

Nikel, periyodik tabloda 10B grubunda yer alan bir geçiş elementidir ve atom numarası da 28'dir. Atom ağırlığı 58,693 gramdır ve 5 kararlı, 19 kararsız izotopa sahiptir. Gümüş beyazı rengi vardır (Rizvi vd., 2020). Erime noktası 1455 °C, kaynama noktası 2835 °C'dir. Alaşımlarda, madeni paralarda, depolama pillerinde kullanılır (Manahan, 2007-309). Nikel seyreltik nitrik asitte çözünür ama konsantre nitrik asitte çözünmez. Ayrıca nikel karbon monoksiti absorbe etme yeteneğine sahiptir (Denkhaus ve Salnikow, 2002).

Nikel çinko dökümlerde, gümüş rafinerilerinde ve pillerde kullanılır (Denkhaus ve Salnikow, 2002). Ayrıca nikel elektrokaplama, mühendislik, dekoratif gibi uygulama

alanlarını kapsayan geniş bir yelpazeye sahip çok yönlü bir bitirme işlemidir. Nikel kaplamada, diğer galvanik işlemler gibi metal banyoları ve durulama suyu kullanılır ve sonuçta değişen metal derişimli atık su ortaya çıkar. Galvanik prosesler, metal kaplama banyolarına ve durulama suyuna dayandığı için bu tür işlemler yüksek miktarlarda tuz ve metal içeren atık su üretirler. Suyu ve kimyasalları geri kazanmak ya da kaynakları korumak için bu suyun arıtılması gerekir. Nikel de büyük hacimde atılan bu atık suda bulunur. Nikel insan üzerinde kronik ve akut etkilere sebep olabilecek mide ve cilt hastalıklarına yol açabilir (Bernardes vd., 2014). Nikel ağır metal olmakla birlikte, birikimi de son derece zararlıdır. Nikel immünotoksik, nörotoksik, hemotoksik, nefrotoksik, genotoksik bir ajandır. Kanserojen olmakla birlikte pulmoner toksisiteye ve üreme toksisitesine de neden olur. Nikelin kanserojen potansiyeli, nikel bileşiklerinin çözünürlüğüyle bağlantılıdır. Çözünmeyen nikel bileşikler daha çok kanserojendir (Rizvi vd., 2020). Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, nikel bileşiklerinin tümöre sebebiyet verdiği sonucuna varılmıştır (Denkhaus ve Salnikow, 2002).

Nikelin bu gibi olumsuz etkilerinden dolayı, Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü 1990 yılında nikelin kanserojen olma durumunu değerlendirerek, metalik nikel hariç nikel bileşiklerinin insanlar için kanserojen olduğunu söylemiştir ve kanserojen sınıfında olarak tanımlamıştır (Denkhaus ve Salnikow, 2002).

2.4. Ağır Metallerin Giderim ve Geri Kazanılmasında Uygulanan Yöntemler

Ağır metaller, özgül ağırlıkları 5'ten büyük, atom ağırlıkları 63,5 ile 200,6 arasında olan elementlerdir (Fu ve Wang, 2011). Kurşun, manganez, kadmiyum, krom, nikel, gümüş, siyanür gibi ağır metaller endüstriyel ya da evsel faaliyetler sonucunda atık sularda birikirler ve kolayca çıkarılamazlar. Canlılar için faydalı olmakla birlikte yüksek miktarları çevreye çok zararlıdır. Bu nedenle de atık suların arıtılıp, ağır metallerin giderilmesi ya da geri kazanılması gerekmektedir. Geleneksel yöntemler bazı dezavantajlar içerdiğinden dolayı, alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bazı ağır metal giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'te verilmiştir (Bui vd., 2019).

Çizelge 2.3 Bazı ağır metal giderim yöntemleri avantaj ve dezavantajları (Bui vd., 2019)

Giderim Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal çöktürme	Basit ve ekonomik olarak uygun	Çamur uzaklaştırılması ile ilgili çamur üretimi ve süreci
Pıhtılaşma-flokülasyon	Kullanımı kolay, askıda katı maddelerin uzaklaştırılmasında yüksek performans	Çamur uzaklaştırılması ile ilgili çamur üretimi ve süreci
Çözünmüş havada yüzdürme	Ucuz, daha kısa hidrolik saklama süresi	Daha iyi sonuçlar için ardışık işlemlerin gerçekleştirilmesi gerektiğinden daha az verimlilik
İyon değişimi	Çevre dostu, daha az zaman tüketimi	Reçineleri pahalı, bütün metal iyonları için uygun değil
Ultrafiltrasyon	Daha az alan ihtiyacı	Pahalı, sık bakım gerekli
Nanofiltrasyon	Kullanımı kolay, yüksek red oranı	Pahalı, sık bakım gerekli
Ters osmoz	Yüksek çalışma koşullarına dayanabilir	Pahalı, sık bakım gerekli

2.4.1. Kimyasal çöktürme

Basit ve işletilmesi ucuz olduğu için endüstride yaygın bir şekilde kullanılır. Çökeltme işlemlerinde, çözünmeyen çökelti oluşması için kimyasallar ağır metaller ile reaksiyona girerler. Oluşan çökelti filtrasyon ya da sedimentasyon ile ayrılabilirler. Arıtılmış olan su daha sonra boşaltılır ve yeniden kullanılabilir. Geleneksel çökeltme işlemi, sülfür çökeltme ve hidroksit çökeltmeden oluşur. Hidroksit çökeltme işlemi düşük maliyet, basitlik ve pH kontrolü kolaylığı açısından çokça kullanılmaktadır. Metal hidroksitler, sedimentasyon ve flokülasyon işlemleriyle kolay bir şekilde ayrılabilirler. Sülfür çökeltmesi ise, toksik ağır metal iyonlarının işlenmesinde etkin bir şekilde kullanılan bir yöntemdir. Hidroksit çökeltme ile kıyaslandığı zaman, sülfür çökeltme prosedürü daha geniş bir pH aralığında metal uzaklaştırma sağlayabilir (Fu ve Wang, 2011).

2.4.2. İyon değişimi

Hızlı kinetik, yüksek oranda temizlik verimliliği, yüksek arıtma kapasitesinden dolayı atık sudan ağır metal ayrımında çokça tercih edilmektedir. Doğal ya da sentetik olan iyon değişim reçinesi, kationlarını metaller ile yer değiştirme özelliğine sahiptir ve hatta sentetik olanları metal çıkarmada daha etkilidir. Doğal zeolitler ise; bolca bulunmaları ve düşük maliyetli olma avantajıyla ağır metal çıkarımında etkilidirler. En yaygın kation değiştiriciler, karboksilik asit grupları (-COOH) ile zayıf asit reçineleri ve sülfonik asit grupları (-SO₃H) ile kuvvetli asidik reçinelerdir. İlk metal derişimi, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi parametreler, ağır metallerin iyon değişimi işlemi ile uzaklaştırılmasında etkilidirler. Buna ek olarak iyonik yük de önemli bir rol oynar (Fu ve Wang, 2011).

2.4.3. Adsorpsiyon

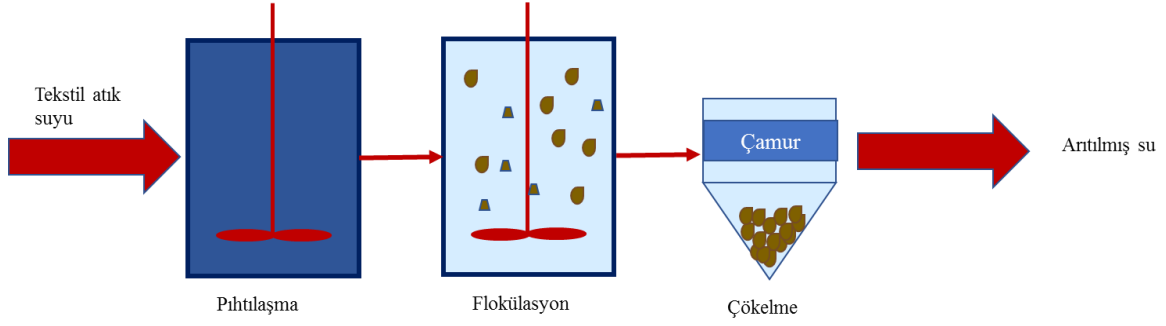
Adsorpsiyon, gaz ve sıvı karışımında bulunan moleküllerin denge durumu tamamlanana kadar bir adsorban (emici madde) üzerine yapışması işlemidir. Adsorpsiyon, yüzey bazlı bir süreçtir. Genellikle kemisorpsiyon (kovalent bağlanma) ve fizisorpsiyon (zayıf van der waals kuvveti) olarak sınıflandırılır. En önemli avantajı, sıvı atık olmaması ve düşük rejenerasyon enerji gerekliliğidir. 700 °C sıcaklığa kadar çalıştırılabilir. Endüstriyel ölçekte karbondioksit alıkoyma için kullanılmaktadır. (Sen, 2018). Adsorpsiyon, ağır metal içerikli suyun arıtılması için ekonomik ve etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon prosesi, tasarımı ve operasyon etkinliği sayesinde çoğunlukla arıtılmış kaliteli bir su sağlar. Bu işlem için kullanılan adsorbanlar, desorpsiyon (adsorpsiyonun tersi) işlemi ile geri kazanılabilir. Aktif karbonlar, ağır metal giderimi için yaygın kullanılmaktadırlar. Çünkü aktif karbonlar büyük mikro gözeneklere ve mezogözeneklere sahip olmakla birlikte büyük yüzey alanına sahiptirler. Bir başka adsorban olan karbon nanotüpler 1991 yılında Lijima tarafından keşfedilmiştir. Mükemmel özelliklerinden dolayı çok incelenmişlerdir. Araştırmalar sonucunda, karbon nanotüplerin kadmiyum, krom, nikel, bakır ve kurşun gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında verimli olduğu görölmüştür (Fu ve Wang, 2011).

2.4.4. Membran filtrasyon

Kolay çalıştırılmaları, yüksek verimlilik ve basit ve kolay dizayn edilebilme özelliklerinden dolayı, membran filtrasyon teknolojisi umut vadetmektedir. Bunlar, ters osmoz, elektrodializ, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyondur. Ultrafiltrasyon, kolloidal ve çözünmüş maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır ve düşük basınçlarda çalışır. Ultrafiltrasyon membranlarının gözenek boyutları düşük molekül ağırlıklı çözünmüş metal iyonlardan daha büyüktür. Bu nedenle bu tür iyonlar ve hidratlı iyonlar ultrafiltrasyon membranlarından kolayca geçebilirler. Ters osmoz işleminde kirletici maddeler membrandan geçemezler. Arıtılmış haldeki saf su kirleticilerden ayrılarak membrandan geçer. Dünyanın tuz giderme prosesinin %20'sini ters osmoz oluşturmaktadır. Nanofiltrasyon, nikel, krom, bakır gibi ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılmasında kullanılan, ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında bulunan bir teknolojidir. Düşük enerji tüketimi, kullanım kolaylığı, güvenilirlik gibi avantajlara sahiptir. Elektrodializ süreci ise, diğer membran proseslerinden farklı olarak itici gücün basınç değil de elektriksel alan olduğu ve iyonların yüklü membranlar aracılığıyla (iyon değişim membranları) bulunduğu çözeltiden başka bir çözeltiye geçmesidir. Buradaki iyon değişim membranları anyon ve kation değişim membranlarıdır. Atık su arıtımı, deniz suyundan içme suyu eldesi, metal giderimi ve çeşitli gıda endüstrisi proseslerinde kullanılır (Fu ve Wang, 2011).

2.4.5. Pıhtılaşma-Flokülasyon

Pıhtılaşma ve flokülasyon, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi tekstil atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan fiziko kimyasal bir işlemdir. Bu işlemin ardından da çökeltme kullanılarak ağır metaller uzaklaştırılır. Bu işlem toplam kirletici yükünü azaltır ve atık sınının rengini etkin bir şekilde giderir. Yan ürün oluşturmadan boyayı atık sudan ayırır. Bu nedenle pıhtılaşma ve flokülasyon süreci toksik olmamakla birlikte tamamen zararsızdır (Zhang vd., 2021).

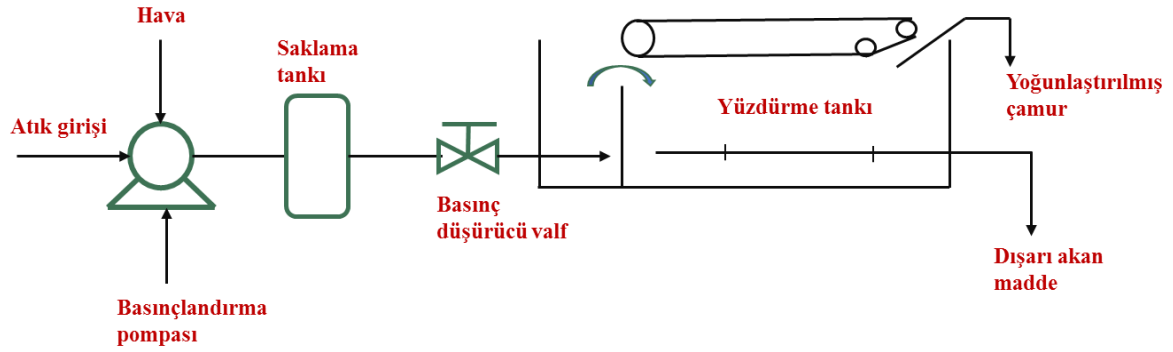


Şekil 2.2 Pıhtılaşma/flokülasyon prosesi.

Pıhtılaşmanın asıl amacı, asılı parçacıklar ve hidrofobik kolloidlerdir. Yeni bir tür pıhtılaştırıcı ile hem çözünmeyen maddeler hem de çözünen ağır metaller etkin olarak uzaklaştırılabilir. Flokülasyon, partikülleri kümeler halinde bağlama ve polimerlerin floklar arasında köprü oluşturma işlemidir (Fu ve Wang, 2011).

2.4.6. Yüzdürme

Flotasyon (yüzdürme), atık su arıtımı için günümüzde kendine kullanım alanı bulmuş bir yöntemdir. İyon yüzdürme, çözülmüş hava yüzdürme ve çökeltme yüzdürme, metal iyonlarının çözeltilerden ayrılması için kullanılır (Fu ve Wang, 2011). Yüzdürme, yağ, gres ve askıda katı maddelerin atık sudan ayırmak için kullanılır. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi çamurların yoğunlaştırılmasında ve ayrılmasında da kullanılır. Doğunluk seviyesine ulaşmak için atık akışı basınçlandırma pompasında havaya tutulur. Yüzdürme ünitesine gelen basınçlı hava-sıvı karışımı, atmosferik basınçta çok küçük hava kabarcıkları çıkarır. Topak parçacıklarına yapışan ve burada kalan hava kabarcıkları tarafından askıda katı maddeler ve çamur kütleleri yüzdürülür. Hava katı karışımı yukarı çıkarken, berrak hale gelen sıvı alttan çıkar (Eckenfelder, 2000).

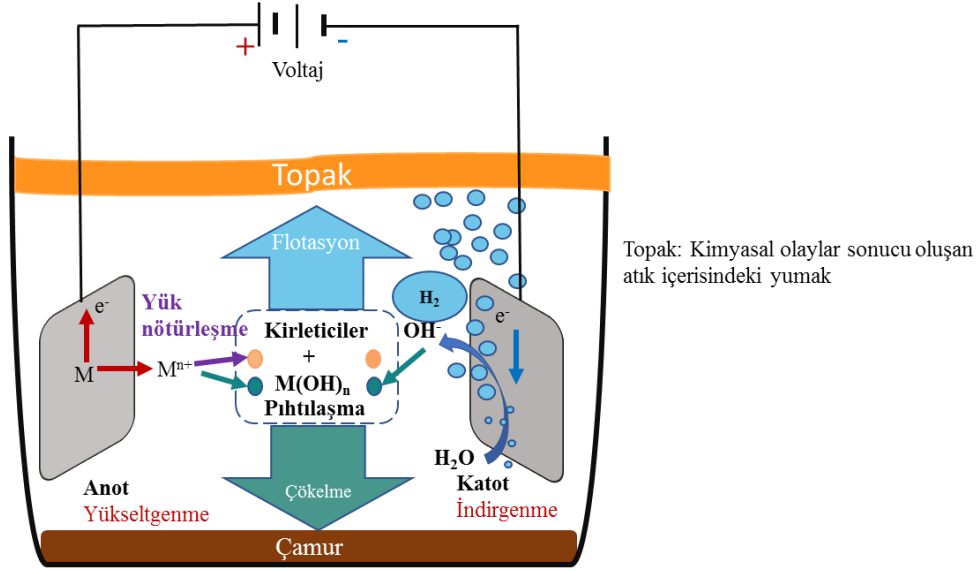


Şekil 2.3 Yüzdürme sisteminin şematik gösterimi.

2.4.7. Elektrokimyasal arıtma

Elektrokimyasal yöntemler, katot üzerine metal kaplanması ile, metal iyonlarının geri kazanımını içerir. Bu tür yöntemler, pahalı elektrik ve büyük sermaye yatırımından dolayı çok fazla uygulanmamışlardır. Elektro biriktirme, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon bazı elektrokimyasal arıtım yöntemleridir (Fu ve Wang, 2011).

Elektrokoagülasyon, demir veya alüminyum iyonlarını, demir veya alüminyum elektrotlarda çözerek yerinde koagülanları üretir (Fu ve Wang, 2011). Temel prensibi elektrolizden gelmektedir. Elektrolitten geçen doğru akım, elektrotlarda kimyasal reaksiyonu oluşturur. Sulu sistemlerdeki elektrokimyasal süreç elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon olmak üzere üç ana işlemde oluşur. Şekil 2.4'te gösterdiği gibi elektrokoagülasyon aşamasında, katotta hidrojen gazı salınırken, anotta metal katyonlar çözünür. Akım, metali katyonuna oksitler ve daha sonra metal elektrottan geçer. Bu işlem sırasında da su, hidroksil iyonuna ve hidrojen gazına ayrılır. Böylece elektrokoagülasyon, seçmiş olduğu iyonları (alüminyum, demir gibi) kullanarak metal katyon üretir (An vd., 2017).



Şekil 2.4 Elektrokoagülasyon sürecinin mekanizması.

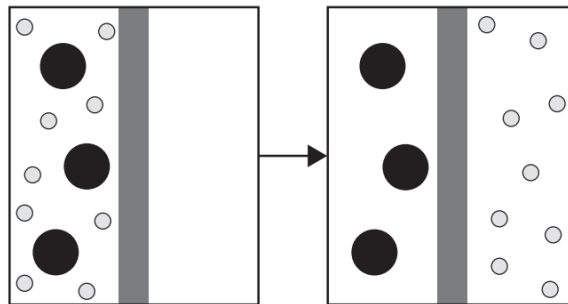
Elektroflotasyon, suyun elektrolizi sonucunda açığa çıkan oksijen ve hidrojen gazları ile kirleticileri su kütlesinin yüzeyinde yüzdürerek bir ayırma işlemi yapar. Bu işlemede katı/sıvı ayırma işlemidir. AĞır metal uzaklaştırılmasında uygulama potansiyeli yüksek bir süreçtir (Fu ve Wang, 2011). Ayrıca endüstriyel proseslerde, yıkama ve soğutma sistemlerinde kullanılan su için ön arıtma işlemi olarak kullanılır. Demir ve ağır metallerin dışında askıda kalan bileşiklerin ekstraksiyonunda, biodizel atık su arıtımında kullanılır. Elektroflotasyonun, yüksek derecede toksik olan kirleticileri sudan ayırma işlemini gerçekleştirmede hızlı, basit, çok verimli ve uygun sermayeli olduğu gözlenmiştir (De Q.Santiago Santos vd., 2018).

3. MEMBRAN VE MEMBRAN AYIRMA SÜREÇLERİ

3.1. Membranın Tanımı

Membran (zar), seçici geçirgen bir özelliğe sahip bariyerdir. Uygulanan yürütücü kuvvet sayesinde (ki bu kuvvet membran süreçlerine göre değişkendir) çözeltideki iyon, molekül ya da başka parçacıkların istenilen tarafa geçmesini sağlar. Böylece istenmeyen maddenin geçirgenliği azaltılmış olur. Membran kullanılan süreçlerde istenilen ürün membrandan geçen de olabileceği gibi membrandan geçmeden kalan da olabilir. Membranlar kimya biliminde önemli bir yer edinmiştir ve endüstri dalının birçok uygulamalarında kullanılmaktadır.

Saflaştırma, ayırma ve konsantrasyon süreçleri ile ilgili olmakla beraber, membran iki fazı birbirinden ayıran bir bariyer olarak açıklanabilir ve bileşenlerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlar (Wang vd., 2011). Bir membran prosesi göz önüne alındığında membrana beslenen akış sonucu membranın oluşturduğu bariyer nedeni ile bazı tanecikler membrandan geçerken bazı tanecikler ise membran tarafından tutulacaktır (Mulder, 1996). Membran prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir. Sağ tarafta birbiri ile karışmış bir çözelti bulunmaktadır. Ayırma işlemi gerçekleştiği zaman membrandan geçebilecek büyüklüğe sahip tanecikler sağ tarafa geçmektedir (Hoek ve Tarabara, 2013).



Şekil 3.1 Yarı geçirgen bir zar ile ayrılmış iki haznenin gösterimi.

3.2. Membran ve Membran Teknolojisinin Tarihi

Membran sistemlerinin üzerinde uzun yıllardan bu yana çok çeşitli çalışmalar olmuştur hatta 18. yüzyıldaki bilim adamlarının zamanında da membranlar üzerinde düzenli

yapılan araştırmalar gözlemlenmiştir. Örneğin Abbé Nollet 1748'de, diyaframdan suyun geçmesini sağlamak amacıyla yapmış olduğu yöntemi tanımlamak için 'osmoz' ifadesini kullanmıştır ve 'osmoz' olayı yanlışlıkla keşfedilmiştir. 1866'da Thomas Graham gaz difüzyon yasasını önermiştir. Membranlar kimyasalları geliştirmek için 19. ve 20. yüzyılın başlarında laboratuvar aleti olarak kullanılmıştır. Örneę olarak, Traube ve Pfeffer çözelti ozmotik basıncının ölçümleri için, Van't Hoff 1877'de ideal seyreltik çözeltilerin davranışını açıklayan yasayı geliştirmek için membranlardan faydalanmışlardır (Baker, 2004; Wang vd., 2011).

Bazı membran araştırmacıları, çeşitli zarlar ile denemeler yapmışlardır. Örneğin, sığır, hayvan bağırsağından elde edilen sosis kılıfı, domuz ve balık mesaneleri kullanılmıştır. Çeşitli denemelerden sonra tekrarlanabilirliği kolay olan nitroselülozu (pamuk veya selülozun başka bir şekli üzerine sülfürik ve nitrik asit karışımı dökerek elde edilen kimyasal madde) tercih edebileceklerini belirlemişlerdir. Bechhold nitroselüloz membranlarını hazırlamak için 1907 senesinde farklı bir yöntem geliştirmiştir. Bechhold'un tekniğinde değişiklikler yapan Bachmann, Elford, Ferry ve Zsigmondy, bu yöntemi geliştirmişlerdir. Mikro gözenekli kolodyon membranlar 1930'lu yılların başında ticari olarak bulunabilecek seviyeye gelmişlerdi. Erken gelişen mikrofiltasyon membran teknolojisi polimerlere hatta selüloz asetatlara kadar genişletilmiştir. İkinci dünya savaşının sonlarında, içme suyunda yapılan test ile membranların ilk kullanımı gerçekteşirilmiştir. Almanya ve Avrupa'nın çeşitli yerlerinde büyük tesislerdeki su güvenliğini test etmek için ihtiyaç duyulan filtreler Amerika Birleşik Devleti tarafından desteklenmiştir (Baker, 2004).

Geliştirilmiş membran unsurları 1960 yılına kadar sadece laboratuvar ve küçük ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır. O dönemlerde membran kullanımında çeşitli sıkıntılar olduğu için çok yaygın değildi. Çünkü membranlar yavaştı, pahalıydı ve kirlenme olayı fazlaydı. Bunların hepsinin çözümleri 30 yıl sonra oldu ve artık membran kullanımı çok ilerledi (Baker, 2004).

Membranların geliştirilmesiyle beraber, membran bazlı teknolojilerde gelişmiştir. Geleneksel metotlara kıyasla çok avantajlı oldukları içinde gerek endüstriyel ölçekte gerekse küçük ölçekli firmalarda ve laboratuvarlarda kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar doğrultusunda yayınlanan çeşitli makalelerde de membranların avantajları sayesinde verimli

sonuçların ortaya çıktığı görülmüştür. Var olan dezavantajları da ortadan kaldırmak için her türlü araştırma ve geliştirme çalışmaları bilimsel olarak yapılmaktadır. Membran bazlı teknolojilerin tarihsel gelişimi Çizelge 3.1’de verilmiştir

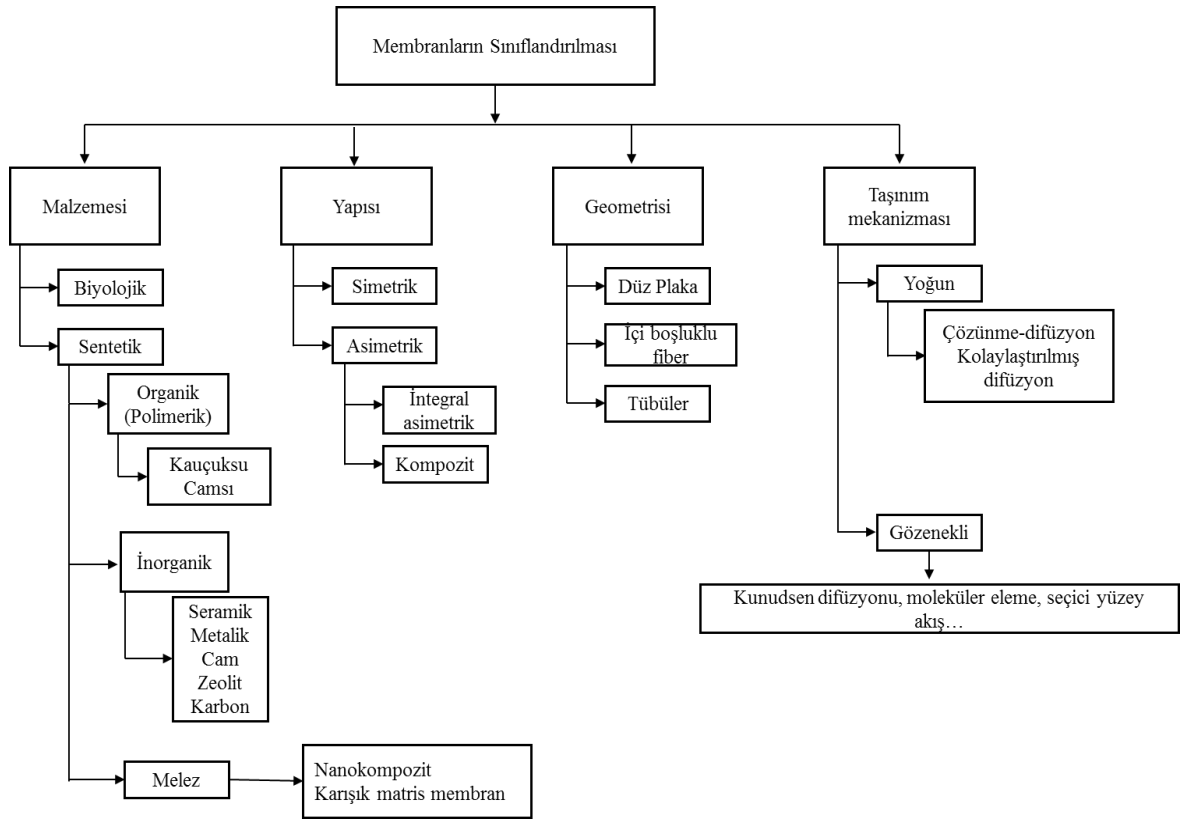
Çizelge 3.1 Membranların tarihsel gelişimi (1980 öncesi) (Wang vd., 2011)

Yıl	Gelişme	Bilim adamları
1748	‘Osmoz’ domuz mesanelerinden suyun geçirgenliği	Abbe Nollet
1833	Gazların difüzyon yasası	Thomas Graham
1855	Fenomenolojik yayılım yasaları	Adolf Fick
1860-1880’ler	Yarı geçirgen membranlar: Ozmotik basınç	M. Traube (1867), W. Pfeffer (1877), J.W. Gibbs (1878), J.H. van’t Hoff (1887)
1907-1920	Mikro gözenekli membranlar	R. Zsigmondy
1920’ler	Ters osmoz prototipi	L. Michaelis (1926), E. Manegod (1929), J.W. MicBain (1931)
1930’lar	Elektrodiyaliz (ED) membranları, modern membran elektrotları	T. Teorell (1935), K.H. Meyer ve J.F. Sievers (1936)
1950’ler	ED, mikrofiltrasyon ve hemodiyaliz, iyon değişim membranları	Many
1963	Kusursuz, yüksek akılı, anizotropik ters osmoz membranları	S. Loeb ve S. Sourirajan
1968	Pervaporasyon’un temelleri, spiral sarımlı ters osmoz modülü	P. Aptel ve J. Neel, J. Westmorland
1977	İnce film kompozit membran	J. Cadotte
1970-1980	Ters osmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ED	Many
1980’ler	Endüstriyel membran gaz ayırma işlemleri	J.M.S. Henis ve M.K. Tripodi (1980)
1989	Suya batırılmış membran (Biyoreaktör)	K. Yamamoto

Çizelgeye ek olarak, son zamanlarda elektrokimyasal reaksiyonlarla kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren bir cihaz olan yakıt hücresi ve pillerde enerji dönüşümleri için de membran kullanılmaya başlanmıştır. Gelişmekte olan nanoteknoloji bilimi ile de 2000’li yıllarda daha kaliteli membran üretilmesi amacıyla nanopartikül eklemeli membranlar üretilmiştir. Bu sayede düşük basınçla daha yüksek geçirgenliğe ve akıya sahip ve daha fazla ürün elde edebilme potansiyeline sahip membranların gelişimi üzerine çalışılmıştır (Koyuncu, 2018).

3.3. Membran Çeşitleri

Membran türleri farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Yapısına göre simetrik-asimetrik olabilir, morfolojisine göre yoğun, ince film kompozit ya da uygulama alanına göre (ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon) değişiklik gösterir (Mohanty ve Purkait, 2011). Membranlar için ilk sınıflandırma biyolojik ve sentetik olarak ikiye ayrılmasıdır ve daha sonra da yapısına göre çeşitlilik de önemlidir (Mulder, 1996). Şekil 3.2 genel olarak membranların sınıflandırılmasını göstermektedir (Dai vd., 2016; Dalane vd., 2017).



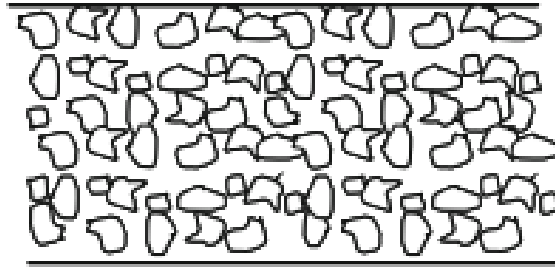
Şekil 3.2 Membranların farklı şekilde sınıflandırılma gösterimi.

3.3.1. Simetrik membranlar

Simetrik membranlar, membran kalınlığı ve uzunluğu süresince homojendirler, gözenekler eşit büyüklüktedir yani düzenli bir yapıya sahiptirler. Simetrik membranlar aynı zamanda izotropik membran olarak da adlandırılırlar (Mohanty ve Purkait, 2011). İzotropik mikro gözenekli membran, gözeneksiz yoğun membran ve elektrik yüklü membran olmak üzere 3 çeşittirler (Wang vd., 2011).

3.3.1.1. İzotropik mikro gözenekli membran

İzotropik mikro gözenekli membran 0,01-10 mikrometre (μm) arasında gözenek çapına sahip açık süngerimsi morfolojiye sahip ince duvarlı bir katıdır (Baker, 2004; Fan ve Hunter, 2009). Gözenekler birbirlerine sıkı bir şekilde bağlanmıştır ama aynı zamanda gelişmiş güzel halde dağılmışlardır. Bu membranlar yapısal açıdan klasik bir filtreye de benzemekle birlikte, çap küçüklüğü ile geleneksel filtreden ayrılmaktadır (Baker, 2004). 10 μm 'den daha büyük olan parçacıklar membran tarafından reddedilir ama bunun yanı sıra en büyük gözeneklerden daha küçük ve en küçük gözeneklerden daha büyük olan parçacıkların bir kısmı reddedilir (Baker, 2004; Wang vd., 2011). Tamamen giderilemeyen bu partiküller hidrodinamik ve engellenmiş taşıma teorisine bağlı olarak elek filtrasyonu ile giderilebilir (Wang vd., 2011). Yani mikro gözenekli membran ile ayırma işleminde etkili olan faktörler aslında gözenek boyut dağılımı ve moleküler boyuttur. Mikro gözenekli membranlar ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon proseslerinde etkili bir ayırma işlemi gösterir (Baker, 2004). Mikro gözenekli membranlara baktığımızda genel olarak poliolefinler, politetrafloroetilen, polieter ve polieter bazlı kopolimerler, poliüretan, polyester ve poliamidlerden yapılırlar. En yaygın kullanılanları ise poliüretan ve politetrafloroetilendir (Fan ve Hunter, 2009). Şekil 3.3 mikro gözenekli membranı göstermektedir (Wang vd., 2011).

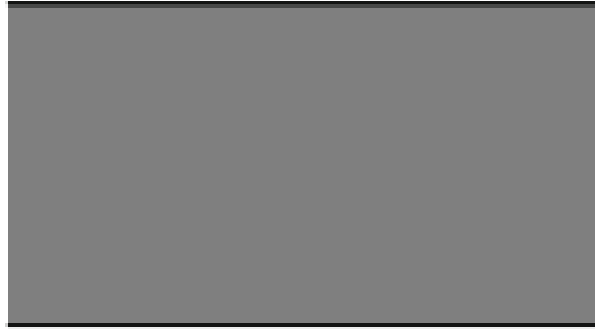


Şekil 3.3 İzotropik mikro gözenekli membran.

3.3.1.2. Gözeneksiz yoğun membran

Gözeneksiz yoğun membranlarda derişimin, elektriksel potansiyelin ve basıncın itici güç olmasıyla beraber bu üç parametrenin değişikliklerinin ölçüleriyle verimli ayırmalar gerçekleşir. Parçacıklar gözeneksiz membran boyunca difüzyon ile taşınarak bu film tabakasından ayrılır veya reddedilir. Membran içindeki difüzyon ve çözünme maddenin

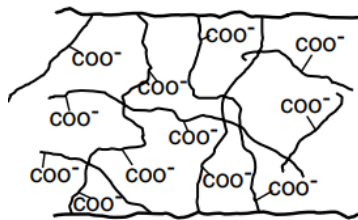
taşınım hızıyla orantılıdır (Baker, 2004). Bu membranlar yüksek membran kalınlığı sebebi ile düşük bir akıya sahiptirler, bu da geçirgenliği azaltır. Bu nedenle çok tercih edilmezler. Membranları karakterize etmek için laboratuvarlarda ters osmoz, pervaporasyon, nanofiltrasyon ve gaz ayırma süreçlerinde kullanılır (Wang vd., 2011). Şekil 3.4 gözeneksiz yoğun membranı göstermektedir (Wang vd., 2011).



Şekil 3.4 Gözeneksiz yoğun membran.

3.3.1.3. Elektrik yüklü membran

Elektrik yüklü membranlar, sabit pozitif ve negatif yüklü iyonlar içeren katyon değişim membranı (KDM) ve anyon değişim membranı (ADM) olarak ifade edilirler. Bu membranda ayırma işlemini belirleyen asıl faktörler çözeltilerdeki derişimler ve yüklerdir (Wang vd., 2011). Çünkü yüklü iyonların elektrokimyasal potansiyelin itici gücü varlığında hareket etmeleri ile taşınım mekanizması gerçekleşmektedir. Sabit pozitif yüklü iyon içeren membran ADM olarak adlandırılır, burada katyonlar sabittir ve anyonlarda membrana doğru hareket eder. Aynı şekilde sabit negatif yüklü membran KDM olarak adlandırılır ve katyonlar membrana doğru hareket eder ve istenilen ayırım gerçekleşir. Elektrik yüklü membranlar ED'de kullanılır. Şekil 3.5 elektrik yüklü membranı göstermektedir (Baker, 2004).

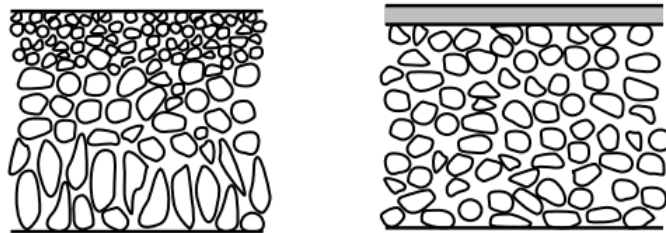


Şekil 3.5 Elektrik yüklü membran.

3.3.2. Asimetrik Membranlar

Asimetrik bir yapı enine kesildiğinde ölçülen parametreler değişiklik gösterir, çünkü bir homojenlik yoktur. Birleşik asimetrik ve kompozit asimetrik olmak üzere 2 çeşittirler. Simetrik membranlara göre 10 ile 100 kat daha fazla akış elde edebilecek özelliğe sahiptirler (Pinto vd., 1999). Partiküllerin membrandan geçiş hızları membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran ne kadar inceyse geçirgenlik o kadar fazladır ve dolayısıyla akı da fazladır. Bu membranların destek tabakası mekanik mukavemete dayanabilecek kadar kalın ve üstü ince bir yüzey film tabakasına sahiptir. Mekanik olarak güçlü membran film kalınlığı 20 μm ile sınırlıdır. Bu membranları üretmek için yapılan çalışmalar sayesinde yeni membran üretim teknikleri gelişmiştir (Baker, 2004).

Birleşik asimetrik membranlar 1960'larda Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilmiştir ve tek bir membran malzemesi kullanılarak hazırlanmıştır (Wang vd., 2011). Kompozit membranlar ise, birleşik asimetrik membranların aksine genellikle farklı polimerlerden yapılan katmanlardan oluşur. Asimetrik membranlar özelliklerinden dolayı sağladıkları yüksek akı ve yüksek geçirgenlik sayesinde endüstride ticari süreçlerin çoğunda tercih edilmektedirler. Şekil 3.6 asimetrik (anizotropik) membranları göstermektedir (Baker, 2004).

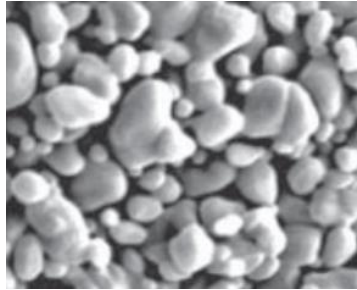


Şekil 3.6 Asimetrik membran (solda)-İnce film kompozit asimetrik membran (sağda).

3.3.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

Seramik membranlar, inorganik membran sınıfına girmektedir. Seramik membranların endüstride tercih edilmesinin sebebi yüksek sıcaklık ve asitlik gerektiren üretim aşamalarında kullanım sürelerinin daha uzun olmasıdır ve hatta polimerik membranlardan daha fazladır (Koyuncu, 2018). Aşındırma olaylarına karşı kimyasal

dayanımları yüksektir, aynı zamanda sıcaklığa da çok dirençlidirler (Hoek ve Tarabara, 2013). Mikro gözenek yapısına sahiptir. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon proseslerinde kullanılır (Baker, 2004). Seramik membranların hazırlanması için kullanılan malzemeler arasında alümina, zirkonya, titanya ve silis bulunmaktadır (Wang vd., 2011). Sonuç olarak seramik membranların, yüksek sıcaklıkta ($^{\circ}350$ 'ye kadar) yapılarını koruyabilme, basınca olan dirençleri sayesinde yüksek mekanik mukavemete sahip olmaları, uzun ömür, verimli ayırma gibi avantajları vardır (Koyuncu, 2018; Wang vd., 2011). Şekil 3.7 seramik membranlarının taramalı elektron mikroskopu görüntüsünü göstermektedir (Hoek ve Tarabara, 2013).



Şekil 3.7 Seramik membran.

Metal membranlar izotropik ya da anizotropik olabilirler (Baker, 2004-89). Paladyum ve gümüş esaslı olmak üzere iki çeşittir. Yüksek sıcaklık gerektiren aşamalarda (yaklaşık $^{\circ}600$ sıcaklığa kadar dayanıklıdırlar) tercih ediliyorlar (Mohanty ve Purkait, 2011). Gözeneksiz olduğu için bu membran ile yüksek saflıkta hidrojen elde (paladyum bazlı membranlar yüksek hidrojen seçiciliğinden dolayı tercih ediliyorlar) edilebilir. Yüksek yüzey alanına sahiptirler ve bu özelliği sayesinde verimli bir aktarım gerçekleşir. Optik cihazlarda ve sensörlerde de çeşitli kullanımı vardır (Hoek ve Tarabara, 2013).

Sıvı membranlar yığın sıvı membran, destekli sıvı membran, emülsiyon sıvı membran, yalancı elektostatik sıvı membran ve yeni bir sıvı membran olan içi boş fiber gibi çeşitlere ayrılır (Mohanty ve Purkait, 2011). İyonların, partiküllerin ve gazların daha rahat ve hızlı taşınmasını sağlamak için tercih edilmişlerdir ve bu membranlar taşıyıcılar içerirler (Baker, 2004). Çünkü diğer fazlarla karışmayan bir sıvı bariyer görevi görebilir ve karışmaması için organik bir sıvı şeklinde olmalıdır. Ayrıca zar gibi olacağı için gözeneksiz ve homojen olmalıdır ki bir karışma söz konusu olmasın. Sıvıların taşınım hızı, diğer membranlara göre daha yüksektir. Bu da daha iyi geçirgenlik ve daha yüksek akı (birim

zamanda elde edilen miktar) demektir. Yine de uzun vadede sanayi ölçekli düşünüldüğü zaman kararlılık açısından diğerlerine göre daha düşük seviyede. Bu da bir sorun teşkil etmektedir. Sıvı membran genellikle bir taşıyıcı ile kullanılır böylece daha seçici olur (Mohanty ve Purkait, 2011). Gaz ayırma prosesi (genellikle CO₂) için de kullanılmışlardır (Hoek ve Tarabara, 2013).

Emülsiyon sıvı membran hidrokarbonları ayırmak için 1968 yılında Li tarafından ortaya atılmıştır (Ferreira vd., 2019). Bunun yanı sıra emülsiyon sıvı membran çevre mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyolojide ve çeşitli mühendislik dalında kullanılmaktadır. Emülsiyon sıvı membran düşük işletim maliyeti, yüksek seçicilik, düşük erime noktası, yüksek termal kararlılık, düşük yanma noktası, büyük transfer alanı, düşük enerji tüketimi, önemsenmeyecek seviyede düşük buhar basıncı, inorganik ve organik bileşiklerde çözünbilme yeteneği ve yüksek verim gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle de geleneksel teknikler yerine kullanılmaktadır. Örneğin, atık suda metal ayırımı için, buhar damıtma, Adsorpsiyon, kimyasal ve foto oksidasyon işlemleri yerine daha verimli ayırma potansiyelinden dolayı tercih edilmektedir. Emülsiyon sıvı membran ile literatürde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da görülüyor ki, bu avantajlarının yanında sanayi ölçekte kullanımını kısıtlayan dezavantajlar da bulunmaktadır. Bunlardan biride emülsiyon kararsızlığıdır ve buda membranın verimini düşürmektedir. Yüzey aktif cisimleri ile ve membranda uygulanabilecek değişiklikler ile emülsiyon kararsızlığının önüne geçilmeye çalışılıyor (Rosly vd., 2019). Emülsiyon sıvı membran 3 aşamalı bir sistemden oluşuyor. Bunlar da iç kısım, dış kısım ve membran kısmından oluşur ve emülsifikasyon, ekstraksiyon, çöktirme ve demülsifikasyon işlemleri gerçekleşir. Sisteme verilen besleme (organik çözücü, taşıyıcı ve yüzey aktif maddeden oluşan emülsiyon) dış kısımda çözünüyor ve ekstraksiyon işlemi gerçekleşiyor. Oradan alınan ürün membran boyunca yayılmaya başlar ve renk giderici madde ile reaksiyona girerek iç zarda son bulur (Ferreira vd., 2019; Jusoh vd., 2020)

3.4. Membranların Kullanım Alanları

Geçmişten beri dünyamız hep bir gelişme sürecindedir. Nüfus artışıyla beraber gerek insanların ihtiyaçlarını karşılamak için gerekse büyük pazarda kendilerine yer arayan firmaların rekabetinden dolayı teknoloji hep ön planda tutulmuştur. Bu teknoloji yarışına

bağlı olarak sürekli iyileştirmeler ve yenilikler yapılmıştır. Kimya, gıda, tekstil, elektronik, makine gibi birçok alanda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Gelişen teknoloji doğaya çeşitli kimyasal ve elektronik atıkların bırakılması gibi çeşitli olumsuzlukları da beraberinde getirmiştir. Ekosistemdeki döngü göz önüne alındığında sistem zincirinin çeşitli basamaklarında biriken atıklardan dolayı çevre kirliliği artmıştır. Bu zincirleme oluşumun sonucu olarak sistemin temel yapı taşları olan insan, hayvan ve bitkiler zarar görmüştür. Örneğin, fabrikalarda proses sonucu çıkan ve herhangi bir filtre işlemi uygulanmayan atık sular çevredeki nehir, çay, dere vb. su sistemlerine ya da doğrudan toprağa deşarj edilebilmektedir. Atık su içerisinde yer alan çeşitli organik ve ağır metaller gibi inorganik maddelerin su ve toprak sisteminde birikmesi sonucu ekosistemdeki zincir şeması göz önüne alındığında tüm canlılara bulaşmaktadır. Bu kirlilikler canlı vücudunda toksik etkiler meydana getirmekte ve bunun sonucu tüm canlıları etkilemektedir.

Kimya bu alanda insanlara ve doğaya büyük katkılar yapmıştır (Caetano vd., 1995). Endüstrinin teknolojinin gelişmesine bağlı olarak gelişmesiyle beraber, kapsamlı yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları doğrultusunda, teknik açıdan ortaya çıkan sorunlara çözüm getirmek için birçok yöntem gelişmiştir. Ters osmoz, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodializ ve elektrodeiyonizasyon bu yöntemlerden bazılarıdır. Elektrodializ, elektrodeiyonizasyon, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme gibi yöntemler metallerin ayrılması için kullanılır. Atık su arıtımı ekosistem için çok önemlidir. Bu nedenle alternatif olarak birçok teknik geliştirilmiştir. Yeni teknikler de öncekilerin eksiklerini kapatmak için ve daha ekonomik bir çalışma için fırsat sunmuşlardır. Membran bilimi geçmişten beri önemini korumakla beraber günümüzde de uygulama alanı genişlemiştir. Başka ayırma teknikleriyle (aynı amaç için kullanılan teknikler) kıyaslandıkları zaman gerek enerji kullanımı gerekse prosedür sonucunda elde edilen verim düşünüldüğünde çok tercih edilmektedirler.

Membranlar gıda endüstrisinde önemli bir rol oynar. Nişasta artıklarından bazı içeriklerin geri kazanımında, peynir altı suyunda protein geri kazanımında, diyet süt üretiminde, içeceklerin sterilize edilmesinde, atık suların arıtılmasında, laktoz ayırımında, meyve suyunun saflaştırılmasında, fermentasyon sonucu elde edilen ürünlerden mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında, yumurta beyazına kıvam kazandırılmasında, tatlandırıcıların yoğunlaştırılmasında, tuzlu su ve deniz suyundan içme suyu eldesinde, sofr

tuzu üretiminde, şarap endüstrisinde, meyve suyu endüstrisinde, şeker endüstrisinde, asetik asit, sitrik asit, malik asit gibi fermente ürünler ile ilgili işlemlerde, kullanılır (Koyuncu, 2018; Fıdaleo ve Moresi, 2006).

Kimya sektöründe (kâğıt, ilaç, biyoteknoloji, metal sanayisi), içme suyu eldesi, biyogaz üretiminde, mikrokirletici gideriminde, metal işleme endüstrisinde emülsiyon geri kazanımında, ilaç endüstrisinde, çözeltilerin filtrasyonunda, tekstil sanayisinde atık su arıtımı için boya gidermede, proses suyu üretiminde, katyon, anyon, ağır metal gibi kirletici maddelerin ayrılmasında, madencilik atıklarının arıtımında kullanılır (Koyuncu, 2018).

Bunların dışında, otomotiv ve ev aletleri sektöründe sulardan boyar madde gideriminde, enerji sektöründe besleme ve soğutma suyunun geri eldesinde kullanılır (Koyuncu, 2018).

3.5. Membran Mekanizması ve Ayırma Teknikleri

Membran bazlı ayırma tekniklerinin, endüstriyel su eldesinde, evsel atık suların arıtımı ve yeniden kullanımında, süt endüstrisinde peynir üretiminde, biyoteknolojide, gıdada proteinlerin yoğunlaştırılmasında ve biyoenerji üretimi gibi birçok alanda kullanımı artmaktadır. Geleneksel uygulamalara göre (Adsorpsiyon, damıtma, vb.) birçok avantajı bulunmaktadır (Marcano vd., 2002; Koyuncu, 2018). Genel olarak membran süreçleri

- Kirliliği azaltmaya yardımcı olması,
- Ekonomik açıdan daha uygun bir sistem olması,
- Kolay ölçeklendirilmesi,
- Enerji kullanımının genellikle düşük ve buna bağlı olarak geri kazanımın yüksek olması,
- Sistemlerin dizaynının basit ve anlaşılır olması, dolayısıyla kullanımının kolaylığı,
- Ayırma koşullarının uygunluğu, ihtiyaç duyulan her ayırmanın yapılabilmesi ve herhangi bir faz değişimine ihtiyacı olmaması,
- Membranların çok sayıda polimerden üretilmesi bu durumda birden fazla bileşenin ayrılmasına yardımcı olması,
- Küçük boyutta tasarlanabilmesi,

- İstenilen sıcaklıkta ayarlanabilmesi açısından avantajlı olduğu söylenebilir (Mulder, 1997; Caetano vd., 1995; Aslan, 2016).

Membran süreçlerinin avantajlarının yanı sıra

- Derişim polarizasyonu,
- Sınırsız seçiciliği olmaması,
- Damıtma ile kıyaslandığı zaman bir seferde ürün elde edilememesi,
- Membranların yapısının yüksek sıcaklıkta bozulabilmesi, buna istinaden bazı sistemler için sıkıntı meydana getirebilmesi,
- Membranda birikme olmaması açısından kısa aralıklarla temizlenmesi ve bunun maliyeti arttırabilmesi olumsuz özelliklerini göstermektedir gidermesi avantaj iken dezavantaj da doğurabilir (Aslan, 2016).

Membran süreçlerinde iki akışkan faz arasındaki madde değişimi gözlenmektedir. Taşınma olayı da itici kuvvetler sayesinde olmaktadır. Bariyer görevi gören membran, yapılan işleme göre seçici davranarak bir kısmını bariyerin dışında bırakır. Bu itici kuvvetler, derişim, elektriksel potansiyel, basınç ya da sıcaklık olabilir (Mulder, 1997). Membran süreçleri ve yürütücü kuvvetler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Bazı membran süreçleri ve yürütücü kuvvetler (Mulder, 1997)

Membran Süreçleri	Faz 1	Faz 2	Yürütücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon	S	S	ΔP
Ultrafiltrasyon	S	S	ΔP
Nanofiltrasyon	S	S	ΔP
Ters Osmoz	S	S	ΔP
Piezodiyaliz	S	S	ΔP
Gaz Ayırma	G	G	ΔP
Buhar Geçirgenlik	G	G	ΔP
Pervaporasyon	S	G	ΔP
Elektrodiyaliz	S	S	ΔE
Membran Elektroliz	S	S	ΔE
Diyaliz	S	S	ΔC
Difüzyon Diyalizi	S	S	ΔC
Membran Kontaktörler	S	S	ΔC
	G	S	$\Delta C/\Delta P$
	S	G	$\Delta C/\Delta P$
Termo Osmoz	S	S	$\Delta T/\Delta P$
Membran Damıtma	S	S	$\Delta T/\Delta P$

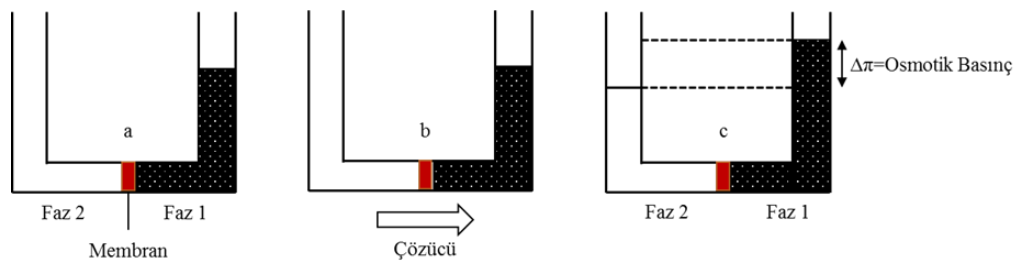
3.5.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri

Membran bazlı işlemlerde difüzyon taşıma hızı farklılıklarıyla olur. Bu farklılıklara aynı zamanda yürütücü kuvvet eşlik eder. Konsantrasyon farkı bu kuvvetlerden biridir. Derişim farkı aslında kimyasal potansiyel farktan kaynaklanmaktadır. Maddeler kimyasal potansiyelin yoğun olduğu yerden az olan yere doğru göç eğilimindedirler. Yürütücü kuvvetin derişim farkı olduğu süreçler, gaz ayırma, buhar geçirgenliği, pervaporasyon, diyaliz, difüzyon diyalizi ve membran kondaktörlerdir. Buhar geçirgenliği, gaz ayırma ve pervaporsayonda yürütücü kuvvet olarak derişim farkından daha çok basınç farkı ve aktivite farkı tanımı tercih edilmektedir. Sonuç olarak yürütücü kuvvetin derişim farkı olduğu membran süreçleri osmoz ve diyaliz olarak sınıflandırılabilir (Mulder, 1997). Çizelge 3.3'te yürütücü kuvvetin derişim farkı olduğu proseslerin kısaca özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3 Membran ayırma süreci ve uygulamaları (Merbel vd., 1993)

Ayırma Süreci	Yürütücü Kuvvet	Ayırma Mekanizması	Uygulama	Membran Yapısı
Diyaliz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Yüksek ve düşük molekül kütleli bileşenlerin birbirinden ayrılması	Simetrik, Gözenekli/gözeneksiz
Osmoz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Suyun tuzunun giderilmesi	Simetrik, Gözenekli/

Osmoz da sadece çözücünün membran boyunca geçişi söz konusudur (Wang vd., 2011; Merbel vd., 1993). Membran proseslerinde, özellikle de basıncın yürütücü kuvvet olarak görev aldığı süreçlerde osmoz çok önemli bir yere sahiptir. Osmoz, çözücü maddelerin az yoğun bir ortamdan çok yoğun bir ortama, yarı geçirgen bir membrandan enerji harcanmadan geçilmesini sağlayan bir olaydır. Buradaki yarı geçirgen membran, çözünenleri değil çözücüyü geçirir. Şekil 3.8 osmoz olayı ve osmotik basınç basit bir şekilde anlatılmıştır. Osmotik basınç, farklı derişimlere sahip çözeltiler arasında gerçekleşir ve çözeltilerin özelliklerine de bağlıdır ve sıcaklığa göre değişir. Şekilde görüldüğü gibi faz 2 ve faz 1 çözeltilerinin yoğunlukları farklı olup yarı geçirgen bir zarla ayrılmıştır. Faz 2’de su çözünen maddeden daha fazladır, faz’1 de ise tam tersi bir durum söz konusudur. Yani faz 2 yoğundur. Çözünen madde faz’1 de daha fazla olduğu için su molekülleri faz 1’e doğru hareket ederler ve çözünen maddenin geçişi söz konusu değildir. Çünkü yarı geçirgen zar buna izin vermez. Böylece osmoz olayı gerçekleşir. Faz 2’deki su miktarı azalır ve ortam derişik olmuştur. Faz 1 ‘de de su miktarı arttığı için ortam daha seyreltik olmuştur. Çözücünün faz 2’den faz 1’e geçişi ile osmotik basınç meydana gelir (Mulder, 1996).



Şekil 3.8 Osmotik süreçlerin şematik gösterimi.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), yürütücü kuvvetin derişim farkı olduğu durumlar için diyaliz teriminin tanımının kullanımını önermektedir (Pinto vd., 1999). Diyalizde ayırma işlemleri gözenekli membranlar yoluyla gerçekleşir ve buda çok eski yıllara dayanmaktadır. Diyaliz, moleküllerin membranın bir tarafından diğer tarafına hareket ettiği ve moleküllerin akış hızlarındaki farklılıklarından kaynaklanarak bir ayırmanın gerçekleştiği tekniktir. Küçük organik moleküller, tuzlar geçebilirken, yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler membrandan geçemezler. Burada hidrodinamik akış söz konusu değildir sadece difüzyon vardır. Biyokimya teknolojisi ve eczacılıkla ilgili laboratuvarlarda saflaştırma işlemleri, bakır arıtma endüstrilerinde diyaliz söz konusudur ve hemodiyalizde bir diyaliz prensibidir (Wang vd., 2011; Merbel vd., 1993).

Mikro-gözenekli membranda gerçekleşen akış, matematiksel olarak Fick yasası ile ifade edilir (Merbel vd., 1993).

$$J = - \frac{DA}{\tau} * \frac{dc}{dx} \quad 3.1$$

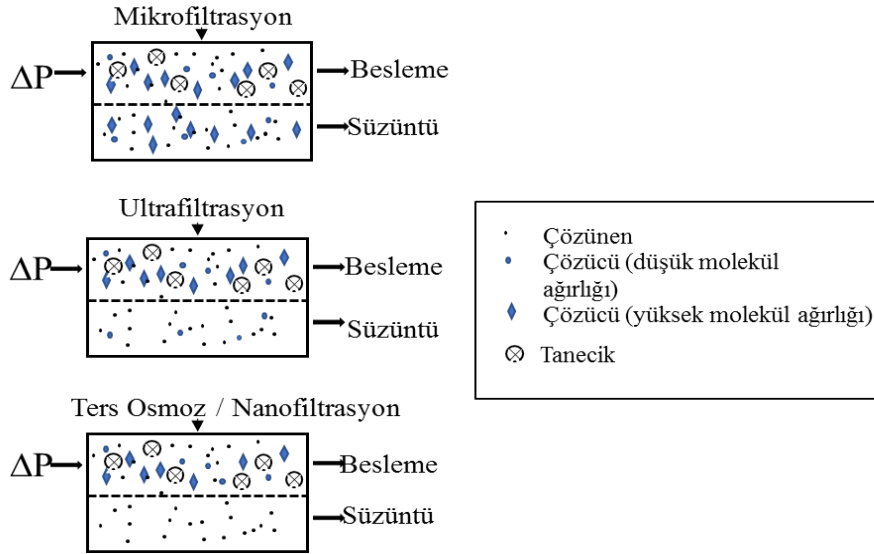
Burada J, akı ya da yayılma hızı olarak ifade edilir ve birim zamanda membran boyunca taşınmış çözünen molekül sayısıdır (mol/s), A difüzyon için gerekli membran alanı (m²), (dc/dx) membran boyunca konsantrasyon farkı (mol/m⁴), D çözünen molekülün difüzyon katsayısı (m²/s), τ membranın bütün etkilerini hesaba katan bir sabittir, zarın kıvrımlılığıdır ve genellikle 2 ile 6 arasında bir değer alır. Denkleme bakıldığında diğerleri sabit olduğu için akıya sadece itici güç ve konsantrasyon etki etmektedir. Difüzyon katsayısı olan D'yi açıklamak gerekirse o da Stokes-Einstein Denklemi ile ifade edilmektedir (Merbel vd., 1993).

$$D = - \frac{k.T}{6.\pi.\eta.r} \quad 3.2$$

Burada k, Boltzman sabiti (J/K), η ortamın vizkozitesi (kg/m.s), T mutlak sıcaklık (K), r yayılan türlerin molekül çapı (m). İki çözünenin ayrılması sadece moleküler boyuta bağlı olduğu için difüzyon sadece düşük moleküllü maddeleri ayırmak için kullanılır.

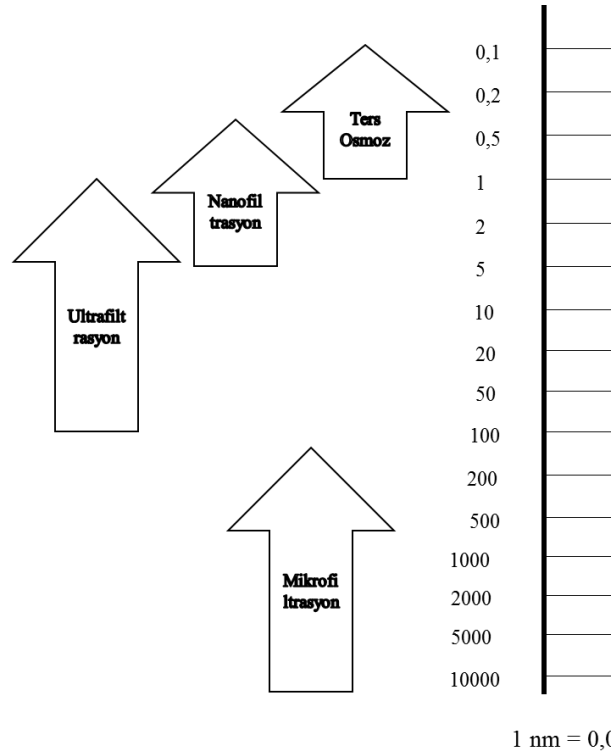
3.5.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri

Sulu ya da sulu olmayan seyreltik bir çözeltiyi saflaştırmak ve konsantre etmek için kullanılan ve yürütücü kuvvetin basınç olduğu, birçok membran ayırma teknikleri vardır. Bu tekniklerde çözücü sürekli bir fazdır. Çözünenin konsantrasyonu nispeten düşüktür. Çözünmüş olan maddenin molekül halindeki veya tanecik halindeki boyutu ve kimyasal özelliği, o maddenin yapısını belirler. Yapısı ile kastedilen aslında gözenek boyut dağılımı ya da gözenek boyutu gibi özellikleridir. Bu teknikler ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyondur. Şekil 3.9'da bu dört teknik basitçe gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi bütün süreçlerde (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz) üst kısımdan besleme verilmiştir. Besleme fazında da çözünen, çözücü ve bazı tanecikler bulunmaktadır. Basıncın yürütücü kuvveti ile birlikte bazı çözücü ve çözünen maddeler süzüntü kısmına geçmiştir ama taneciklerin hiçbiri geçmemiştir. Tabii ki de bu membranın yapısı ve gözenek çapıyla da ilişkilidir (Mulder, 1996).



Şekil 3.9 Basıncın yürütücü kuvvet olduğu teknikler.

Her membran prosesinin işlev gösterdiği boyut aralığı vardır. 0,1-1 nm (nanometre) arasında ters osmoz, 1-10² arasında ultrafiltrasyon, 10²-10⁴ arasında mikrofiltrasyonda çözünen madde boyutları için kullanılır (Pinto vd., 1999). Şekil 3.10'da kısaca gösterilmiştir (Mulder, 1996).



Şekil 3.10 Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyonun uygulanma aralığı (Å; Angstrom.).

3.5.2.1. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, 0,002 ile 0,1 mikron boyutu arasındaki maddeleri (proteinler, yüzey aktif maddeler vb.) ayırır (Caetano vd., 1995). Ultrafiltrasyon membranı delik çapları 0.05-1 nm arasındadır. Ultrafiltrasyon membranları çözeltideki makromolekülleri ve kolloid maddeleri tutar böylece çözülmüş molekülleri ve küçük tanecikli partikülleri ayırmış olur (Aslan, 2016). Ultrafiltrasyon genel olarak 500-2000 molekül ağırlığının üzerindeki çözünen maddeleri ayırır ve bu da düşük bir ozmotik basınç kullanımını ifade eder (Halling-Sorensen ve Jorgensen, 1993).

Ultrafiltrasyonda, basıncın etkisi ile gözenekli membrandan çözücü ve çözünen maddeler geçer. Çözünen maddenin geçişindeki akı basıncın yürütücü kuvvet olmasının etkisinin yanı sıra derişim farklılığından da etkilenir ama difüzyon olayından kaynaklı hacimsel bir akı göz önüne alındığı zaman derişim farklılığı ihmal edilebilir. Ayrıca gözenekli yapıdaki meydana gelen akımın laminer olduğunu kabul edersek, hidrodinamik teoriye göre aşağıdaki bağıntı yazılabilir (Merbel vd., 1993):

$$J = \frac{\varepsilon AR^2}{8\eta} \frac{dP}{dx} \quad 3.3$$

Burada ε membran boşluk kesri, η çözücü viskozitesi (kg/m.s), R gözenek çapı (m), dP/dx membran boyunca basınç değişimi (bar/m) ve J membran boyunca hacimsel akıştır (m³/s). Denkleme göre akı basınç farkı ile lineer bir fonksiyon oluşturur ve doğru orantılıdır. Membran alanı ne kadar yüksek ise elde edilecek akı da o kadar yüksek olur. Ayrıca düşük viskozite gösteren çözücü kullanımı ile de daha yüksek bir akı elde edilebilir. Büyük gözenek çapı, çözünen maddelerin daha kolay geçmesini sağlamakla birlikte yine daha yüksek bir akı oluşumuna katkı sağlar. Bunu yanı sıra membrandan geçemeyen çözeltilerde çözünmüş katılar bulunabilir. Buda membran yüzeyinde birikerek derişim polarizasyonuna sebep olabilir ve gerçekleşen kütle aktarımına karşı bir direnç meydana gelir. Bunu engellemek için membran yüzeyinde biriken maddeler belli aralıklarla temizlenebilir. Bu temizleme işlemi membran yüzeyine paralel olan çapraz akış filtrasyonu kullanılarak yapılabilir (Merbel vd., 1993).

Ticari ultrafiltrasyon membranları fazı ters çevirme tekniği ile elde edilen polisülfon, polifuran, polipropilen, polivinil alkol, selüloz asetat polimerleri gibi maddelerden hazırlanılarak kullanılır (Caetano vd., 1995; Mulder, 1996). Polimerlerin haricinde, alümina ve zirkonya gibi inorganik maddeler de ultrafiltrasyon membranları olarak kullanılabilir (Mulder, 1996). Ultrafiltrasyonda sadece asimetrik membranlar kullanılır (Merbel vd., 1993). Yukarıda da bahsedildiği gibi ultrafiltrasyon membranları kirliliğe ve derişim polarizasyonuna karşı çok duyarlıdırlar. Bu nedenle yapılacak herhangi proste transfer sürecini daha iyi kontrol edebilmek için membran modülleri, uygulanacak ön işlem seçimi kontrolleri çok önemlidir (Caetano vd., 1995).

Ultrafiltrasyon ticari olarak gıda, biyoteknikte, kimya endüstrisinde kirlilik giderme kullanılır. Bunların dışında da birçok uygulaması vardır (Caetano vd., 1995). Ultrafiltrasyon sistemi 1960'lı yıllarda başlangıç olarak sanayi atık sularının arıtılması için kullanımı planlanmıştır (Aslan, 2016). Peynir altı suyundan protein geri kazanımı ilk uygulamalarındandır. Meyve suyunun saflaştırılmasında 70'li yılların sonlarından beri ticari olarak uygulanmaktadır. Biyoteknoloji alanında uygulamalar zamanla artmaktadır. Elektro

biriktirme boyalarının geri kazanılması kimya ve mekanik sanayisindeki en önemli uygulamalarından biridir (Caetano vd., 1995). Çizelge 3.4'te ultrafiltrasyonun temel uygulamaları verilmiştir.

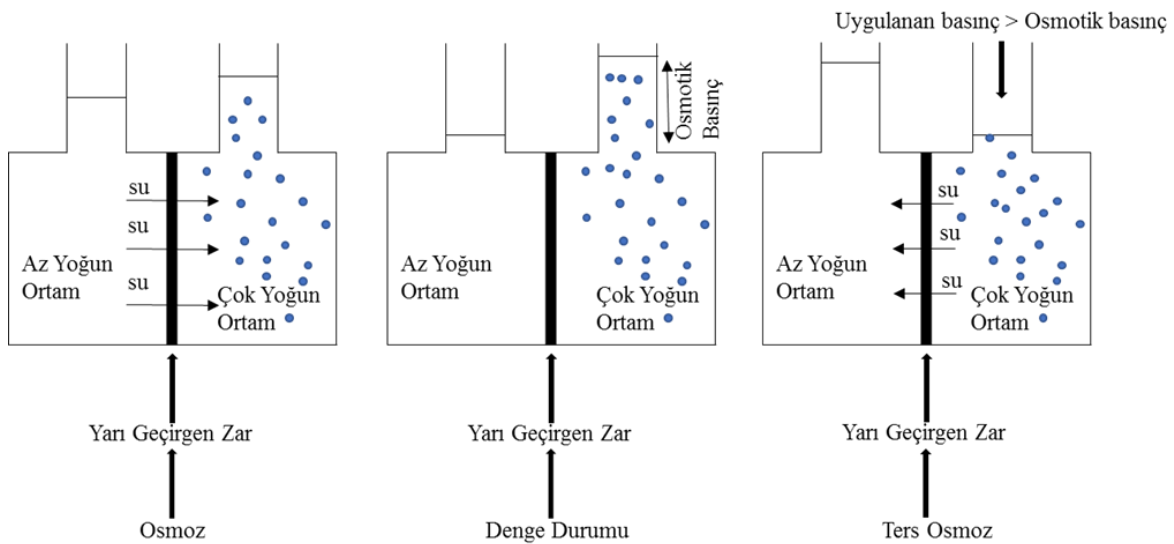
Çizelge 3.4 Ultrafiltrasyonun temel uygulamaları (Caetano vd., 1995)

Mevcut Uygulamalar	Gelecekteki Uygulamalar
Boya geri kazanımı için elektrokimyasal boyama atık suyun ultrafiltrasyonu	Kâğıt ve kâğıt hamurundan başka endüstriyel atık işleme
Peynir altı suyundan protein geri kazanımı	Protein hasadı (yosun / plankton)
Peynir verimini arttırmak için sütün ultrafiltrasyonu	Değiştirilmiş ürünler için sütün ultrafiltrasyonu
Kirliliği azaltmak için yağlı emülsiyonların konsantrasyonu	Selüloz ve Kâğıt fabrikaları
Yüksek saflıkta su	Gıda
Projen giderme	Petrol işleme
Boyut geri kazanma	Küçük ölçeklerde suyun yeniden kullanımı
Enzim geri kazanma	Biyoprosesleme
Jelatinin yoğunlaştırılması	İçme suyu (trihalometan sorunu)
Eczacılıkla ilgili	Mezbaha (kan fraksiyonlarının geri kazanımı)
Gri su (Kullanım suyu)	Belediye kanalizasyon arıtma
Laboratuvarla ilgili	
Meyve suyu saflaştırma	
Ham kauçuk	

3.5.2.2. Ters osmoz

Ters osmoz, normal osmotik basıncın itici kuvvetin basınç etkisiyle tersine çevrilmiş halidir (Pinto vd., 1999). Ters osmoz sisteminde, asıl itici kuvvetler kimyasal potansiyel ve fugasitedir (Strathmann, 2001). Yarı geçirgen bir zarla ayrılmış olan seyreltik ve konsantre çözeltide çözücü akışı az yoğunundan çok yoğun ortama doğrudur. Bu durumda zaten osmozu

ifade eder ve bu durumda da bir osmotik basınç söz konusudur. Tam tersi olarak yoğun durumdaki çözeltiliye osmoz durumunda uygulanan basınçtan daha yüksek bir basınç uygulanırsa, çözücü bu sefer çok yoğun ortamdaki daha az yoğun ortama doğru hareket eder (Pinto vd., 1999). Şekil 3.11’de bu sistem gösterilmiştir (Wang vd., 2011). Osmoz durumunda membranın iki tarafındaki basınç farkı osmotik basınca eşittir. Basıncın dışında, membran boyunca suyun taşınması için kimyasal potansiyel gradyanı başta dendiği gibi itici güç kuvveti görür. Osmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulanınca ters osmoz meydana gelir ve böylece su çözeltiliden ayrılır. Bu sistemde kullanılan yarı geçirgen zar sadece suyu geçirir çözünen maddeleri geçirmez (Wang vd., 2011).



Şekil 3.11 Osmoz ve ters osmoz.

Ters osmozda asimetrik membranlar kullanılır ve bunlar mikro gözenekli, ince film ve kompozitler (Pinto vd., 1999; Wang vd., 2011). İçi boş fiber membranlar da ters osmoz membranı olarak kullanılabilir. Çünkü maximum membran yüzeyi ve akıyı sağlarlar ama dezavantajı da kirliliğe karşı hassas olmalarıdır (Caetano vd., 1995). Asimetrik membran, polimer bir malzeme içerir ve gözenekli bir katman tarafından desteklenmiştir ve bu membranlar polimer çökertme-fazı tersine çevirme tekniği ile elde edilmiştir. Ters osmoz sistemi genel olarak yüksek akı verimi ve düşük enerji kullanımını sağlamak amacı ile tasarlanmıştır (Wang vd., 2011). Eskisine göre ters osmoz sistemlerinde artık daha yüksek akı ve verim sağlayan membranlar mevcuttur (Strathmann, 2001).

Ters osmoz membranları için selüloz triasetat, selüloz diasetat, poliakrilonitril, selüloz ester, aromatik poliamidler ve selüloz asetat polimerleri kullanılır. Selüloz asimetric membranlar ticari olarak kullanılan ilk membranlardır ancak daha sonra kompozit membranlar yaygınlaşmıştır (Caetano vd., 1995). Ters osmoz gözenek çapı 2 nm'den küçüktür. Acı su için 15-25 bar arası basınç, deniz suyu için de 40-80 bar arası basınç kullanılır (Mulder, 1996).

Ters osmoz, geleneksel yöntemlere göre daha ucuz olduğundan ve proses işletim sistemi kolaylığından dolayı alternatif bir su arıtma tekniği olabilir (Caetano vd., 1995). Ters osmoz sistemi, uzak mesafelere büyük şehirlerden giden sulara bir alternatif oldu. Ters osmoz membran teknolojileri arasında en eskisidir ve küçük su işletmeleri için en iyi bir teknolojidir (Shih, 2005). Ters osmoz sisteminin en büyük avantajı, arıtımı kimyasal bir madde kullanmadan gerçekleştirmesidir. Bu tekniğin dizaynı çok basittir ve rahatça oluşturulabilir (Anonim, 2020). Ters osmoz sistemleri tasarımını etkileyen en önemli özellikler basınç, zarın ayırma kapasitesi, giriş suyu sıcaklığı ve analizi, sistem geri kazanımı ve kullanılacak membran için en uygun polimer seçimidir. Örneğin, giriş suyu analizi doğru yapılırsa hem ters osmoz sisteminin ön şartlandırması daha verimli olur hem de en uygun basınç hesabı yapılır. Membran seçimi kullanılacak polimer açısından önemlidir. Çünkü membranların performansını etkileyen iyonik kirleticiler vardır ve bazı polimerlerin de en büyük avantajı klorlu suya dayanıklı olmasıdır (Yaşa, 2010). Deniz suyundan tuzu ayırıp içilebilir hale getirmek için endüstriyel anlamda kullanılan ilk membran sistemlerinden biridir (Caetano vd., 1995). Ters osmoz uygulamalarının yaklaşık %50'sini acı sudan tuz giderimi ve deniz suyunun tussuzlaştırılması oluşturur (Caetano vd., 1995). Ters osmoz ile yapılabilecek bir diğer uygulama yer altı sularında biriken arseniğin giderimidir. Arsenik kanserojen bir yapıya sahiptir ve uluslararası standartlara göre içme sularında sınırlı miktarda bulunması gerekir. Ters osmoz ile arsenik %99 giderilebilmektedir (Yaşa, 2010). Ters osmoz ile ilgili diğer pazar uygulamaları Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 Ters Osmoz Pazar Uygulamaları (Caetano vd., 1995)

Durum	Endüstri	Uygulamalar
Devamlı Kullanılan	Tuzunu Giderme	İçme Suyu Üretimi
		Deniz Suyu
		Acı Su
		Evsel Atık Su
	Ultra Saf Su	Ayrı İletken Endüstrisi
		İlaçlar
Tıbbi Kullanımlar		
Büyüyen	Kamu Hizmetleri ve Güç üretimi	Kazan Besleme Suyu
Yeni Geliştirilen	Kimyasal Proses Endüstrisi	Suyun Tekrar Kullanımı
		Su / Organik Ayırımı
		Organik Sıvı Karışım Ayırımı
	Metal ve Metal Kalaylama	Madencilikte İyileştirmeler
		Kaplama Durulama Suyu
		Metallerin Yeniden Kullanımı ve Geri kazanımı
		Süt Ürünleri İşleme
	Gıda Prosesi	Tatlandırıcıların Konsantrasyonu
		Meyve Suyu ve İçecek
		Şarap Üretimi
		Atık Akış Prosesi
		Boyama / Bitirme Kimyasal Geri Kazanım
	Tekstil	Suyun Tekrar Kullanımı
		Suyun Yeniden Kullanımı ve Ortadan Kaldırılması
	Kâğıt Hamuru ve Kâğıt	Fermente Edilmiş Ürünlerin İyileştirilmesi
Biyoteknoloji ve Tıbbi	Çevresel Kirleticilerin Sudan Uzaklaştırılması	
Riskli / Tehlikeli		

3.5.2.3. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, membranların kullanıldığı mekanik bir filtreleme tekniğidir. Yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin seçici bir şekilde ayrılmasını sağlar (Caetano vd., 1995). Mikrofiltrasyon süspansiyon halindeki partiküllerin, makromoleküllerin

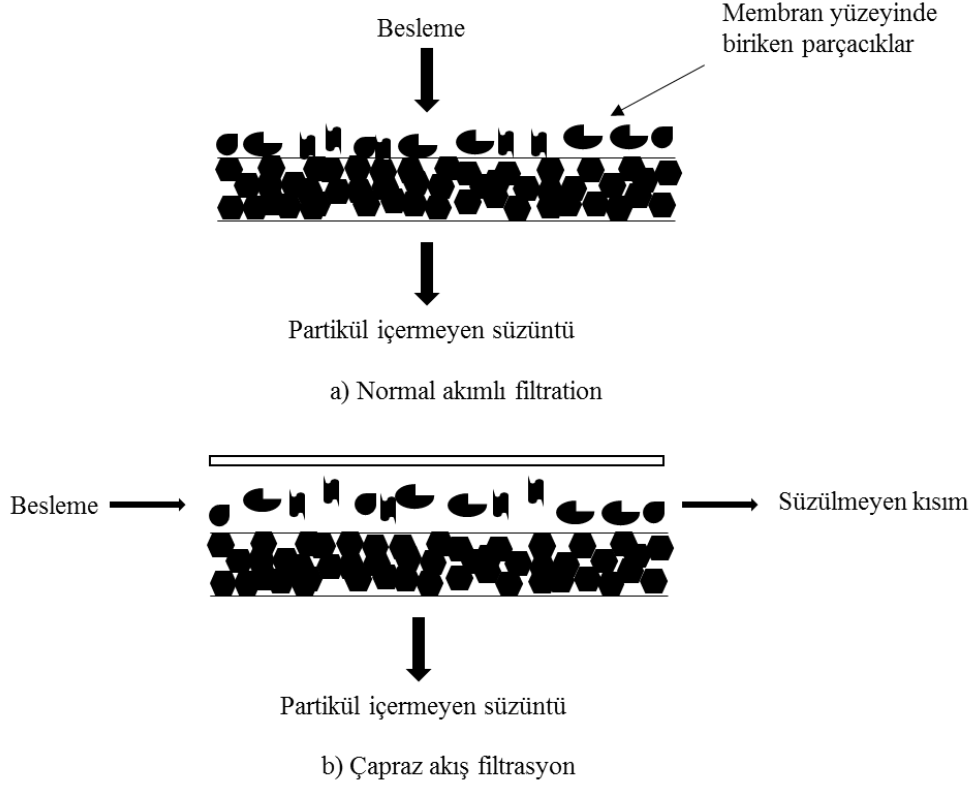
çözeltiden ayrılması için kullanılan ve basınçla işlev gören bir tekniktir (Charcosset, 2012). Membrandan geçen sıvı miktarı, gözenek boyutunun küçülmesine bağlı olarak azalmaktaydı. Bunun sonucu olarak yapılan araştırmalara göre mikrofiltrasyon membranı için en uygun gözenek boyutunun 200 nm olduğu belirlenmiştir. Bir mikrofiltrasyon membranının verimi ultrafiltrasyon membran verimine göre daha yüksektir (Eykamp, 1995).

Nitroselülozun 1846'da keşfedilmesiyle mikrofiltrasyon ortaya çıkmıştır (Eykamp, 1995). Mikrofiltrasyon membranları için kullanılan malzemeler başlangıçta solvent dökümlüydü. Orijinal mikrofiltrasyon membranları selüloz asetat ve selüloz nitrattan çözücü ile elde edilmiştir. Membran yapımı için kullanılan polimerler bu uygulama için geniş pH ve sıcaklık aralığına sahiptir bu da bir avantajdır. Genellikle, akrilik polimerler, polisülfon polipropilen, seramik, polietilen, paslanmaz çelik, gümüş gibi polimerler kullanılır (Charcosset, 2012). Bunun dışında membran eldesi için elektrokimyasal biriktirme işleme, sinterleme işlemi ve ısıyla sertleştirme işlemleri de bulunmaktadır. Membranların eldesindeki işlemler çok önemlidir. Çünkü membran seçiciliği derişim polarizasyonun ilgilendirir. Kirlilik gibi olumsuz etkileri azaltıp verimliliği attırmak için seçicilik önemlidir (Charcosset, 2012).

Mikrofiltrasyonda simetrik mikro gözenekli membran kullanılır ve gözenek yarı çapı 0,05-10µm arasındadır. Hidrostatik basınç farkı 0,1-5 bar arasındadır (Caetano vd., 1995). Düşük basınçla yapılan işlem sayesinde az miktarda enerji harcanır bu da bir avantajdır (Caetano vd., 1995).

Geleneksel filtrasyon işlemleri normal akımlı filtrasyon (Aslan, 2016) ile çalışır. Yani bir çözeltiyi filtre kağıdından geçirmek gibidir bu sistem ve dönüşümden %100 verim alınabilir ya da çözelti kek tarafından tutulabilir. Akış filtre yüzeyine paralel değildir. Çapraz akışta sisteme verilen besleme yani filtrelenecek çözelti membran yüzeyine paralel olarak pompalanır. Bu sistemde membran boyunca hız korunur ve yüzeyde çok birikim olmaz. Ancak çıkmaz akışta membranın tıkanma olasılığı yüksektir. Mikrofiltrasyon hem bu şekilde hem de çapraz akış sistemi ile uygulanabilir ama kirliliğe göz önünde bulundurmak gerekir (Eykamp, 1995). Mikrofiltrasyon membranları, kirliliğe yatkındır buda geçirgenliği engeller. Bu nedenle düzenli aralıklar ile temizlenmesi gerekir ve çapraz akış kullanımını daha

çok tercih edilir (Caetano vd., 1995). Bu durum Şekil 3.12’de gösterilmiştir (Eykamp, 1995). Mikrofiltrasyon membranları diyalizden sonra en eski ikinci uygulamadır (Eykamp, 1995).



Şekil 3.12 Normal akımlı ve çapraz akış mikrofiltrasyonu

Mikrofiltrasyon aslında daha çok biyoteknoloji, medikal ve sıvıların saflaştırılmasında kullanılır. Mikrofiltrasyon biyoteknoloji endüstrilerinde rekombinant proteinlerin hücre döküntülerinden ayrılması ve hücre geri dönüşümü işlemlerinde kullanılır (Charcosset, 2012). Mikrofiltrasyon elektrokaplama endüstrisi atık sularından ağır metallerin çıkarılması için kullanılır. Tabii ki metallerin mikrofiltrasyon ile işlemde geçebilmesi için istenilen boyutlarda taneciklere ayrılması gerekir. Bunun için de öncelikli olarak bir ön işlem gerekir (Caetano vd., 1995). Çizelge 3.6 mikrofiltrasyonun şimdiki ve gelecekteki uygulamalarını göstermektedir.

Çizelge 3.6 Mikrofiltrasyon uygulamaları (Caetano vd., 1995)

Mevcut Uygulamalar	Gelecekteki Uygulamalar
Jelatinden bulanıklaşma giderme	İçme suyu
Dekstrozun saflaştırılması	Belediye kanalizasyon sularını arıtma
Şarap	İki atomlu yer değiştirme
Biranın iyileştirilmesi	Hidrokarbon ayırımları
Parlak bira sterilizasyonu	Süt - yağ ayırımı
Eczacılıkla ilgili / Biyoloji ile ilgili	Yiyecek ve içecek
	Kömür sınıfları
	Boya
	Biyoteknoloji

3.5.2.4. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon basınca dayalı bir prosestir ama aynı zamanda difüzyonu da kullanır ve bu sayede çözülmüş maddeleri yarı geçirgen membrandan ile sudan ayırarak suyu saflaştırır. İyonik türleri geri çevirme açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasındadır. Kütle taşınım mekanizması membranın taşınan molekülle ilişkisine ve membrana bağlıdır (Nagy, 2019).

Nanofiltrasyon membranları seramik ya da organik olabilir ve bunlar da yoğun veya gözenekli olabilirler. Nanofiltrasyon membranları aktarım için küçük gözeneklere ya da nanovoidlere sahiptirler. Nanovoidler yoğun ve mikro gözenekli membranlar arasında geçiş oluştururlar. Taşınımı kolaylaştırırlar. Nanofiltrasyon membranı gözenek boyutu genellikle 1-10 nm civarındadır. Nanofiltrasyon membranları, molekül ağırlığı membran ağırlığının üzerinde olduğu organik bileşikleri reddetme oranları yaklaşık %90'nın üzerindedir (Nagy, 2019).

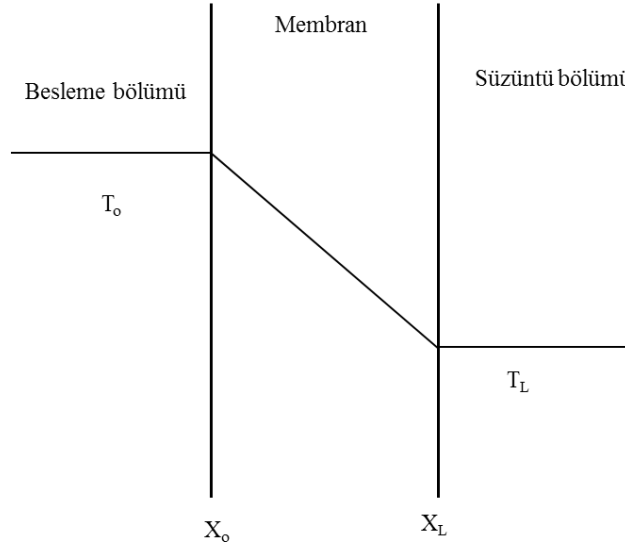
Nanofiltrasyon renk giderimi, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderimi, atık su geri kazanımı, yer altı suyu arıtımı, yüzey suyu arıtımında kullanılır (Anonim, 2020).

3.5.3. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri

Birçok proses, basınç ya da derişim gibi itici güçler ile izotermaldir. Yani molekülün membrandan taşınması sırasında sıcaklık sabittir ama derişim farkı vardır ya da sıcaklık sabittir ama basınç farkı vardır. Bazı proseslerde de kütle aktarımı olurken sıcaklık sabit değildir. Bu durumda gerçekleşen işlemden sıcaklık korunmadığından dolayı yüksek sıcaklıktan, düşük sıcaklığa doğru bir akış gerçekleşir. Isı aktarımı söz konusu olduğundan dolayı burada da bir ısı akışı vardır ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Mulder, 1996).

$$J_h = -\lambda \frac{dT}{dX} \quad 3.4$$

Burada, λ termal ya da ısı iletkenlik oranı sabitidir. Yukarıda açıklamış olduğumuz aktarımı Şekil 3.13'te görebiliriz (Mulder, 1996). İzotermal olmayan bu sistemler membran damıtma, membran kontaktörler ve termo osmozdur.



Şekil 3.13 Homojen sistemlerde ısı transferi.

3.5.3.1. Membran damıtma

Membran damıtma, sıcaklığın değışkenlik gösterdiği bir membranla ayırma tekniğidir. 47 yıldan bu yana bu teknik gelişme göstermeye devam etmektedir. Buhar basıncı ile gerçekleşen bir ayırım söz konusudur ve buhar basıncı farkı gözenekli hidrofobik

membranlar arasında bir itici güçtür. Membran kalınlığı boyunca oluşan kimyasal potansiyel farkta itici gücü oluşturur. Buda şunu gösteriyor ki ısı transferi ile birlikte bir kütle aktarımda söz konusudur. Derişim farkını oluşturan asıl güç de zaten kimyasal potansiyel farktır. O ne zaman dengeye ulaşırsa kütle farkı o zaman kapanır. Membran damıtmada ısı transferi zarın matrisinde ve gözeneklerde, kütle transferi ise sadece zarın gözeneklerinde meydana gelir. Membran hidrofobik olduğundan dolayı, membrandan sadece su ya da uçucu bileşikler geçebilir. Membran damıtma, düşük akış hızından, enerji kullanımının ve maliyetinin belirsizliğinden ve membran modülünün tasarımından dolayı ticari olarak sektörde çok kullanımı yoktur (Khayet ve Matsuura, 2011).

Membran damıtma membranları gözenekli ve hidrofobiktir. Membran gözenek boyutu genellikle 10 nm–1 mm arasındadır. Yapılan araştırmalar neticesinde membran damıtma tekniği ile elde edilen süzüntü akısı gözenek boyutu arttıkça arttığı görülmüştür. Ticari olarak kullanılan membran damıtma gözenekli ve hidrofobik membranlar, polipropilen, polivinilidin Florür veya politetrafloroetilende (Teflon) yapılmıştır (Khayet ve Matsuura, 2011).

Membran damıtma, kullanılabilir su üretiminde, atık su arıtımında ve geri kazanımında, tuz üretiminde, gıda konsantresinde ve organik sıvı karışımı ayırımında kullanılır (Koyuncu, 2018).

3.5.4. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran teknikleri

Elektriksel potansiyel fark, sisteme verilen bir besleme çözeltisinden yüklü taneciklerin ayrılması için kullanılır. Bu durumda da sistemdeki voltaj farkından yararlanır. Kısacası bu tür tekniklerde elektriksel bir alana ihtiyaç vardır. Elektriksel alanda anot ve katot olmak üzere iki elektrot bulunmaktadır ve burada iyonların birbirleri içerisine geçişi söz konusudur. Çözeltideki negatif iyonlar (-, anyon) pozitif elektroda (anot) doğru göç ederken, pozitif iyonlar da (+, katyon) negatif elektroda (katot) doğru göç ederler. Yüksüz taneciklerin elektriksel olan bu alanda bir etkileri yoktur. Membran elektroliz ve ED elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olarak görev aldığı başlıca tekniklerdir. Tuzlu sudan tuzun uzaklaştırılmasında büyük ölçüde bu teknikten yararlanır. Bu amaç

doğrultusunda katyon değişim membranı (KDM) ve anyon değişim membranı (ADM), iyon değiştirici membranlar olarak kullanılır (Beier, 2014).

Membranla ayırma tekniklerinde akı denklemini elde etmek için kullanılan 3 yöntem vardır. Bunlardan biri, elektriksel potansiyel farkın yürütücü olduğu süreçlerde kullanılan Nernst-Planck eşitliğidir. Membran boyunca molekül ya da iyonların akısı ($\text{mol}/(\text{cm}^2.\text{sn})$), kuvvet, derişim ve orantı sabitini içerir. Kimyasal potansiyel fark ve kuvvetin etkisi ile meydana gelen yayınma akısı $J_{i(d)}$, Denklem (3.5)'te verilmiştir (Laksminarayanaiah, 1965).

$$J_{i(d)} = \frac{D_i}{RT} C_i \left(-\frac{d\mu_i}{dx} \right) = -D_i C_i \left(\frac{d \ln a_i}{dx} \right) \quad 3.5$$

Burada R ideal gaz sabiti, D_i yayınırlık katsayısı ve T mutlak sıcaklıktır. Denklem (2.5)'te a_i yerine $a_i = C_i \gamma_i$ ($\gamma_i =$ aktivite katsayısı) yazılır ise Denklem (3.6) ve (3.7) elde edilir.

$$J_{i(d)} = -D_i C_i \left(\frac{d \ln C_i}{dx} + \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad 3.6$$

$$J_{i(d)} = -D_i \left(\frac{d C_i}{dx} + \frac{C_i d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad 3.7$$

Yukarıdaki denklemlerde ifade edilen γ_i , aktivite katsayısı sabit olduğu için akı eşitliği Fick'in 1. yasası olan Fick yayınma yasası olarak ifade edilebilir.

$$J_{i(d)} = -D_i \left(\frac{d C_i}{dx} \right) \quad 3.8$$

Oluşan difüzyon bir elektrik alan oluşturur ve bu da diğer bir yürütücü kuvvet olan yayınma potansiyelini oluşturur. Elektrik alandan ($-d\psi/dx$) kaynaklı akı da Denklem (3.9)'da ifade edilmiştir.

$$J_{i(e)} = -u_i z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad 3.9$$

Burada z_i iyon değeri, u_i elektrokimyasal mobilitedir. İdeal bir çözelti olduğu varsayılırsa, mobilitayı yayınma katsayısına bağlayan Nernst-Planck eşitliği Denklem (3.10)'da ifade edilmiştir.

$$u_i = D_i \frac{F}{RT} \quad 3.10$$

Bu durumdaki eşitlik membran sistemlerine uygulanabilir. Daha sonra Denklem (3.10), Denklem (3.9)'da yerine konulursa Denklem (3.11) elde edilir.

$$J_{i(e)} = -D_i \frac{F}{RT} z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad 3.11$$

Sonuç olarak ideal sistemler için toplam akı aşağıdaki gibi yazılır.

$$J_i = J_{i(d)} + J_{i(e)} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \right) \quad 3.12$$

4. ELEKTRODİYALİZ

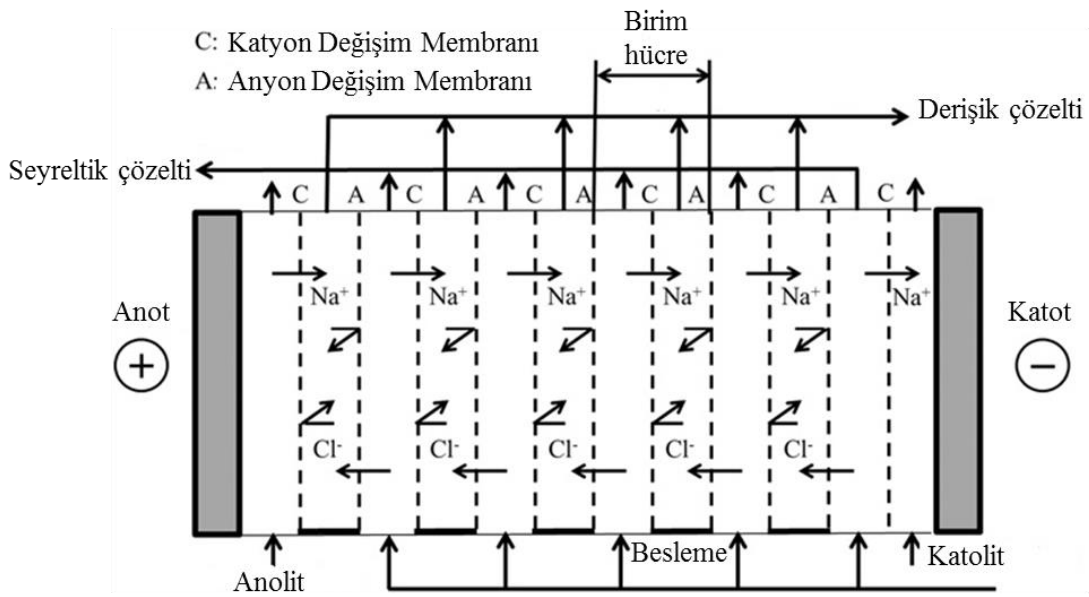
Elektrodiyaliz, iyonların elektriksel bir alanda voltajında etkisiyle yani elektriksel potansiyel farkın yürütücü kuvvetinin etkisiyle (AWWA, 1995), seçici membranlar tarafından hareket etmesi ile gerçekleşen elektrokimyasal bir ayırma işlemidir (Perez-Herranz, 2000). ED iki yöntemin birleşimiyle meydana gelmiş bir tekniktir. Bunlardan biri diyalizdir. Diyaliz önce alkol ve suyun ayrılması için Nollet tarafından daha sonra da kolloidal ve gerçek çözeltilerin ayrılması için Graham tarafından önerilmiştir. Diğer yöntemde elektrolizdir (Shaposhnik ve Kesore, 1997). Elektrodiyaliz, 50 yıldan fazla bir süredir tuzlu sudan içilebilir su kaynakları kullanımı ile ilgili uygulama alanlarıyla kendine bir yer edinmiştir (Strathmann, 2010). O dönemlerden itibaren ED sürekli bir gelişme içerisinde olmuştur ve tersinir elektrodiyaliz, bipolar membran elektrodiyaliz, yakıt hücresi, difüzyon diyalizi (Tanaka, 2007), elektrodeiyonizasyon veya kapasitif deiyonizasyon gibi teknikler geliştirilmiştir. Bununla birlikte tuzlu suyun, tuzunun giderilmesinde ED prosesinden çok nanofiltrasyon kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel atık su arıtımı ya da proses suyu üretimde iyon değişim reçineleri veya çift kutuplu membran ile kombinasyon oluşturan ED proseslerinin önemi artmıştır (Strathmann, 2010). Anyon ve katyon değişim membranlarının endüstriyel uygulamaları ilk olarak ED süreci ile olmuştur (Tanaka, 2007).

ED prensibi genel olarak tuz giderme yoluyla içme suyu eldesinde, gıda endüstrisinde asit gideriminde, farmasotik çözeltilerden tuz gideriminde, endüstriyel atıklarda metal iyonlarının gideriminde veya kazanılmasında kullanılır (Beier, 2014). Ayrıca organik asit ve şeker demineralizasyonu, kan tedavileri, şarap stabilizasyonu ED'nin diğer uygulamalarıdır (Shaposhnik ve Kesore, 1997).

4.1. Elektrodiyalizde Taşınım Mekanizması

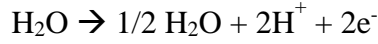
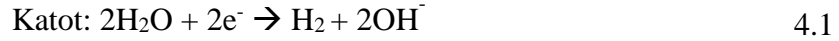
Elektrodiyaliz, elektriksel alanın yürütücü kuvvet olarak kullanıldığı, iyonların iyon değiştirici membranlar ile transferine dayanan izotermal bir süreçtir (Güvenç ve Karabacakoğlu, 2005). Elektriksel potansiyel membranın her iki tarafında da olur ve iyonik haldeki taneciklerin konsantrasyonuna izin verir (Andres vd., 1994).

ED hücresi, anot ve katot arasına yerleştirilmiş membranlardan oluşmaktadır. Kullanılan membranların sayısı yapılacak işleme göre değişiklik gösterebilir ve bunlar ADM ve KDM'dir. Doğru akım güç kaynağı ile sisteme bir potansiyel uygulandığı zaman katota doğru hareket eden katyonlar, sadece katyon değişim membranından geçebilirler. Anyonlar ise tam tersi bir durum ile anyon değişim membranından geçerler (Kanavova ve Machuca, 2014). ED sisteminin çalışma prensibi Şekil 4.1'de verilmiştir (Tado vd., 2016).



Şekil 4.1 Elektrodializ hücresi.

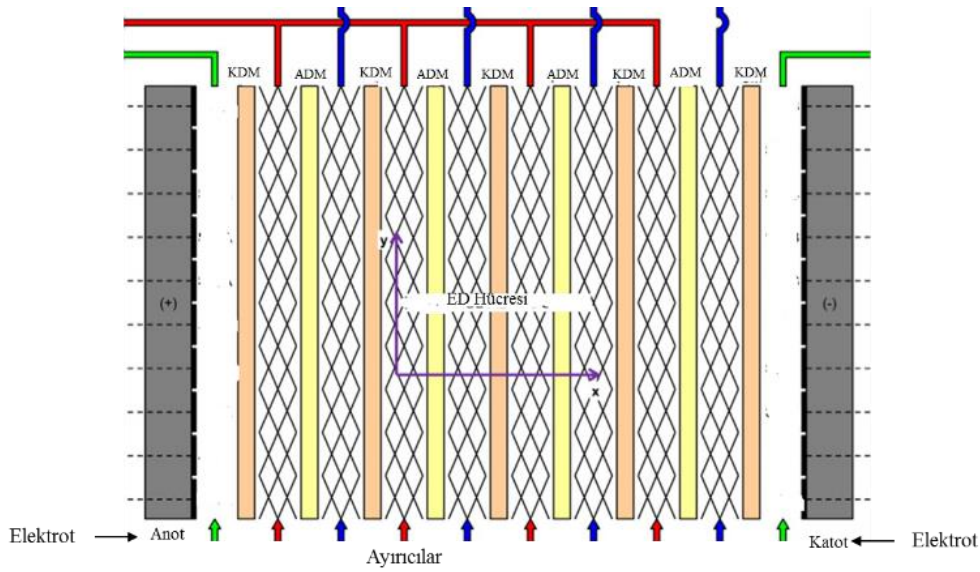
Yukarıdaki şekilde de gösterildiği gibi ED sürecinin amacı seyreltilmiş ve konsantre ürün elde etmektir. Anot ve katot arasında ADM ve KDM çiftleri görülmektedir. Her birim hücrede seyreltilmiş ve konsantre edilmiş kanallar bulunmaktadır (Tado vd., 2016). Besleme çözeltisi (Örneğin, NaCl), iyon değişim membranları arasındaki hazneden hücreye iletilir. Hücrede herhangi bir değişim gerçekleşmez. Çünkü bunun için yürütücü kuvvete ihtiyaç vardır. Bunlardan biri difüzyon yani derişim farkıdır, diğeri ise elektriksel potansiyel farktır. Elektriksel potansiyel anot ve katot uçlarına doğru akım ile uygulandığı zaman çözeltideki iyonlar hareket etmeye başlar. Sodyum klorür çözeltisindeki Na⁺ iyonları (katyonlar) KDM'ye doğru hareket ederler ve buradaki sabit negatif yükler sayesinde membrandan geçerler. Cl⁻ (anyonlar) iyonları ise, ADM'ye doğru giderek sabit pozitif yüklü iyonlar sayesinde buradan geçerler. Böylece seyreltik ve derişik çözeltiler elde edilmiştir. Sodyum klorür besleme çözeltisi olarak kullanıldığında elektrotlarda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Katotta indirgenme, anotta da yükseltgenme olur (Beier, 2014).



Sonuç olarak katotta hidrojen gazı, anotta da klor gazı ve hidrojen iyonları açığa çıkar.

4.2. Elektrodializ Hücresi

Elektrodializ hücresi özel olarak tasarlanır ve kullanılan membranların sayısı uzaklaştırılacak iyonlarla ve yapılacak işlemle orantılı bir şekilde değişir (Schorr, 2011). ED hücresinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de gösterilmiştir (Tvrzник, 2017).

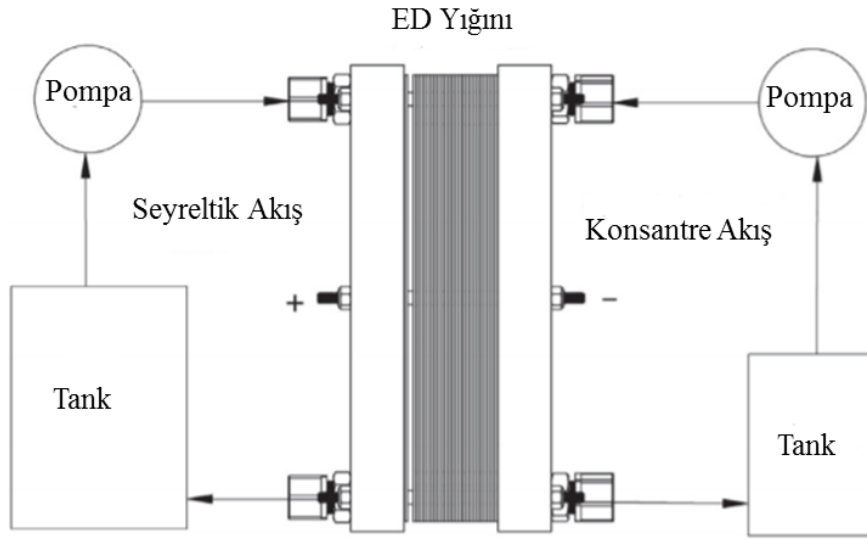


Şekil 4.2 ED Hücresi.

ED hücresi plaka, çerçeve şeklindedir. Hücrede anot-katot elektrotları arasında yerleştirilmiş membran tabakaları bulunmaktadır. Bu tabakalar ADM ve KDM’den oluşmaktadır. Sistemde kullanılan ayırıcılar, membranları ayırdığı gibi çözeltilerin de birbiri içerisinde karışmasını önler (Kanavova ve Machuca, 2014).

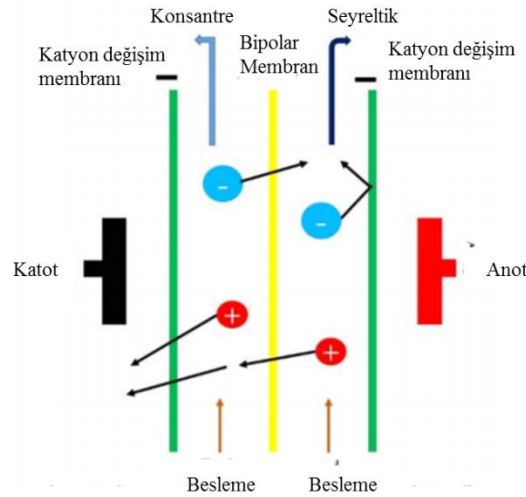
ED sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem bulunmaktadır. Kesikli sistemde, ED hücresine gönderilen besleme çözeltisi nihai saflık elde edilene kadar tekrar besleme tankına gönderilir. Konsantre edilmiş çözelti de tekrar aynı bölmeğe gönderilir

(AWWA, 1995). ED prosesi membran bazlı bir süreç olduğundan dolayı, uzun süreli kullanımı iyon değişim membranlarının tıkanmasına yol açabilir ve sonucunda da membran bozulabilir. Bu nedenle kesikli ED sistemi membran kirliliğinin giderilmesi açısından da tercih edilen bir işlemdir (Parulekar, 1998). Nitratın giderilmesi, deniz suyunun tuzdan arındırılması, peynir altı suyu demineralizasyonu ve atık su arıtımı gibi süreçlerde kesikli işlemler tercih edilebilir. Kesikli ED endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, endüstriyel ve pilot ölçekli işlemlerin simülasyonları için de kullanılabilir bir süreçtir (Gherasim, 2014). Kesikli ED sistemi Şekil 4.3'teki gibidir (Shah vd., 2018).



Şekil 4.3 Kesikli ED süreci.

Sürekli ED sisteminde, membranlarda gerçekleşen akış iki aşamada olur. Her birinin sonunda çözelti istenmeyen maddelerden arınmış olur. Yani anyon ya da katyonları içeren yoğunlaştırılmış çözelti ve arıtılmış seyreltik çözelti elde edilir. Konsantre olan akış, atık suyun hacmini azaltmak için tekrar geri gönderilebilir (AWWA, 1995). Sürekli ED sistemi Şekil 4.4'te verilmiştir (Li vd., 2017).



Şekil 4.4 Sürekli ED süreci.

4.2.1. Elektrotlar ve özellikleri

Elektrotlar, başta ED olmak üzere enerji depolama ve dönüştürme ürünlerinin, elektrokimyasal cihazların ve kapasitörlerin ana parçasıdır. Elektrotlar iyonik iletken ile temas halindedirler. Bundan dolayı yapılan işleme göre kullanılan elektrotların seçimi ve özellikleri çok önemlidir. (Tivari vd., 2017-3). Anot ve katot olmak üzere 2 elektrot vardır ve anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşir ve uygulanan voltaj ile de hücreye akımı iletirler. Tabii ki anot ve katot tanımlamaları, akımın yönüne göre değişiklik gösterir. Mesela, akım akış yönünün tersine doğru verildiği zaman anot katot haline gelir. Akış elektrolit içinde anottan katoda doğrudur. Bu nedenle anoda (+) doğru hareket eden iyonlar anyon (negatif yüklü), katoda (-) doğru hareket eden iyonlara ise katyon (pozitif) denir (Bagotsky, 2006).

Elektrot malzemelerinin kendine özgü özellikleri vardır. Bunlar sertlik, korozyon direnci, biçim, akım yükü, boyut ve iletkenliktir (Losiewicz, vd., 2015). Elektrot materyalleri kullanım ömrü için ve sürecin iyi ilerlemesi için, düşük elektronik dirence, yüksek yüzey alanına, yüksek elektrokimyasal aktiviteye ve uygun gözenekliliğe sahip olmalıdır (Castaneda vd., 2017). Çizelge 4.1’de bazı anot ve katot elektrot malzemeleri verilmiştir (Walsh ve Pletcher, 1993).

Çizelge 4.1 Yaygın olan elektrot malzemeleri (Walsh ve Pletcher, 1993-92)

Katot	Anot
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti (Pt/Nb, Pt/Ta)
Grafit, çoğu zaman organikler ve polimerler ile porozite, yoğunluk, korozyon direnci ve nemliliği iyileştirmek için işlem görmüş karbonun farklı şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri, Asit-sülfat ortamında Pb, Ti, Nb veya C üzerinde PbO ₂
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz çelikler	
Çelik üzerinde düşük H ₂ aşırı gerilim materyali kaplaması Örnek: Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Boyutsal olarak kararlı anotlar Örnek: Ti üzerinde Cl ₂ için Ru-Ti oksit karışımı veya Ti üzerinde O ₂ için IrO ₂
Alaşımlar: Ni-Mo-Fe veya Ni-Mo-Cr	Fe ₃ O ₄
TiO _x	İletken seramikler Örnek: Ti ₄ O ₇

Metal üretiminde, modern elektrotların en çok bilinen uygulamalarına bakıldığında, alkali metallerin elektrokimyasal üretimleri için grafit elektrot kullanımının yanı sıra, karbon malzemelerde endüstriyel elektrokimyada geniş bir yelpazede kullanılmıştır (Tivari vd., 2017). Karbon metalik olmayan ve en bol bulunan bir elementtir. Karbonun benzersizliği, bir elementin farklı tür veya benzer olan atomlarla bağ oluşturma özelliğinden (katenasyon) gelmektedir. Bu özelliğinden dolayı karbon, amorf ve kristalin karbon formunda bulunur. Kristalin formunda da doğada sadece grafit ve elmas vardır (Banks vd., 2019). Karbon elektrotlar, geniş kullanım alanı, uygun maliyet ve çeşitli redoks reaksiyonları için elektrokatalitik aktivite içermesinden dolayı tercih edilmektedir (Tivari vd., 2017). Karbon elektrotların, karbon siyahı, camsı karbon, grafit formları, karbon fiber gibi türleri vardır (Brett ve Brett, 1993).

Paslanmaz çelik elektrotlar, zayıf alkali elektrolit kullanılan prosesler için anot ve katot olarak kullanılabilirler. Bunlar en ucuz elektrot malzemeleridir. Hidrojen oluşumu için katot malzemesi olarak kullanılırlar. Oksijen geliştirme için anot olarak kullanılırlar. Bunun için de zayıf alkali çözeltilere ihtiyaç vardır. Nikel elektrotlar, paslanmaz çeliğe göre daha pahalıdır. Anot ve katot olarak kullanılabilirler. Nikel elektrotlar, alkali çözeltilerde anot olarak kullanılırlar. Nikel katotta, yüksek gözenekli raney nikelinin katalitik kaplaması olarak kullanılır. Raney nikel, aşırı potansiyele sahip hidrojenin gelişimini azaltır. Kurşun,

kuvvetli asit çözeltilerinde oksijen geliştirme için anot kullanımı olarak çok uygundur, çünkü oksijenin potansiyeli daha düşük asitli ortamda pasif konumdadır (Wendt ve Kreysa, 1999).

Metal elektrotların avantajı, yüksek iletkenliklerinden dolayı, düşük akım sağlaması, parlatma kolaylığı ve montaj yapım kolaylığıdır. Karbon elektrotlara göre elektrokimyasal reaksiyonlarda daha hızlı işlev görürler. Ancak kimyasal modifikasyonla ya da elektro biriktirme ile modifiye edilebilirler (Brett ve Brett, 1993).

Elektrokimyasal uygulamalarda karbon, cıva, gümüş ve platin gibi modifiye edilmemiş elektrot malzemeleri bir dereceye kadar hassas bulunmuştur ve kendi doğalarına ait özelliklerinden dolayı kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bunlar yüksek potansiyel gerektiren uygulamalarda işlemi yavaşlatıp, elektrot yüzeyinde de kirliliğe sebep olabilirler. O yüzden modifiye edilmiş elektrotların kullanımı da çok önemlidir ve araştırılmaktadır. Modifiye elektrotlar, elektrot kirlenmesini önler, redoks tepkimesini geliştirir, elektrokimyasal reaksiyonu hızlandırmaz ya da geciktirmez (Banks vd., 2019).

4.2.2. İyon değişim membranları

Elektrodiyaliz sistemi, anot ve katot elektrotları arasına yerleştirilmiş anyon ve kation değişim membranlarına bağlı bir ayırma tekniğidir. İyon değişim membranı elektriksel potansiyele bağlı olarak iyonların geçişine izin verir ya da reddeder. Seçici olarak kütle transferini sağlarlar. Yani iyon değişim membranlarının performansı elektrostatik etkileşim ve iyonların difüzyonuna bağlıdır. İyon değişim membranları ED'nin hidrojen üretmesine, enerji dönüştürmesine ve elektrokimyasal reaksiyonlar için kullanılmasına izin verirler. Elektrodiyalizde, yüksek oranda su geri kazanımında ve tuzsuzlaştırma işlemlerinde iyi performans göstermişlerdir (Al-Amshawee vd., 2020).

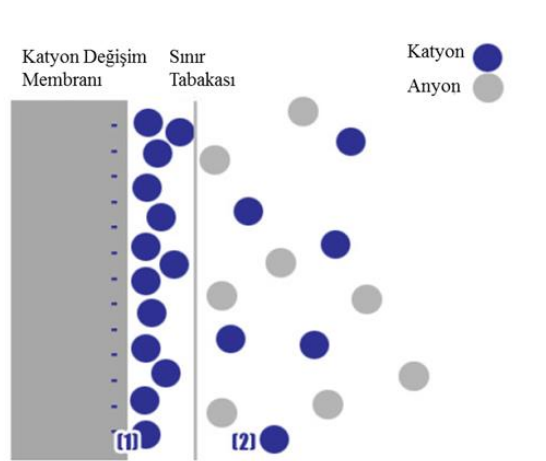
İyon değişim membranları elektrik akımı ile yenilenebilen iyon değişim reçineleridir. Bu membranlar anyon ya da kation seçici olabilirler (Kontturi vd., 2008). İyon değişim membranlarının önemli ve yeni uygulaması bipolar membranlardır (Scott ve Hughes, 1996).

İyon değişim membranları, acı su ve deniz suyunu elektrodiyaliz yöntemi ile arıtmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu yüzden membran özelliği ölçüm yöntemi buna göre standardize edilmiştir (Tanaka, 2007).

4.2.2.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması

Sabit negatif ve pozitif yükler içeren ve bu sayede istenilen iyonun seçici bir şekilde geçmesine izin veren iyon değişim membranları iki çeşittir. Bunlar anyon değişim membranı ve katyon değişim membranıdır. Katyon değişim membranı polimer matrisinde sabit yüklü sülfonik grup gibi negatif iyonlar içerir ve anyonları (negatif yükler) iterek, katyonların (pozitif yükler) geçişine izin verir. Anyon değişim membranları ise, polimer matrisinde sabit pozitif yüklere sahiptir. Bu sayede de katyonları iterek anyon geçişine izin verir. İyon değişim membranları homojen ya da heterojen olabilirler. Homojen membranlarda yüklü gruplar polimer zincirine doğrudan bağlanmışlardır ve yük membranın bütün yapısında eşit dağıtılmıştır. Heterojen membranlar film oluşturan polimerlerden ve iyon değişim reçinelerinden hazırlanırlar. Mekanik dayanıklılıkları zayıftır ve elektriksel dirençleri de yüksektir (Beier, 2014).

İyon değişim membranlarının ayırma prensibi Donnan itmesi olarak adlandırılan mekanizma ile gerçekleşir. Donnan itmesi İngiliz kimyacı Frederic George Donnan'ın isminden gelmektedir. Şekil 4.5'te Donnan itmesi ifade edilmiştir. Şekilde katyon değişim membranının yüzeyinde anyon ve katyonların hareketleri anlatılmıştır. [1] numaralı bölge membranın yüzeyini, sınır tabakasının iç kısmını ifade etmektedir. Burada katyon değişim membranı sabit negatif yüklü grup barındırdığı için katyonları (hareketli + iyonlar) kendi tarafına doğru çekmiştir anyonları (hareketli eş iyon) da itmiştir. [2] numaralı bölge ise, sınır tabakasının dış kısmını ifade etmektedir. Bu bölgede anyonların ve katyonların derişimleri eşittir (Beier, 2014).



Şekil 4.5 Membran yüzeyinde Donnan itmesi.

Tamamen iyonlaşmış sistemlerde, iyon değişiminin hız belirlenmesinde hareketli iyonların membran fazına doğru difüzyonları göz önünde bulundurulur (Wiley-VCH, 2007). Sabit negatif yüke sahip bir katyon değişim membranının, tek değerlikli anyonları ve katyonları çözen bir çözeltiliye daldırıldığı varsayılır (Tanaka, 2007). Membrandaki katyon değişimi çözeltidekinden büyüktür. Çünkü sabit yükler katyonları tutmuşlardır (Wiley-VCH, 2007). Membranların iç yapısı ile çözelti arasında kimyasal bir potansiyel fark oluşur. Bunun sonucunda sabit iyonlar ile aynı işaretin iyonları membrana gelir. Bunlar da ko-iyon olarak adlandırılır. Yine kimyasal potansiyel farktan dolayı karşı iyonlar membrandan çözeltinin büyük bir kısmına doğru geçerler ve daha sonra baskın bir yük ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak da kimyasal potansiyel elektriksel potansiyel farka dönüşür. Burada elektriksel potansiyel fark olarak ifade edilen Donnan potansiyelidir (Basile vd., 2015).

Anyon değişim membranları güçlü veya zayıf bazlardan, katyon değişim membranları ise güçlü veya zayıf asitlerden yapılırlar (Scott ve Hughes, 1996). Membranlarda kullanılan iyon değişim grupları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Karboksilik ve sülfonik asit, katyon değişim membranlarında en yaygın kullanılan gruplardandır. Sülfonik asit grubu tüm pH aralığında ayrılmıştır. Anyon değişim membranları daha çok kuaterner amonyum grubunu kullanırlar. Silika, alüminyum gibi birçok inorganik iyon değişim membranı olmasına rağmen iyon değişim membranları sentetik polimerlerden yapılırlar (Scott ve Hughes, 1996).

Çizelge 4.2 İyon değişim grupları (Scott ve Hughes, 1996)

Fonksiyonel Grup	Özellikleri
<u>Katyon değişim membranı</u>	
Sülfonik asit	Güçlü asit
Karboksilik asit	Zayıf asit
Fosfonik asit	Güçlü asit
Fosfinik asit	Zayıf asit
Arsenik asit	Zayıf asit
<u>Anyon değişim membranı</u>	
Kuaterner amin	Güçlü asit
Tersiyer amin	Zayıf asit
İkincil amin	Zayıf asit
Birincil amin	Zayıf asit
Kuaterner fosfonyum	Zayıf asit
Tersiyer sülfonyum	Zayıf asit

4.2.2.2. İyon değişim membranlarının özellikleri

İyon değişim membranları katyon ve anyonları ayırt etme ve geçirme yeteneğine sahiptir. İyon değişim membranlarının özellikleri, sabit iyonik yükün tipi ve konsantrasyonu ve temel polimer matrisi ile belirlenir. Temel polimer matrisi, bir membranın termal, mekanik ve kimyasal kararlılığını belirler. İyon değişim membranı belli bir seviyeye kadar şişebilmesi gerektiği gibi aynı zamanda çözünmezde olmalıdır. İyon değişim membranları ED hücresinde iki temel göreve sahiptir. Bunlardan biri anyon ve katyonların hücre içerisinde geçişini ve seçici bir şekilde tutulmasını sağlamaktır. Diğer ise, bölmelerdeki pH değerini istenilen düzeyde tutmaktır. (Scott ve Hughes, 1996).

İyi bir iyon değişim membranı genel olarak yüksek seçicilik, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek iyon geçirgenliği, kirlenmeye karşı dirençli, basınç altında su geçirmezlik, birçok konfigürasyonda ve boyutta kullanılabilirlik ve düşük elektriksel direnç gibi özelliklere sahip olmalıdır (Beier, 2014; AWWA, 1995). Membran malzemeleri pahalı oldukları için bir defada kullanılıp atılamazlar. Süreklilik

gerektirmektedir. Bu nedenle de kimyasal kararlılığı yüksek olmalıdır. Buna bağlı olarak geniş pH ve sıcaklık aralığında işlev görmelidir. Elektriksel direnci düşük olur ise, membrandaki güç kaybı o kadar az olur. Kullanılan membrana bağlı olarak karşı-iyonlar için çok iyi geçirgen olması gerekirken, iyonlaşmamış moleküller ve eş iyonlar için geçirgen olmamalıdır. Membran derişik çözeltilerden seyreltik çözeltilere geçişte meydana gelebilecek osmotik etkilere karşı mekanik dayanıklı olmalıdır. Değişen pH, sıcaklık ve akım yoğunluğu değerleri gibi durumlarda işlev görme yeteneğine sahip olmalıdır (Scott ve Hughes, 1996).

4.2.3. Ayırıcı, çerçeve ve plakalar

Çerçeve, ayırıcı (sızdırmaz conta) ve plakalar ED hücrelerini bir arada tutarlar. Katyon değişim membranı ve anyon değişim membranı birbirlerinden ayırıcı contalar sayesinde ayrılırlar. Çerçeveler genellikle polipropilen ve düşük yoğunluklu polietilenden üretilirler ve akış yollarını birbirlerinden ayırırlar (Valero vd., 2011). Çerçeveler çözeltilerin geçtiği hücredir. Akış bu çerçevelerdeki hacimsel kısmı dolanarak çıkışı yapar.

4.3. Elektrodializ Yöntemini Etkileyen Parametreler

Elektrodializ sisteminde, elektrolitin pH değeri ve derişimi, elektriksel iletkenlik, elektrik akımı ve uygulanan potansiyel temel kontrol parametreleridir. Bununla birlikte iyon değişim membranlarının stabilitesini, seçiciliğini ve elektrokimyasal davranışını anlamak da önemlidir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu ve konsantrasyon polarizasyon oluşumu da önemlidir (Bernardes vd., 2014).

4.3.1. Membran geçirgenliği ve taşıma sayısı

Bir iyon derişim membranının eş iyonlara karşı geçirimsiz ama karşı iyonlara karşı geçirgen olması geçirgenlik terimini ifade etmektedir. Bu durum da bir membranda olması gereken en önemli özelliklerin ilkidir. Bunun yorumu da Faraday kanununa göre zardan geçen karşı iyonun taşıma sayısına göre yapılabilir. Aşağıdaki denklemde membran boyunca taşınan karşı iyonun sayısı (t_j^m) ifade edilmektedir (Bernardes vd., 2014).

$$t_j^m = \frac{z_j F J_j^m}{i} \quad 4.3$$

Burada z_j karşı iyonun yükü, F Faraday sabiti, i uygulanan akım yoğunluğu (mA/cm^2), J_j karşı iyon akışıdır ($\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$).

$$J_j^m = \frac{V (C_j^f - C_j^0)}{A t'} \quad 4.4$$

Burada V çözelti hacmini (L), C_j^f t' zamanında karşı iyonun konsantrasyonunu (mol/L), C_j^0 karşı iyonun başlangıç konsantrasyonunu (mol/L), A membranın kullanılan alanını (cm^2), t' deneyin zamanını (s) ifade etmektedir. Karşı iyonun taşıma sayısına bağlı olarak, membranın geçirgenliğine ait denklem aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

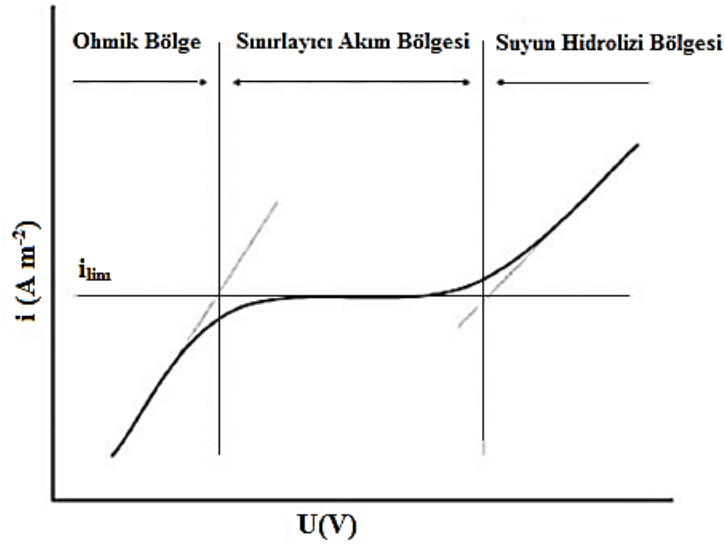
$$P = \frac{t_j^m - t_j^s}{1 - t_j^s} \quad 4.5$$

Burada t_j^s çözültideki karşı iyon taşıma sayısıdır. Sonuç olarak, konsantre ve seyreltme bölmesi arasındaki iyon derişimindeki değişimi ve zamana bağlı olarak uygulanan akım ile taşıma sayısına ulaşılabildiği gibi membranın geçirgenliği hakkında bir sonuca da ulaşılabılır.

4.3.2. Sınırlayıcı Akım Yoğunluğu

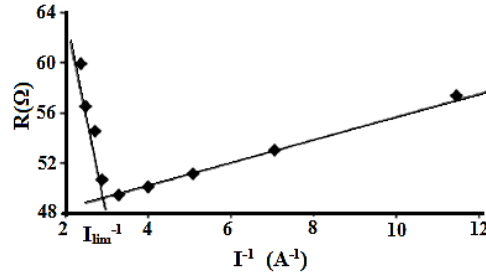
Akım yoğunluğu, amper/cm^2 cinsinden ifade edilen bir elektriksel akıdır. Her iyonun tek başına hareketliliği söz konusudur. Sınırlayıcı faktör iyonların serbestçe hareket edebilme hızını ifade eder ve söz konusu sınıra ulaşıldığında iyon taşınımı sabit kalır. Akım yoğunluğu, akış sıcaklığındaki, iyonik bileşimdeki ve akış yolundaki sıvı hızıyla da ilişkilidir (AWWA, 1995).

Toplam direnç, seyreltik/derişik hücrelerdeki direnç ile iyon değişim membranlarının direncinin toplamıdır. İyonların taşınım oranı membrandan taşınım oranıyla sınırlıdır. Belirli bir akım seviyesinde membrandan taşınım hızı, membran yüzeyindeki laminer sınır tabakası boyunca gerçekleşen difüzyondan daha hızlı hale gelir. Bu elektrik akımı değerine sınırlayıcı akım denir. Sınırlayıcı akım değerine ulaşıldığı zaman, anyon değişim membranı üzerindeki anyonların derişimi veya katyon değişim membranı üzerindeki katyonların derişimi sıfırlanır. İyonlar artık tükendiği için, seyreltik hücrelerin elektriksel direnci artar ve bunun sonucunda suyun hidrolizi başlar. Bu durumda da Ohm kanunu geçerliliğini yitirir. Tipik bir akım-voltaj eğrisi Şekil 4.6’da verilmiştir (Kanavova vd., 2014).



Şekil 4.6 Tipik akım-voltaj eğrisi.

Hidroliz olan suyun sonucunda açığa çıkan hidroksil ve hidrojen iyonları hücrelere taşındığı için pH değişikliği gerçekleşir ve ED sisteminin çalışmasındaki verim azalır. Dolayısıyla, membran özelliklerinden, elektrolitin tipinden veya konsantrasyonun ve daha birçok özellikten etkilenen sınırlayıcı akım yoğunluğunun değerinin bilinmesi gerekmektedir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu deneysel eğri olan Şekil 4.6’dan da belirlenebilir. Sınırlayıcı akım Şekil 4.7’deki gibi eğimli çizgilerin ekstrapolasyonunun kesişimi ile belirlenebilir. Buradan çıkan değer etkin membran alanına bölüldüğü zaman sınırlayıcı akım yoğunluğu elde edilir (Kanavova vd., 2014).



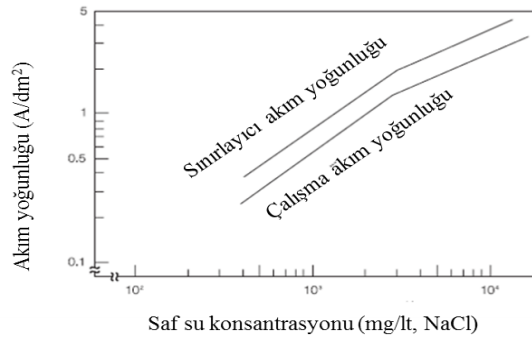
Şekil 4.7 Elektriksel direncin çift taraflı elektriksel akımla olan alakası ve sınırlayıcı akımın bulunması.

Sınırlayıcı akım yoğunluğu için matematiksel modellemelerde geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi aşağıdaki gibidir.

$$I_{lim} = \frac{C_1^D (z_c v_c) F k A_{mem}}{\eta (t_c^M t_c^S)} \quad 4.6$$

Burada C_1^D Seyreltik çözeltideki ortalama logaritmik elektrolit derişimi, z_c katyonların değeri, v_c katyonların stokiyometrik sabiti, F Faraday sabiti, A_{mem} etkin membran alanı, η elektriksel akım verimi, t_c^M katyonların membrandan taşınımı, t_c^S katyonların çözeltiden taşınımıdır. Çoğunlukla, kütle taşınım sabiti bilinemez fakat deneysel olarak elde edilen sınırlayıcı akım değeri bulunduktan sonra Denklem 3.6'da yerine konularak bulunabilir (Kanavova vd., 2014).

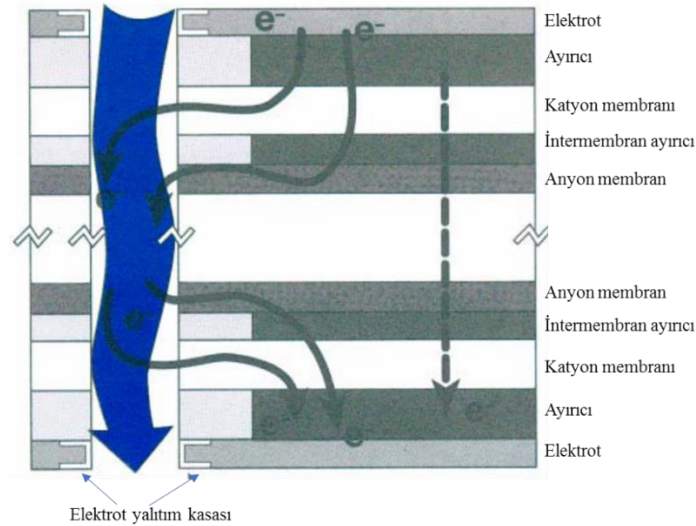
Ticari ED sistemlerinde sınırlayıcı akım yoğunluğunun %70'i suyun tuzunu giderme işlemi için izin verilen maksimum değer olarak kullanılmıştır. Şekil 4.8'de verilmiştir (AWWA, 1995).



Şekil 4.8 Saf su derişimi ve akım yoğunluğu.

4.3.3. Akım sızıntısı

Ağır bir katyon ya da anyon membranı olan bitişik bir membrandan, genellikle daha yüksek iletkenliğe sahip suya geçen elektrotlarda meydana gelen aşırı elektrik akımıdır. Şekil 4.9 elektrotların önce konsantrenin içine daha sonra da karşı elektroda doğru hareket ettiği akım sızıntısını ya da kısa devreyi göstermektedir. Noktalı olarak çizilmiş ok bölgesi, elektrotun boşluk ve membran boyunca normal hareketini göstermektedir. Aşırı akım membrana zarar verebilir. Bu durumda akım sızıntısını önlemek için voltaj çok önemlidir. Bu nedenle tasarım uygulamalarında voltaj, yanmaya neden olacak olan akım değerinin %80'i ile sınırlanmaktadır (AWWA, 1995).



Şekil 4.9 Akım sızıntısı ya da kısa devre.

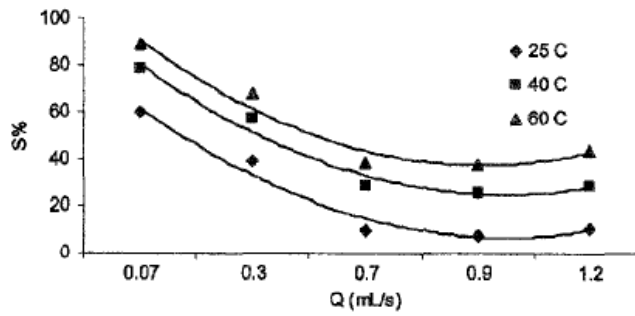
4.3.4. Geri difüzyon

Geri difüzyon ve çözücü akışının çözücü akışının seyreltik bölmeden konsantre bölmeye olan hareketi, elektrodializ kullanım sisteminin önemli engellerinden biridir. Geleneksel ED sisteminde, katyon ve anyon değişim membranları iki elektrot arasında peş peşe dizilmiştir. İyon değişim membranlarının bir tarafında seyreltik çözelti, diğer tarafta ise konsantre çözelti vardır. Bu durumdan dolayı burada bir derişim değişimi (yükselmesi veya azalması) söz konusudur. Bu fark da iyonların konsantre kısımdan seyreltik kısmına geri difüzyonuna sebep olabilir. Bunu önlemek için farklı yollar mevcuttur. Büyük bir difüzyon sabiti kullanmak büyük bir derişim gradyanını önleyebilir. Bunun sonucuna bağlı olarak çok

fazla yoğunlaştırılmış konsantre bölme akışı ve aşırı derece tuzdan arındırılmış bir seyreltik bölme akışı yavaşlatılabilir (Rottiers vd., 2014). Yani ürün geri kazanımı ürün kalitesi değiştirilerek azaltılmış olur (AWWA, 1995). Bu nedenle iyon değişim membranlarının difüzyon sabitlerinin belirlenmesi önemlidir (Rottiers vd., 2014).

4.3.5. Sıcaklık sınırları

Elektrodiyaliz sisteminde sıcaklık da önemli bir kriterdir. Sıcaklık artışı ya da azalışı hücre yığını olumlu ya da olumsuz etkileyebilir. Yapılan bir çalışmada sıcaklığın artmasıyla ayırma yüzdesinin arttığı da gözlemlenmiştir ve sonucu Şekil 4.10'daki gibidir. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi belli akış hızlarında uygulanan sıcaklık değerlerinde ayırma yüzdesi değişimleri verilmiştir (Mohammadi vd., 2004).



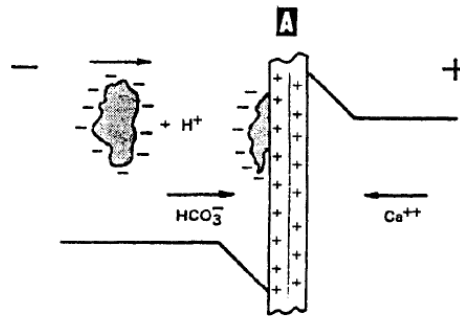
Şekil 4.10 Sıcaklığın ayırma yüzdesine etkisi.

4.3.6. Membran tıkanması ve derişim polarizasyonu

İçecek ve yiyecek endüstrisi, içme suyu üretimi, deniz suyunun tuzunun giderimi endüstrisi ED sürecinin geleneksel uygulamaları arasında yer almaktadır. Bu tür ayırma işlerinin yapımı aşamasında sıvıda kolloidler, inorganik maddeler, organik maddeler, makro moleküller ve mikroorganizmalar bulunur. Bu bileşimler de iyon değişim membranı ve elektrik alan ile girdikleri etkileşimde membranların kirlenmesine ve sonuç olarak tıkanmasına yol açar. Membran kirliliği de son derece önemli bir konudur. Çünkü tıkanan membranların işlevselliği azalacağından yapılan işlemde de verim azalacaktır ve geri kazanım yüzdesi düşecektir. Ayrıca membranların maliyeti yüksek olduğundan dolayı ekonomik açıdan da kötü bir durumdur. Membranlarda oluşan bu kirlilik, seçici geçirgenlikte azalmaya ve membranın içinde ya da yüzeyinde elektrikselsel bir dirence sebep olur (Jaegher, 2020). Çoğu araştırmacı, membranın yapısını değiştirmek, membran ömrünü

uzatmak, membranın kimyasal direncini arttırmak amacıyla polimerik üst tabaka ile çapraz bağlanma derecesini arttırmak ve membran kirliliğini azaltmak için farklı çözümlere başvurmuşlardır (Basile vd., 2015).

Elektrodiyaliz sistemi iyonları uzaklaştırma prensibi ile çalışmaktadır bu nedenle beslemeye verilen çözeltiler nispeten daha temiz oldukları için membran kirlenmesi çok büyük bir sorun teşkil etmemektedir. Ancak besleme suyunda nispeten sorun oluşturacak bileşenler var ise bu da akım yoğunluklarının azaltılması, tersinir elektrodiyaliz sürecinin uygulanması ya da besleme suyunun ön arıtımı ile giderilebilir. Şekil 4.11’de bazı kirlilik sorunları gösterilmektedir. Bitki örtüsünden ayrılan hümik asit gibi iyonlarına da ayrışabilen büyük organik moleküller, elektrodiyaliz hücresindeki iyon değişim membranları için sorun oluşturabilirler. Bu moleküllerdeki negatif yükler anyon değişim membranındaki sabit pozitif yüklerden dolayı elektriksel alanda hareket ederler ama boyutları büyük olduğu için membrandan geçemezler. Anyon değişim membranının seyreltik kısmında birikirler ve sonuç olarak bu da bir membran direnci oluşturur. Örneğin kısmen çözünen kalsiyum karbonat tuzu membranın daha yoğun olan kısmında çökebilir. Çünkü bu bölgede derişim polarizasyonundan dolayı konsantrasyon yüksek bir seviyededir. Bunun sonucunda da akım yoğunluğu artar (Porter, 1967). Akım yoğunluğu arttığı zaman iyonların membrandan geçme hızları artar ve hatta bu geçişler çözeltideki iyonların hareket hızlarından daha hızlıdır. Sonuç olarak çözeltideki iyonlarda azalma görülür ve bu durumdan su molekülleri de etkilenir. Akım yoğunluğunun artmasıyla artan voltaj, suyun hidroksil (OH^-) ve hidrojen iyonuna (H^+) ayrışmasına sebep olur (AWWA, 1995). (HCO_3^-) (bikarbonat) iyonları buradaki (OH^-) iyonları ile reaksiyona girer ve (CO_3^{2-}) (karbon trioksit) iyonu oluşur. Oluşan (CO_3^{2-}) iyonu da anyon değişim membranından geçer ve kalsiyum iyonunun derişiminin yüksek olduğu bölgede çöker (Porter, 1967).



Şekil 4.11 Büyük organik iyonlar ve pH'a duyarlı tuzlar, ADM'yi kirlitebilir.

İyonların hareketini kısıtlayan ve sınırlayan konsantrasyon polarizasyonu elektrodializ için önemli bir olaydır (Porter, 1967). Yukarıdaki şekilde de anlatıldığı gibi derişim polarizasyonu minerallerinden ayrılmış yani seyreltilmiş bölmede gerçekleşir. Derişim polarizasyonu gerçekleştikten sonra, minerallerinden ayrılmış kısımda pH değişikliği gerçekleşir. Su iyonlarına ayrıştığı için, hidroksil iyonları anyon derişim membranından ve hidrojen iyonları ise, katyon derişim membranından geçmeye başlar. Elektrodializ sonucunda konsantre olan bölmede OH⁻ iyonları, katyonlarla birleşebilme özelliğine sahip olduğundan dolayı ED sistemine kirlenmeler meydana gelebilir (AWWA, 1995). Uygun akım yoğunluğunda çalışmak, ED sisteminde oluşturduğu derişim polarizasyonu aşağıdaki sonuçları doğurur.

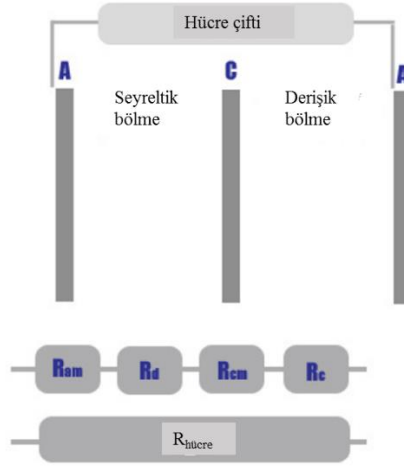
- Elektriksel direncin artmasına bağlı olarak, iyon taşınımı için membran daha fazla çalışacak ve bu durumda enerji tüketiminin artacak.
- Hidroksil ve hidrojen iyonlarının transferinden dolayı, akım yoğunluğu azalacak.
- Polarizasyon gerçekleşen bölmede, iyonların taşınımı için verilen ek akım sistemi daha az verimli hale dönüştürebilir (AWWA, 1995).

Elektrodializ hücresinin ekonomik çalışabilmesi için membranın genel elektriksel direnci düşük olmalıdır. Tek bir hücre çiftinin direncini Şekil 4.12'deki gibi tanımlayabiliriz.

- Anyon derişim membranı direnci, R_{am}
- Seyreltik bölme direnci, R_d
- Katyon derişim membranı direnci, R_{cm}
- Derişik bölme direnci, R_c

Toplam direnç bu dört direncin toplamının hücre çifti sayısı ile çarpımına eşittir. Elektriksel direnç iyonların transferiyle bağlantılıdır. İyonların kolay bir şekilde taşınması da bu bağlamda önemlidir. Konsantrasyon polarizasyonundan dolayı iyon derişim membranlarının direnci az da olsa düşük olur iken, düşük iyon derişimine sahip olan seyreltik bölmede direnç yüksektir. Yani seyreltik bölmede derişimin düşük olmasının sebebi, derişim polarizasyonudur ve buna bağlı olarak oluşan yüksek dirençtir. Sonuç olarak derişim polarizasyonundan dolayı, seyreltik bölmedeki derişimin düşük olması göz önünde bulundurulur, membran yığınının toplam direnci genellikle seyreltik bölme ile belirlenir.

Değişim polarizasyonu, enerji gereksinimini korumak ve elektriksel dirence en aza indirmek için azaltılması gereken bir problemdir (Beier, 2014).



Şekil 4.12 Bir çift hücrede elektriksel alt dirençler.

4.4. Elektrodializ Uygulamaları

ED yöntemi 15 yılı aşkın bir süredir büyük bir gelişme içerisinde ve en önemli kullanım alanı da tuzlu sudan içme suyu eldesidir (Fidaleo ve Moresi, 2006). Gıda ve süt ürünleri, tuz üretimi, kâğıt endüstrisi ve kâğıt hamuru ED'nin çeşitli uygulamalarıdır (Scott ve Hughes, 1996). Genel uygulamaları Çizelge 4.3'te verilmiştir (Fidaleo ve Moresi, 2006; Scott ve Hughes, 1996).

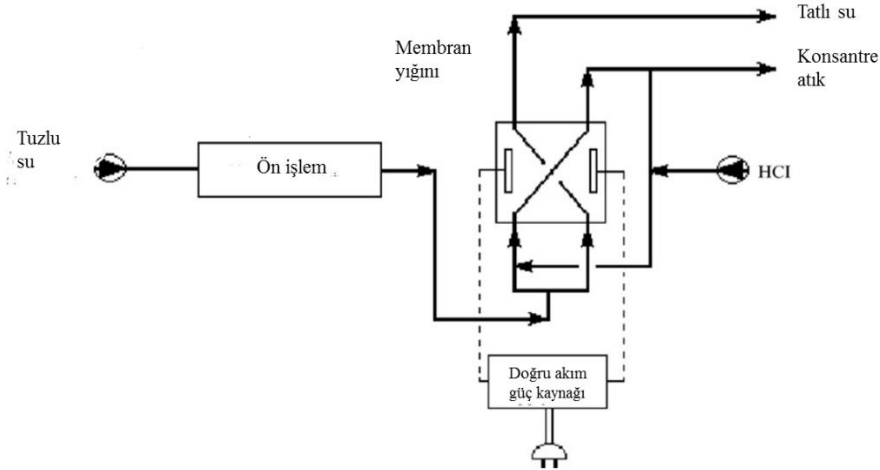
Çizelge 4.3 ED uygulamaları (Fidaleo ve Moresi, 2006; Scott ve Hughes, 1996)

Tuzlu suyun tuzunun giderimi
Peynir altı suyu deminerilizasyonu
Meyve sularının asidini giderme
Tartarik şarap stabilizasyonu
Aminoasit çözeltilerinden tuz giderimi
İçme suyundan nitrat giderimi
Şeker çözeltilerinden tuz giderimi
Deniz suyundan yemeklik sofr tuzu üretimi
Tuzların karşılık gelen serbest asit ve bazlara dönüştürülmesi
Analitik süreçler
Yakıt hücreleri
Proteinin saflaştırılması
Fotografik kimyasalların rejenerasyonu
Elektrofrez kaplama banyolarının saflaştırılması
Asetik asidin yoğunlaştırılması
Endüstriyel atık sularından su ve değerli ürünlerin geri kazanımı
Farmasötik çözeltilerin tuzunun giderilmesi

4.4.1. Tuzlu su ve deniz suyunun tuzunun giderimi

Elektrodiyaliz yöntemi, suyun tuzunun giderilmesinde, 1960'lı yıllarda ters osmozdan çok daha önce tanıtılmıştır. Elektrodiyalizin iyon değişim membranları kullanılarak iyonik türlerin ayrılmasını hedeflediği bu yöntem içme suyu eldesinde geniş çapta kullanılmasına rağmen ters osmoz, nanofiltrasyon ve çok aşamalı flaş buharlaştırma yöntemleri ile doğrudan rekabet halindedir (Bernardes vd., 2014). Şekil 4.13'te tuz giderme tesisinin basit bir şeması bulunmaktadır. Elektrodiyaliz sisteminde de şekilde görüldüğü gibi ters osmoz gibi performansı arttırmak için ön işlem uygulanmaktadır. Kullanılan ham suda çözünmeyen Mn^{4+} veya Fe^{3+} türlerini uzaklaştırmak için oksidasyon ve daha sonra da filtreleme ön işlem olarak yapılır. Kolloidal maddeleri (silika) azaltmak ve bulanıklığı gidermek için de filtreleme doğru yapılmalıdır ve bu da kirliliği aza indirger. Klorlama da mikroorganizmaları gidermek için yapılır. Ancak ED hücresi klordan zarar görebileceği için,

su ED sistemine beslenmeden önce sodyum bisülfid ilavesi veya aktif karbon filtreleri ile klorsuzlaştırma yapılır. Membrandaki verimliliğin azalmasını önlemek ve derişim polarizasyonuna mahal vermemek için tuzlu su akımına HCl (hidroklorik asit) eklenir ya da yapılır (Fidaleo ve Moresi, 2006).



Şekil 4.13 Modern bir tuz giderme ED tesisinin basit gösterimi.

4.4.2. Sofra tuzu üretimi

ED prosesinin, deniz suyundan yaklaşık 200 kg/m^3 'e kadar tuzu konsantre etmek için kullanılması büyük bir ticari başarı kazanmıştır. Bu teknolojinin avantajı, tek değerlikli iyonların geçişini sağlayan, yüksek iletkenliğe sahip membranlardır ve klor iyonlarının konsantre akışta birikmesine izin verirler (Fidaleo ve Moresi, 2006).

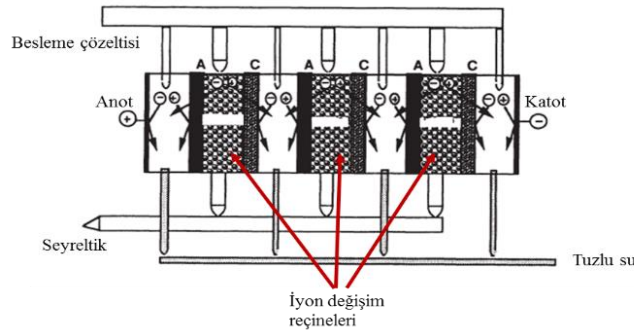
4.4.3. Atık su arıtımı

Bu sistemler için ED prosesinin ana uygulaması elektrokaplama endüstrisinden gelen durulama sularıdır. Metal iyonlarının ve suyun geri dönüşü ED ile yapılır. ED, ters osmoz sistemine göre daha yüksek sıcaklıklarda ve çok yüksek veya çok düşük pH değerine sahip çözeltiler için daha uygundur. Çünkü bu tür çözeltiler için daha yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Pilot ölçekli kimyasal bakır kaplama banyolarının rejenerasyonunda, bakır kaplama için kimyasal bir işlem kullanılır. Kaplanacak bileşenler, formaldehit gibi indirgeyici madde ve güçlü bir kompleks yapıcı madde (EDTA- etilendiamin tetraasetik asit gibi) içeren bir banyoya daldırılır. Bileşenlerin çoğu düşük konsantrasyonlarda olduğu için bakır kısa zamanda biter. Bunun sonucunda bakır sülfat eklenir ve kaplama işlemi sırasında

formaldehit oksitlenir. Belli bir süre sonra Na_2SO_4 ve format iyonu (HCOO^-) artar bu da istenmeyen bir şeydir. Uygulanan ED yöntemi ile EDTA ve formaldehit kompleksinin derişimi değişmeden, Na_2SO_4 ve format iyonu (HCOO^-) çözeltilen çıkarılır. ED sisteminin atık su arıtımı ile ilgili diğer uygulamaları laboratuvar ölçekli incelenmiştir (Winston ho ve Sirkar, 1992).

4.4.4. Ultra saf su üretimi

Yakın zamanlarda yarı iletken endüstrinin kullanımı için üretilen ultra saf su, elektrodializ yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.14'te basitçe gösterilmiştir. Karışık yataklı iyon değişim reçinelerinin kombinasyonu şekildeki gibidir. Tamamen iyonlarına ayrılmış olan su buradaki iyon değişim reçineleri sayesinde üretilmiştir. Ayrıca son zamanlarda ticari hale gelmiştir ve çok caziptir çünkü iyon değişim reçinelerinin kimyasal rejenerasyonuna gerek kalmamıştır (Winston ho ve Sirkar, 1992).



Şekil 4.14 Tamamen iyonlaşmış su üretimi için karışık yataklı iyon değişim reçinelerinin elektrodializ rejenerasyonu prensibi.

4.4.5. Gıda, kimya ve ilaç endüstrilerinde elektrodializ

Elektrodializ uygulaması, bu alanlarda son yıllarda oldukça kapsamlı çalışmalar yapmıştır. Bazı uygulamalar da ekonomik açıdan çok da önemlidir. Bunlardan ilki peynir altı suyunun mineralinin giderimidir. Normalde peynir altı suyunda %5,5-%6,5 arasında çözünmüş katı madde bulunmaktadır. Peynir altı suyu, protein, mineraller, laktoz, yağ ve laktik asitten oluşan ana bileşenlere sahiptir, bu nedenle iyi bir protein ve mineral deposudur. Ancak yüksek tuz içeriğinden dolayı da olumsuzluk teşkil etmektedir. Burada bulunan tuzlar uzaklaştırıldığında ise anne sütüne yaklaşacak özellikte bir değere sahip olur ve birçok

ürünün ana malzemesi (bebek maması gibi) olarak kullanılacak kıvama gelir. İşte bu nokta da peynir altı suyunun kısmi olarak gerçekleştirilen mineral giderme süreci elektrodiyaliz ile oldukça verimli bir şekilde yapılmaktadır (Winston ho ve Sirkar, 1992).

Elektrodiyalizin diğer bir uygulaması, dekstran çözeltilerinin tuzunun giderilmesidir (Winston ho ve Sirkar, 1992). Dekstran, *Leuconostoc mesenteroides* bakterisi tarafından üretilen bir polisakkarittir. Etilen glikol, gliserol ve suda kolay çözünür. (De Belder, 2003).

Tartarik asidin şaraptan uzaklaştırılması bir diğer önemli olaydır. Üzümler yüksek miktarda potasyum iyonları ve tartarik asit içerir. Şampanya ya da şarap üretiminde tartar kristalinin çökmesi istenmeyen bir olaydır. Çünkü bunlar kırık bardak parçaları ya da şeker kristali ile karıştırılabilir. Bu tür sebeplerden dolayı, tartarik asit konsantrasyonu belli bir değere kadar düşürülmelidir. Bu da elektrodiyaliz yöntemi ile daha verimli bir şekilde yapılır. Şarapların tartarik asit içeriğinin azaltması kesikli süreç ile yapılabilir. Ayrıca bu süreçte monopolar bir ED hücresi kullanılabilir. Anyon değişim membranları, katyon değişim membranına göre daha çok kirlenme eğilimlidir. Özellikle kırmızı şarap kullanılıyorsa bu daha da fazladır ama düzenli yıkama ile ömürleri uzatılabilir (Winston ho ve Sirkar, 1992; Fidaleo ve Moresi, 2006).

İlaç endüstrisinde laboratuvar ölçekli uygulamalar olmuştur. Bunlar da aktif ajanlar içeren tuz giderme çözeltilerinin saflaştırılması, ayrılması ya da bazı substratlardan izole edilmesidir. Tabi ki çözücü ekstraksiyonu ve diyaliz de ED süreci ile rekabet halindedir (Winston ho ve Sirkar, 1992).

Elektrodiyaliz ürün kalitesi ve ekonomi açısından gerçekten de üstün bir yöntemdir. Organik asitlerin ve amino asitlerin ED ile ayrılması kimya endüstrisinin de ilgisini çekmektedir (Winston ho ve Sirkar, 1992).

4.5. Elektrodiyalizin Diğer Membran Ayırma Süreçleriyle Karşılaştırılması

Membran prosesleri, çoğu ayırma işlemlerinden bir tanesidir ve membranlar da önemli bir rol oynamaktadırlar. Ayrıca geleneksel ayırma tekniklerine (kristalizasyon, damıtma, eleme, adsorpsiyon...) göre de güçlü bir rakip konumundadırlar. Membranla ayırma süreçlerini bu kadar önemli yapan faktörler düşük enerji tüketimi, rahat

ölçeklendirilmeleri, sürekli bir ayırma olanağı sağlaması, herhangi bir katkıya ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu tür olumlu özelliklerden dolayı kullanımları artmaktadır. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, pervaporasyon, gaz ayırma, diyaliz, elektrodializ, membran damıtma, elektro osmoz ve membran elektroliz membranla ayırma süreçleridir (Belafi-Bako vd., 2000).

Membranla ayırma süreçlerinde enerji önemli parametrelerden biridir. Enerjinin çoğu endüstri tarafından tüketilmektedir fakat her alandaki tüketim miktarı da aynı değildir. Bir hammaddenin, ürüne dönüştüğü her sanayide enerji gereklidir. Membranla ayırma işlemlerinde tüketilen enerji miktarı, toplam maliyetin bir parçasıdır. Membran prosesleri de enerji tüketimini azalttıkları için tercih edilmektedirler (Mulder, 1994).

Yürütücü kuvvetin basınç olduğu süreçler; ters osmoz, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyondur (Mulder, 1994). Ters osmoz çözünme-difüzyon prensibine dayanmaktadır. Yani membrana gelen çözünmüş maddeler önce membranda çözünür daha sonra derişim ve basınç gradyanı ile yayılır. Burada membrandan geçen ya da kalan yapılan işleme göre ürün olur. İyonlar, makromoleküller itilir iken, çözücü membrandan geçer. Ters osmoz membranları yoğun ve gözeneksizdir. Bu süreçte, çok yoğun olan ortama çözücünün osmotik basıncından daha yüksek bir basınç uygulandığı zaman çözücü seyreltik bölmeye geçer yani osmozun tersidir ve yürütücü kuvvet basınçtır (Belafi-Bako vd., 2000). Nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon da seyreltik bir çözeltiyi konsantre etmek için kullanılırlar (Mulder, 1994). Bu tür sistemlerde kullanılan enerji buharlaşmaya kıyasla çok düşüktür.

Elektrodializ yöntemi ise, iyon değişim membranlarının kullanılmasıyla gerçekleşen elektriksel potansiyel farkın yürütücü kuvvet olduğu bir süreçtir. Ters osmozun aksine, elektriksel bir alanda elektrotlara doğru akım güç kaynağının bağlanması ile iyonların membranlardan geçişi sağlanır.

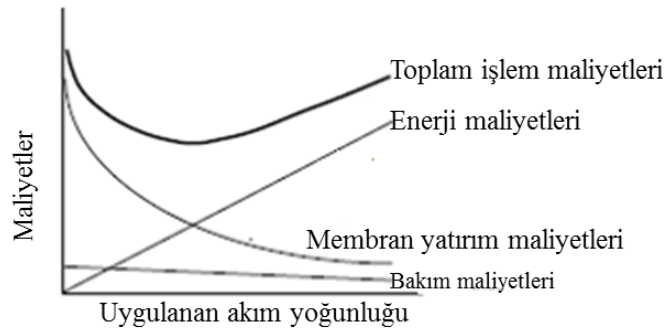
Elektrodializ yönteminde 2 tür enerjiye ihtiyaç vardır. Bunlardan birincisi bir çözeltiden diğerine iyonik bileşenlerin transferi için gereken elektrik enerjisi, diğeri ise; çözeltileri elektrodializ ünitesinden pompalamak için gerekli olan enerjidir. Genel olarak gerekli enerji hemen hemen tüm süreçlerde aynı olsa bile enerji kayıpları düşünüldüğü

zaman işler değişir. Örneğin acı suyun tuzunun giderimi, iyon değişim membranının kullanıldığı elektrodializ yöntemi ile yapılışı oldukça önemlidir ancak bunun yanında ters osmoz, damıtma ve iyon değişimi gibi yöntemlerde kullanılmaktadır (Strathmann, 1994). Son zamanlarda nanofiltrasyon da bu rekabete dahil olmuştur (Strathmann, 2004). Tüm süreçlerde gereken enerji çok düşüktür. Ters osmoz ve elektrodializ arasındaki temel fark yürütücü kuvvetten kaynaklanmaktadır. Ters osmoz da sürtünme kaybı tersinmez enerji kaybına sebep olur iken, elektrodializde iki bölme arasındaki derişim farkına bağlıdır. Dolayısıyla düşük tuz derişimi için elektrodializdeki enerji gereksinimi daha azdır (Strathmann, 1994). Yani artan besleme suyu konsantrasyonu ile, ED sisteminde hem membran alanı hem de enerji tüketimi arttığı için ters osmoz ile toplamda 10000 mg/L çözünmüş tuz içeren tuzlu suyun tuz giderimi avantajlı gibi gözükmektedir. ED yöntemi ile de tuz miktarı 36000 mg/L olan kuyu suyu başarılı bir şekilde artırılmıştır. Nanofiltrasyon ve ters osmoza göre elektrodializ aşağıdaki avantajları taşır:

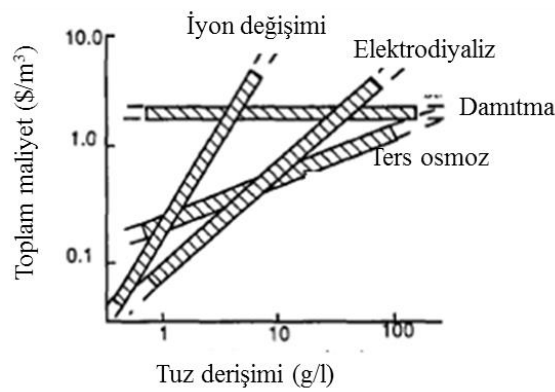
- Yüksek sülfat içeren saf su için bile yüksek geri kazanım oranı vardır.
- Yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık sayesinde membranlar uzun ömürlüdür.
- İyon değişim membranları yüksek pH ve yüksek klor miktarına dayanıklıdır.
- Ön arıtma için daha az saf su gerekir.
- 50 °C ye kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir.
- Tersinir elektrodializ yapılarak daha az membran kirliliği mümkündür.

Bu avantajların yanı sıra ED süreci tuz giderme prosesinde bazı dezavantajlara da sahiptir. Mesela, bakteri ve virüs gibi yüksüz toksik bileşenler ED yöntemi ile giderilemez. Bu sebepten dolayı son ürüne kullanılmadan önce bir son işlem gerekir. Ayrıca eğer havalandırma yetersiz ise, anottaki klor oluşumu tesis çevresinde korozyon sorunlarına sebep olabilir (Strathmann, 2004).

Elektrodializ sistemindeki toplam maliyet, bazı sabit ücretler, bakım ve enerji gereksinimleri gibi işletme maliyetlerinin toplamıdır. Uygulanan akım yoğunluğu, ED süreçlerinin işletim maliyetlerinde büyük bir rol oynar. Şekil 4.15' te gösterilmiştir (Strathmann, 2004). Bazı süreçlerin tuz giderme maliyetleri de Şekil 4.16'da verilmiştir (Strathmann, 1994).



Şekil 4.15 Uygulanan akım yoğunluğuna karşılık işletim maliyetleri.



Şekil 4.16 Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması.

4.6. Yeni Elektrodiyaliz Teknolojileri

Gelişen teknolojiyle beraber yeni malzemeler geliştirilmiştir ve buna bağlı olarak da endüstrinin hemen hemen her kolundaki proseslerin aşamasında kullanılabilecek yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bunu doğuran asıl sebepte var olan teknolojideki eksik ve olumsuz yönleri gidererek istenilen amaca daha rahat ve verimli bir şekilde ulaşmaktır.

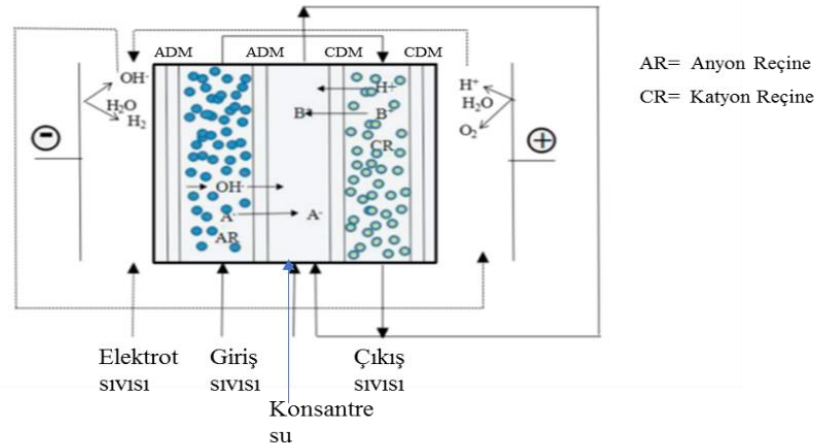
4.6.1. Elektrodeiyonizasyon

Elektrodiyaliz prosesi, iyon değişim membranları kullanılarak elektriksel bir alandan iyonların çözeltilerden elektriksel potansiyel fark ile ayrılmasıdır. Bu yöntem ile sezyum gibi nükleer elementler sulu çözeltilerden ayrılır. ED sürecindeki sıkıntı, elektrik direncinin artmasıyla derişim polarizasyonunun artması ve buna bağlı olarak da iyonların çözeltilerden uzaklaştırılmasının zorlaşmasıdır. Geleneksel iyon değişirme yöntemlerinin ve ED

sürecinin bu gibi sıkıntılarını ortadan kaldırmak için ED seyreltik bölmesine iyon değişim reçineleri yerleştirilmiştir. İşte bu tekniğe elektrodeiyonizasyon denir (Zahakifar vd., 2020).

Elektrodeiyonizasyon, 1987 yılında başlangıcından bu yana ticari olarak çok iyi bir yol aldı. Çok çeşitli kirleticileri ortadan kaldırma kapasitesi yüksek olduğundan dolayı, biyokimya, enerji, gıda ve kimya gibi endüstrilerdeki ayırma işlemlerine çok yönlü çözümler getirebiliyor. Rejenerasyon kimyasalları kullanılmadığı için çevreye faydalı bir tekniktir ve ek olarak sadece elektrik enerjisi tüketir (Ertürk vd., 2019).

Elektrodeiyonizasyon, iyon değişimi ve elektrodializinin birleşimidir. İyonların taşınması iyon değişim reçineleri yoluyla gerçekleşir. Buradaki karışık iyon değişim reçinesi elektriksel alanda iletken bir ortam görevi görür. Bu sistem güçlü baz ve asit gibi kimyasallarla rejenerasyon olmadan suyu iyonlarına ayırıştırır. Seyreltilmiş bölmedeki iyon değişim reçineleri, çözelti boyunca akım taşınmasını sağlamak için yeterli değildir. Bu sebepten dolayı suyun hidrolizi gerçekleşir (Liu vd., 2008). Ortamda hidroksil (OH^-) ve hidrojen (H^+) iyonları oluşur. Bu iyonlar da kimyasal rejenerasyonları kullanmadan elektrokimyasal olarak iyon değişim reçinelerini sürekli yeniler (Ertürk vd., 2019). İyon değişim membranları (katyon ve anyon), elektrodializde olduğu gibi anot ve katot elektrotları arasındadır (Ertürk vd., 2019). Elektrodeiyonizasyona ait şematik gösterim Şekil 4.17'deki gibidir. Burada anyon ve katyon değişim reçineleri 2 ayrı bölmede bulunmaktadır. Bu reçinelerin bölmesi de iyon değişim membranları ile ayrılmıştır. Elektriksel alandan kaynaklı kuvvet sayesinde hidrojen iyonları, hidroksil iyonlarına göre daha hızlı göç ettiği için derişik bölmedeki pH asidik kalır. Bu sayede iki değerlikli iyonlar çökelmez. Katyon ve anyon değişim reçinesinin bölmeleri birbirine bağlanır. Çözelti, anyonların anyon değişim membranından geçerek derişik odaya ulaştığı anyon değişim reçinesi bölmesinden geçer ve daha sonra katyon değişim reçinesine ulaşır. Buradaki katyon değişim membranı sayesinde de çözeltideki katyonlarda konsantre bölmeye geçer. Sonuç olarak konsantre su ve seyreltik bölmede tatlı su elde edilir (Zheng vd., 2017).

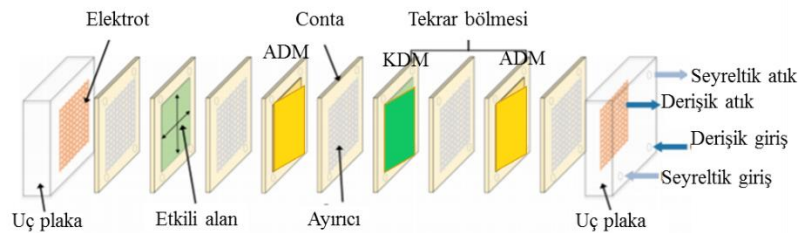


Şekil 4.17 Elektrodeiyonizasyonun şematik gösterimi.

4.6.2. Ters elektrodiyaliz

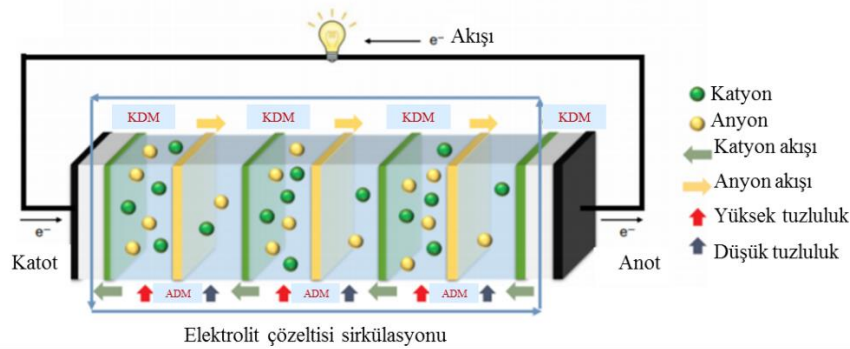
İnsanoğlu hızlı gelişen teknolojiye dolaylı olarak, yüksek miktarda enerji tüketmektedir. Bu enerji sorunu beraberinde getirdiği enerji elde etme çalışmaları, kirlilik, iklim değişikliği küresel çapta sorun teşkil etmektedir. Enerji kaynağı olan fosil yakıt da gün gelecek bitme aşamasına gelecektir. Bu nedenle birçok araştırmacı yenilenebilir enerji (petrol, doğal gaz ve kömür dışındakiler) üzerine çalışmalar yapmıştır. Bunlardan bir tanesi de tuzluluk gradyanlı güç üretimini sağlayan ters elektrodiyalizdir (Jang vd., 2020).

Ters elektrodiyaliz Şekil 4.18'da gösterildiği gibi iyon değişim membranları, uç plakalar, elektrotlar, conta ve ara parçalardan oluşur. İyon değişim membranları dönüşümlü olarak istiflenmiştir. Her bir kation ve anyon değişim membranı ayırıcı ve conta ile bölünmüştür. Elektrodiyalizde olduğu gibi hücrenin bütün bölümleri iki elektrot arasında bulunmaktadır (Jang vd., 2020).



Şekil 4.18 Ters elektrodiyaliz hücre yığın şematik gösterimi.

Ters elektrodiyalizin çalışması için seyreltik ve derişik çözeltiler hücreye dönüşümlü verilmelidir. Elektrolit çözeltisi, sabit bir akış oranı ile hücrede dolaştırılmaktadır. Sudaki katyonlar ve anyonlar iyon değişim membranları boyunca farklı yönlerde hareket ederler. Böylece iki elektrot arasındaki potansiyel fark uyarılmış olur. Elektriksel potansiyel farkın itici gücü ile elektrotlarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir. Sonuç olarak Şekil 4.19’da da gösterildiği gibi iyonik akım elektrik akımına dönüşür (Jang vd., 2020).



Şekil 4.19 Ters elektrodiyaliz çalışma prensibi.

4.6.3. Elektrokimyasal iyon değişimi

İyon değişim membranlarının diğer bir uygulaması da elektrokimyasal iyon değişimidir. Buradaki süreçte iyon değişim membranı doğrudan bir metal aę elektrotunun yüzeyine bağlanır. Sisteme ve yapılacak işleme göre yeterli miktarda akım uygulandığı zaman, gerçekleşen iyon değişiminde çıkış suyunda milyarlarca metal iyonunun sadece birini bulundurur. Reçinenin rejenerasyonu akımın ters çevrilmesi ile yapılabilir. Bu süreç A.E.A Harwell tarafından tuzlu suların tuzlarının giderimi için geliştirilmiştir. Daha sonra nükleer atıklardan Cs^+ , Li^+ , SO_4^{2-} gibi iyonların ayrımı yapılmıştır (Xu, 2005).

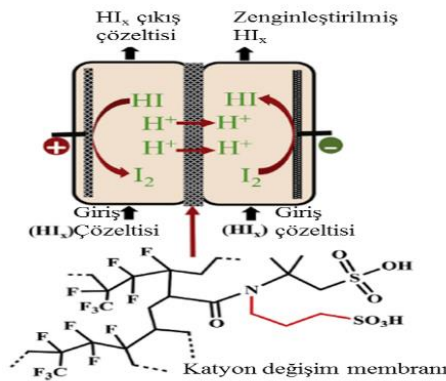
4.6.4. Elektro-elektrodiyaliz

Elektro-elektrodiyaliz, iyon değişim membranları ile elektrodiyaliz ve elektrolizin birleşmesidir. Elektrodiyalizde aynı anda hem anyon hem de katyon değişim membranı vardır ama elektro-elektrodiyalizde ise sadece anyon ya da katyon değişim membranı vardır (Xu, 2005). Elektro-elektrodiyalizin en önemli bileşeni iyon değişim membranıdır ve iyi

mekanik ve boyut kararlılığına ve yüksek iyon taşıma verimliliğine sahip olmalıdır (Duan vd., 2018). Bu sayede daha fazla miktarda iyon taşınacaktır ve iyi bir verim elde edilecektir. Ayrıca kullanım ömürleri de daha uzun olacaktır.

Bu sistemin kimyasal tüketimi düşük maliyetli olmakla birlikte atık oluşumu da yoktur, yani çevre dostudur ve kullanımı kolaydır. Bu nedenle tuzları, asitleri ayırmada ve hazırlamada yaygın olarak kullanılmıştır (Duan vd., 2018). Bu sürecin diğer bir avantajı sürekli olması ve yüksek bir verimliliğe sahip olmasıdır. Diğer bir yandan da yüksek maliyet, membran kararlılığı ve seçiciliği konusunda da olumsuzlukları vardır. Nafion membranlar bu amaç için üretilmiş olsalar bile çok maliyetli olmaları kullanımlarını sınırlamaktadır (Xu, 2005).

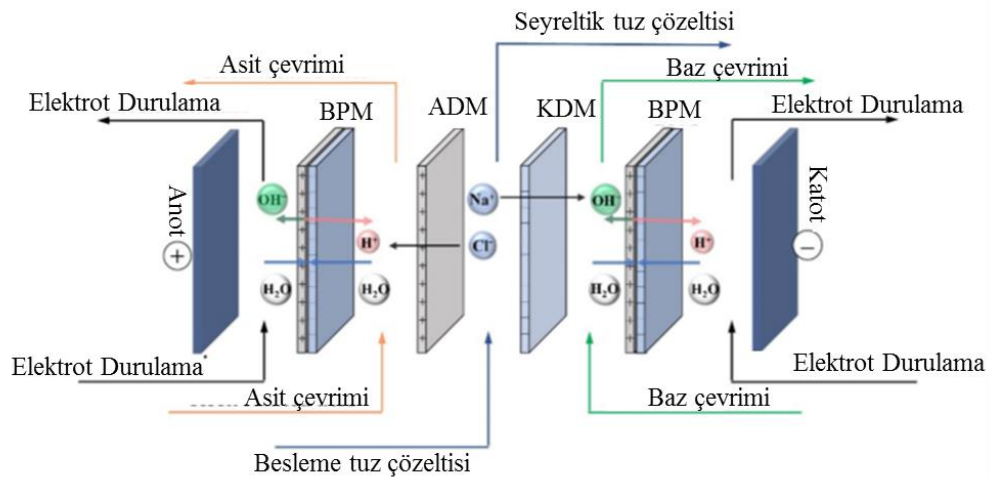
Hidrojen, ileride temiz bir alternatif enerji kaynağı olacaktır. Bu sebepten dolayı hidrojenin alternatif metotlarla üretilmesi araştırılmıştır. Bunun için elektroliz ve biyofotoliz gibi yöntemler mevcuttur. Bunsen prosesi de bunlardan biridir. Bunsen prosesi ile üretilen HI yüksek sıcaklıkta parçalandığında hidrojen açığa çıkar. Ancak bunsen işlemindeki verimliliğin iyi olması için yüksek molalitede HI_x gereklidir. Dolayısıyla da HI_x çözeltisinden de HI'yı ayırmak gerekir. Bir makale de bunun için elektro-elektrodiyaliz yönteminin avantajlı olabileceği çalışılmıştır. Şekil 4.20 HI_x çözeltisinden elektro-elektrodiyaliz yöntemi ile HI eldesini göstermektedir. Kullanılan katyon değişim membranı H^+ iyonunu seçici olarak taşır (Das vd., 2019). Burada iyot-iyodür iyonlarının redoks tepkimeleri gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda beklenen durum, membranın selektif proton geçirgenliği sayesinde, katolitte HI molalitesinin yükselmesi ve anolitte HI molalitesinin azalmasıdır (Xu, 2005).



Şekil 4.20 Elektro-elektrodiyaliz sisteminin şematik gösterimi.

4.6.5. Bipolar membranlarla elektrodiyaliz

Bipolar membranla elektrodiyaliz yöntemi, sulu bir tuz çözeltisini, uygun baz ve aside herhangi bir kimyasal kullanmadan parçalamak için geliştirilmiştir. Anot ve katot elektrotları arasına, katyon değişim, anyon değişim ve bipolar membranları (BPM) yerleştirilmiştir. Bipolar membran katyon değişim katmanı, anyon değişim katmanı ve ara katman olmak üzere 3 katmandan oluşur. Ara katman ikinci Wien etkisi yoluyla ve katalitik mekanizma ile suyun hidroksil ve hidrojen iyonlarına dönüşmesine destek sağlar. Elektrik alanda akımın uygulanması ile bipolar membranda hidroliz gerçekleştikten sonra hidrojen iyonlar katot elektrotuna doğru hareket eder ve burada da anyon değişim membranı bulunduğu için buradan geçemez. Aynı şekilde hidroksil iyonları da anot elektrotuna hareket eder, katyon değişim membranından geçemez. Hidrojen iyonu ADM tarafından asit odasında tutulurken, hidroksil iyonu ise KDM tarafından baz odasında tutulur. Besleme çözeltisindeki anyonların anyon değişim membranına elektromigrasyon ile geçmesiyle, asit odasının elektronötralitesi sağlanır. Katyonların besleme çözeltisinden katyon değişim membranına göç etmesiyle de baz bölgesindeki şarj dengesi sağlanır. Böylece yüksek tuz oranı olan besleme çözeltisi, bu tuzluluktan kurtulur ve yeniden kullanımı (üstelik düşük tuz dereceli atık olarak) sağlanır. Uygun asit ve baz çözeltileri Şekil 4.21’de görüldüğü gibi asit ve baz odalarında üretilir (Chen vd., 2020).

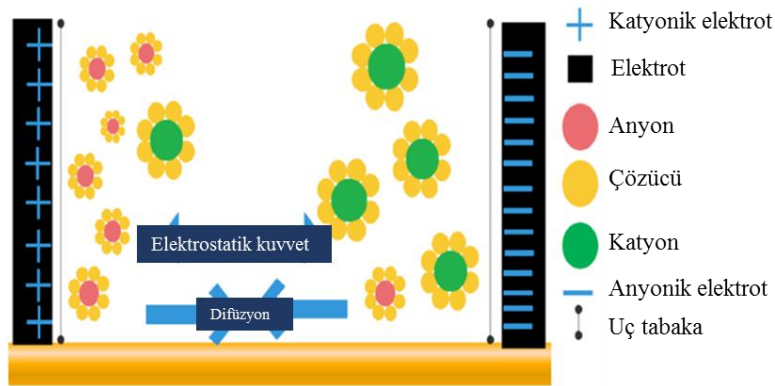


Şekil 4.21 Bipolar membranlı elektrodiyaliz hücresi şematik gösterimi.

4.6.6. Kapasitif deiyonizasyon

Kapasitif deiyonizasyon, sıfır kirlilik, düşük maliyet ve yüksek verimlilik ile tatlı su elde etmek için gelece umut veren teknolojilerden biridir. Klasik kapasitif deiyonizasyon süreçleri, elektrot materyalleri tarafından sağlanan psödokapasitans adsorpsiyonuna ya da elektriksel çift katmanlı adsorpsiyona dayanır. Bu nedenle elektrot materyali çok önemlidir. Grafen, aktif karbon, karbon metal bileşik kompozitler gibi elektrot malzemelerinin geliştirilmesi son zamanlarda artmıştır. Çünkü adsorpsiyonun verimli olması sürecin ilerlemesi için önemlidir (Li vd., 2021).

Kapasitif deiyonizasyon, elektrokimyasal etkileşim yolu ile sulu akımdan yüklü iyonik elementlerin ayrılmasını sağlar. Geleneksel teknik, elektrotlar arasındaki hücrede elektron transferini gerçekleşmesi için kullanılan voltajı sağlayan akımın işini kolaylaştırmak için devre içindeki iki bağlantıyı birleştirir. Elektrotlardan biri anyon değiştirme işlemi, diğeri ise katyon değiştirme işlemi kolaylaştırır. Giriş çözeltisi elektrotları içeren hücre boyunca akar ve iyon değişimi süreci gerçekleşir. Doğru akım ile verilen voltaj sayesinde katyonlar katoda, anyonlar da anoda göç eder. İşlemler adsorpsiyon ve desorpsiyon olmak üzere iki adımda olur. Adsorpsiyon sürecinde, elektrotlar doygunluk seviyesine ulaşana kadar, iyonlar elektrot yüzeyine doğru emilir. Desorpsiyon işleminde adsorpsiyondan sonra elektrotlar polaritenin tersine çevrilmesiyle yeniden oluşturulur. Şekil 4.22'de de gösterildiği gibi artık burada hiçbir redoks reaksiyonu oluşmaz. En sonda arıtılmış su hücreden dışarı çıkar (Maheshwari ve Agrawal, 2020).



Şekil 4.22 Kapasitif deiyonizasyon mekanizması.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür çalışmaları incelendiğinde, özellikle metal giderimi, atık su arıtımı ve tuz giderme süreçleri için elektrodializ yöntemi ile ilgili çok çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Akım yoğunluğu, voltaj, derişim, sıcaklık, pH değerleri incelenmiştir. Ayrıca ED sisteminin diğer ayırma teknikleri ile de kombinasyonları yapılarak ne kadar verimli olup olmadığı gözlemlenmiştir. Bunlarla ilgili araştırmalar aşağıdaki gibidir.

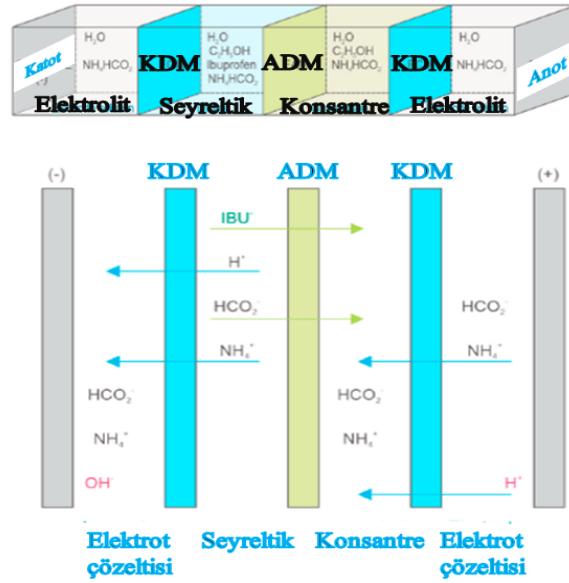
Endüstrinin getirdiği yenilikler ile birlikte su sorunu oluşurken bir yandan da su kullanımını artmaktadır. Buna istinaden çevre kirliliği sorununu azaltmak ve endüstriyel atık sudaki zararlı metalleri uzaklaştırmak için pilot ölçekli elektrodializ yöntemi ile bir çalışma yapılmıştır. Kaplama tesisinin atık su arıtımı için sınırlayıcı akım yoğunluğu belirlenmiş ve ağır metal ayırımının özellikleri incelenmiştir. Doğrusal bir akış hızının, ağır metal giderimine etkisine, sınırlayıcı akım yoğunluğunu nasıl değiştirdiğine ve kesikli işlemin iyon giderimindeki verimine bakılmıştır. Neosepta anyon ve katyon derişim membranları kullanılmıştır ve hücre 15 membran çiftinden oluşmaktadır. Kore'deki kaplama atık su arıtım tesisindeki atık su kullanılmıştır. Deneyde akış hızına göre sınırlayıcı akım yoğunluğu ölçülmüştür. Gerilim 2 voltan 30 volta kadar ikişer daha sonra beşer arttırılmıştır. Sistem 5 dakika kararlı duruma getirildikten sonra, her adımda potansiyel uygulanmıştır, akım ölçülmüştür ve direnç hesaplanmıştır. ED sistemi, sabit akım değil de sabit voltaj modunda çalıştırıldı. Çünkü sabit akım modunda, seyreltik hücredeki iyon derişimi düşük olursa %95 giderim ile 120 dk çalışılması öngörülmüştür. Ağır metallerin uzaklaştırılması için kesikli süreç uygulanmıştır ve derişim değiştirilmeden 10 defa yapılmıştır. Bunun sonucunda ağır metallerin uzaklaştırılmasını verimi %90 olmuştur. Deney sonucunda, doğrusal akış hızı 0,6'dan 5,1 cm/dk'ya çıkarıldığı zaman gerilim de 17,3 volttan 40 volta çıkmıştır. Sınırlayıcı akım yoğunluğu da doğrusal akış hızı ile orantılı bir şekilde 1.4'ten 5.9 A/m²'ye artmıştır. Yani sonuçlara göre sınırlayıcı akım yoğunluğu ve voltajın, doğrusal akış hızıyla ilişkili olduğu kanısına varıldı. Doğrusal akış hızının iyon derişim zarının yüzeyindeki difüzyon sınır tabakasını etkilediği görülmüştür. Kesikli işlemin sayısı arttıkça, seyreltik bölmenin iyon ayırma veriminin azaldığı gözlenmiştir. Konsantre bölmenin iyon derişimi çok olursa da geri difüzyon gerçekleştiği için elektrodializ sisteminde konsantre bölmenin iyon derişiminin belli bir değerde kalması öngörülmüştür (Min vd., 2021).

Nadir toprak elementleri dünya kabuğunda çokça bulunmaktadır. 2 sözde lantanit ile birlikte 15 lantanitten oluşurlar. Benzersiz fizikokimyasal özellikleri vardır. Elektronik cihazlar, yüksek performanslı mıknatıslar ve elektrikli araçlar gibi birçok modern teknolojinin ilerlemesiyle bunlara olan talep artmaktadır. Örneğin, skandiyum (Sc) elementi havacılık ve uzay teknolojileri için çok aranmaktadır. Bunun yanı sıra bazı verimli ayırma işlemlerini engelleyip olumsuz etkilemektedirler. İşte bu yüzden elektrodializ teknolojisi ile bu gibi nadir elementlerin atık sudan ayrılması ve yoğunlaştırılması için bir çalışma yapılmıştır. Sc^{3+} iyonlarının ED sistemi ile atık sudan ayrılması incelenmiş ve uygulanan voltaj, akım, ED performansı, besleme derişimi, genel enerji tüketimi ve besleme pH değeri değerlendirilmiştir. Çalışmada Sc^{3+} iyonlarını içeren sentetik atık su çözeltileri kullanılmıştır. Sabit voltaj uygulaması sabit akım uygulamasına kıyasla daha düşük enerji tüketimi ile sonuçlanmıştır. Sc^{3+} iyonlarının seçici ayırma verimliliği besleme derişimi ve pH artışı ile artmıştır. Sonuçlar ED sürecinin seyreltilmiş atık sudan Sc^{3+} iyonun geri kazanılmasında umut verici olduğunu göstermiştir (Li vd., 2021).

Elektrodializ tekniği, farklı kombinasyonlarla kullanılarak da işlem yapmıştır. Bunlardan bir tanesi de elektrodializin elektro biriktirme tekniği ile kombinasyonudur. Nikel iyonu, elektrokaplama atık suyunda bulunan ağır metal elementlerinden biridir. Elektrokaplama atık sudaki düşük konsantrasyonlu nikel iyonları, elektro biriktirme ve elektrodializ tekniği birleşimi ile giderilmeye çalışılmıştır. Elektrodializ düşük konsantrasyonlu ağır metalleri ayırabilir. Elektro biriktirme ile nikel gideriminin ayrılmasına olan ilgi de son zamanlarda artmıştır. Ancak elektro biriktirme düşük konsantrasyonlu nikel iyonlarını çok iyi bir şekilde ayıramaz. Bu nedenle, bu çalışmada katot üzerinde elektro biriktirme ve anot üzerinde de elektrodializ kombinasyonunu elde etmek için katyon değişim membranı kullanılmıştır. Nikel derişimini 0,1 mg/L'nin altına düşürmek için ilk elektrolit pH değerinde, elektrolit akış hızlarında, başlangıç nikel derişimlerinde ve farklı hücre voltajlarında elektrolizin enerji tüketimi ve nikel derişimi incelenmiştir. Çinde bulunan elektrokaplama atık su arıtım tesisinden getirilen atık su kullanılmıştır. Elektrokaplama atık suyu elektrolit olarak kullanılmıştır. Sonuçlar katolit ve anolitteki nikel derişimlerinin 0,1 mg/L'nin altına düşürülebileceğini göstermiştir. Nikel iyonunun katot üzerindeki elektro biriktirmesi, nikelin göçünü arttırdı. Böylece enerjiden tasarruf edildi. Yine de anot üzerindeki elektrodializ, katot üzerindeki elektro biriktirmeden daha etkili

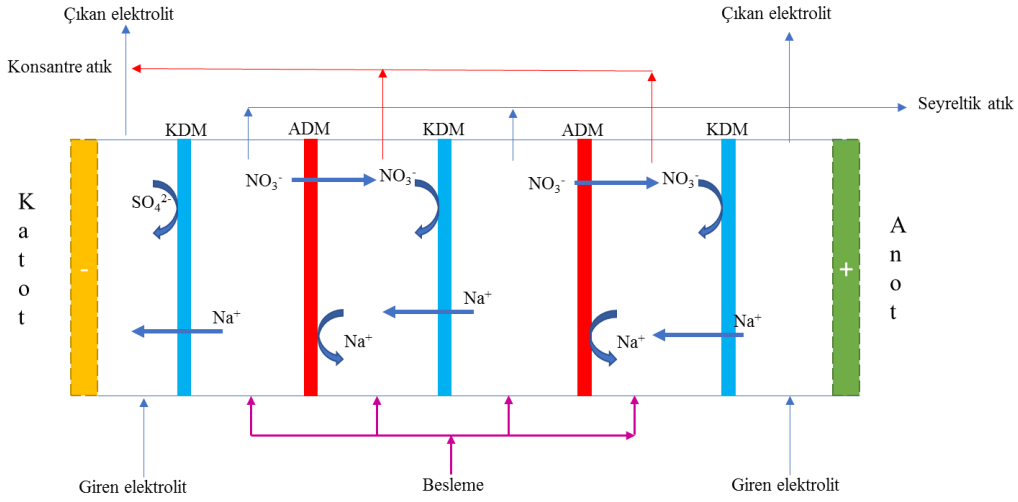
görülmüştür. Dolayısıyla kombinasyon uygun maliyetli ve etkili olmuş. Bu nedenle bu kombinasyonun umut verici olabileceği kanısına varıldı (Wang vd., 2021).

Analjezikler, dünya çapında reçetesiz satılan ilaçlardır. Rasemik ibuprofenler de bu grup içindedirler. İbuprofenin uzun süre kullanımı alzheimer hastalığını ve 5 yaşından küçük kistik hastalarının akciğer iltihabını önler. Ayrıca yaşlılarda romatoid artrit hastalığının tedavisinde kullanılır. Bunların yanı sıra mide bağırsak kanaması ve ishal gibi çeşitli yan etkileri de bulunmaktadır. Bu tür yan etkiler de R ve S stereoizomerler ile doğrudan ilişkilidir. Bu bağlamda elektrodiyaliz ile rasemik esterlerin ve ibuprofen enantiyomerlerinin izolasyonu yapılmıştır. Çalışmada ibuprofenin etil esterlerden ayrılması için, profenin enzimatik kinetik çözünürlüğünün ürünleri ve saf rasemik ibuprofenin elektrodiyalizi araştırılmıştır. Elektrodiyaliz hücresi, ibuprofenin elektrotlar üzerinde ayrılmasını engelleyecek ve seçici olarak göç etmesine fırsat verecek şekilde geliştirilmiştir. Öncelikle rasemik ibuprofenin kesikli reaktörde etanol (çözücü olarak) ile enzimatik esterleşmesi yapılmıştır. Amonyum format (HCO_2NH_4) çözeltisi elektrolit çözeltileri olarak kullanılmıştır. ED hücresi Şekil 5.2'deki gibi dizayn edilmiştir. Seyreltik bölmede, ester ibuprofen karışımı veya rasemik ibuprofen bulunmaktadır. Amonyum format iletkenliği arttırmak amacı ile her bölmeye ilave edilmiştir. Profenin çözünmesi için de konsantre ve seyreltik bölmeye etanol ilave edilmiştir. Kesikli geri döngü ile, 6 saat boyunca sistem sabit gerilimde çalıştırılmıştır. 20, 40 ve 60 voltta incelemeler yapılmıştır ve tüm ölçümlerde akım sınırlayıcı akım yoğunluğunun altında tutulmuştur. Sonuç olarak bu ED hücresi tasarımının, etanol gibi bir çözelti ortamında rasemik ibuprofenin taşınmasına uygun olduğu görülmüştür. Saf rasemik ibuprofenin, 60 volt ile 6 saat sonra %45'lik ekstraksiyona ulaştığı görülmüştür. Ayrıca ibuprofenin etil esterlerden ayrılması için de aynı düzenek kullanılmıştır. Deney sonucunda, ürün karışımında %60 ibuprofen ve %40 rasemik ester görülmüştür. Anyon değişim membranı boyunca ester göçü gözlenmiştir ama ihmal edilebilecek kadar önemsizdir. Dolayısıyla oldukça saf ibuprofen eldesi gözlenmiştir. Bunların hepsinin sonucuna bakıldığında, ibuprofen etil ester ayrışmasının bu çalışma koşullarında düşük olduğu kanısına varılmıştır ya da bazı konfigürasyonlar sebebi ile iyon anyon değişim membranından geçememektedir (Jose vd., 2021).



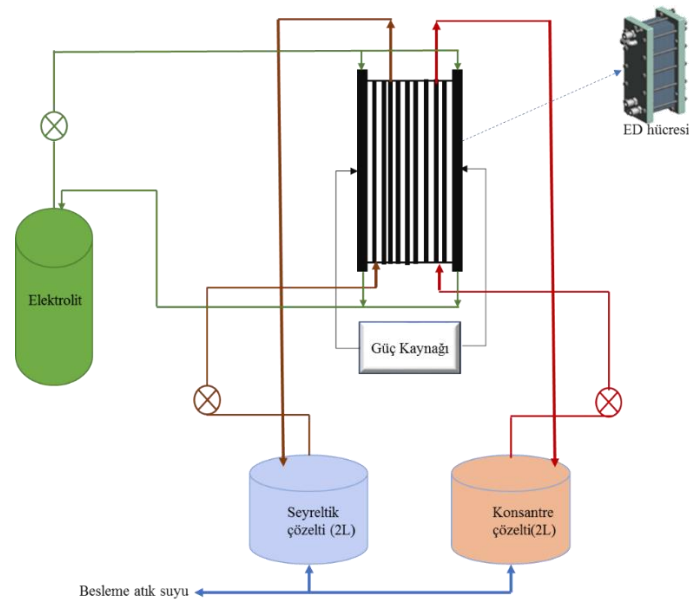
Şekil 5.1 Elektrodializ hücre dizaynı.

Su ve gıda için farklı endüstriler ve insanlar tarafından artan talep ve nüfus yoğunluğu sebebi ile bu tüketim ürünlerine sahip olmak için farklı arayışlar içine girilmiştir. 2050 yılına kadar küresel su talebinde %55, tarımsal talepte ise %70 artış beklenmektedir. Tarımsal faaliyetler için gübreye çok fazla ihtiyacı vardır. Gübrenin ana bileşenlerinden biri olan nitrat, suda çokça çözünebilen bir maddedir. Bu nedenle gübreden veya belediye atık sularından ve atıklarından içme sularına kadar taşınabilen nitrat büyük bir tehlike arz etmektedir. Nitrat suni gübre olarak çok yararlı bir şey olsa bile içme suyunda yönetmeliğe göre de belli bir sınırı vardır. Özellikle bebeklerde oksijensiz kalma durumlarına kadar sıkıntı yaratmaktadır. Bu nedenle, nitratın içme suyundan giderilmesi ve tarımsal faaliyet için gübre olarak geri kazanılması önem teşkil etmektedir. Sonuç olarak bunlarla ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Atık sudan besin geri kazanımıyla ilgili yapılan bir çalışmada, tek aşamalı ve çok aşamalı kesikli elektrodializ sistemi ile belediye atık suyundan nitratın geri kazanımı geliştirilmesi ve giderimi ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmayla ilgili temel ED sistemi Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi anyonlar anyon değişim membranından, katyonlar ise katyon değişim membranından geçerler ve bu sayede atık su iyonlarından ayrılarak seyreltik hale gelirken, iyon yüklü konsantre bir akım elde edilir.



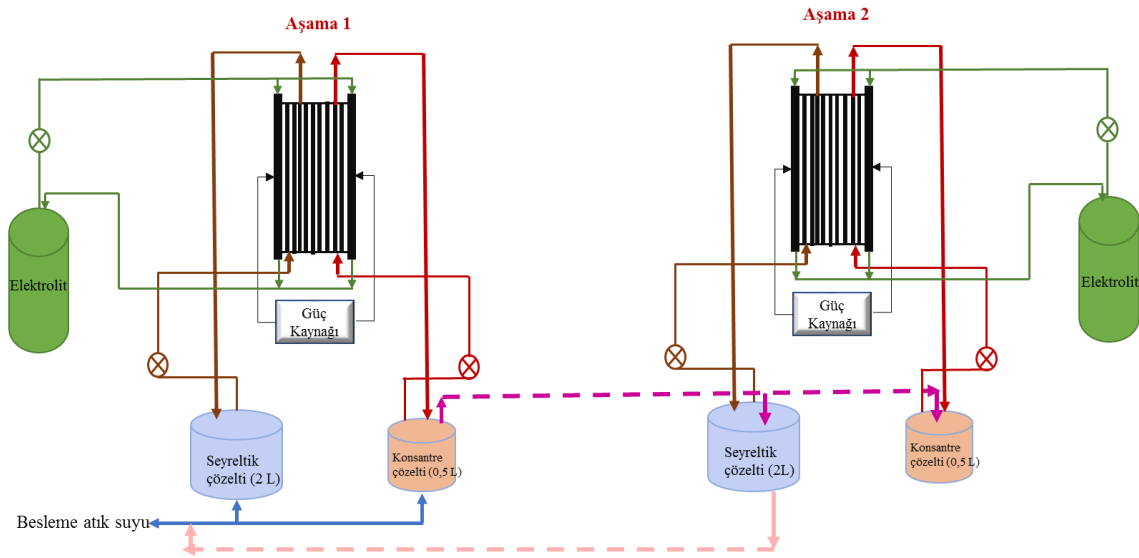
Şekil 5.2 ED genel düzenek.

İlk olarak sodyum nitrattan 150 ve 500 mg/L olmak üzere farklı nitrat derişiminde hazırlanmış iki sentetik atık su kullanmışlardır ve akım yoğunluğu, çalışma süresi, seyreltilmiş çözelti hacmi gibi özellikleri incelemişlerdir. Sonrasında optimize edilmiş ED sistemi ile, geleneksel aktif çamur atıklarını kullanarak nitrat geri kazanımının uygunluğunu doğrulamışlardır ve bunların hepsini tek aşamalı kesikli akış sistemi ile yapmışlardır. Amaç iki aşamalı kesikli akış sistemini bu giderim işlemi için geliştirmektir. Diğer aşamada Finlandiya'daki Mikkeli atık su arıtma tesisinden toplanmıştır. Çalışmanın tek aşamalı kesikli akış sistemi Şekil 5.4'teki gibidir. ED hücresi burada ADM ve KDM olmak üzere 10 hücre çiftten oluşmaktadır.



Şekil 5.3 Tek kesikli ED süreci.

İki aşamalı kesikli akış sistemi de Şekil 5.6’da verilmiştir. Burada ilk aşamadaki konsantre atık su ikinci aşamaya hem konsantre hem de seyreltik atık su için besleme olarak girmektedir. Seyreltik suyun iletkenliği birinci aşamadaki atık suyun iletkenliğine benzer seviyeye geldiği zaman işlem durdurulmaktadır. Deneyde her 10 dk’da bir üç bölmeden de numuneler toplanmıştır. Elektrolit olarak sodyum sülfat kullanılmıştır. 60 L/saat hızında, 1 V/hücre çifti geriliminde, 0,1 M sodyum sülfat elektrolitinde iyi bir nitrat kazanımı elde edilmiştir. Tek aşamalı kesikli ED sistemi ile, 0,5 L konsantre çözelti için 2 L su geri kazanılabilir. İki aşamalı kesikli sistem ile de 0,5 L çözelti için 8 L su kazanılabilir. Çoklu kesikli süreçte hedeflenen durum, ilk aşamada seyreltik bölmede daha fazla su arıtmak, ikinci aşamada ise, daha yoğun yani nitratı yüksek ürün elde etmektir. Çoklu süreçte nitrat konsantrasyonu, 100 mg/L’den 1900 mg/L’ye yükselmiştir. Ayrıca iki aşamalı sistemin bu miktarda nitrat eldesi için enerji tüketiminin çok düşük olduğu görülmüştür. Sonuç olarak iki aşamalı kesikli ED sistemi ile besin geri kazanımının olabileceği ve suyun geri kazanılabileceği görülmüştür (Mohammadi, 2021).



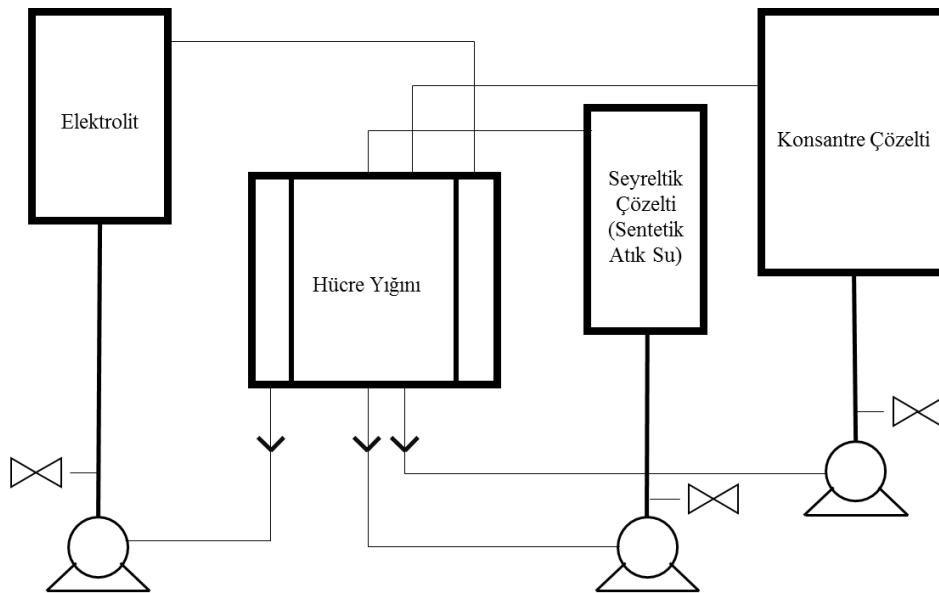
Şekil 5.4 İki aşamalı kesikli ED süreci.

Liu vd. (2019), olefin/parafinin ayrılmasını elektrodializ yöntemi ile incelemiştir. Bunun için Ag^+ (gümüş) iyonlarının olefinlerle kompleks oluşturabilme özelliğinden yola çıkmışlardır. İyonik bir sıvı ile yüklü kation değişim membranı hazırlamışlardır. Akım yoğunluğunun ve gümüş iyonunun ayırmaya nasıl etki ettiğini incelemiştir. Analitik derece 1-hekzen, n-hekzan, N, N-dimetilformamid (DMF), gümüş nitrat, toluen Luoyang kimyasal reaktif fabrikasından (Luoyang, Çin) satın alınmıştır.

Endüstriyel dereceli poliakrilonitril (PAN), Shengdexi Plastik Kimya Fabrikası'ndan (Çin) temin edilmiştir. Katyon değişim reçinesi, Tianjin Kemiou Kimyasal Reaktif Ltd (Tianjin, Çin) tarafından tedarik edilmiştir. Katyon değişim membranı (CMI-7000), Hangzhou Luhe Çevre Koruma Teknolojisi A.Ş. (Hengzhou, Çin) tarafından sağlanmıştır. [Ch] [Lys], Shanghai Chengjie kimyasal Ltd.'den (Shanghai, China) elde edilmiştir. Deney sonucunda da katyon değişim membranına eklenen kolin lizin iyonik sıvısının ([Ch] [Lys]), ayırmayı önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir ancak sıvı miktarı arttıkça verimliliğin düştüğü gözlenmiştir. Katyon değişim membranının seçiciliği, gümüş iyonlarının derişiminin artması ile arttığı gözlemlenmiştir. Bir diğer parametre olan akım yoğunluğunu incelemişlerdir. İyonlar yüksek akım yoğunluğunda hızlı hareket ederler ancak akım yoğunluğu arttıkça hekzen-gümüş kompleksinin zayıfladığını gözlemlemişlerdir. Bu sistemin bir avantajı ayırma işlemi bittikten sonra, katot ve anot değiştirilerek gümüş iyonları geri dönüştürülebilir. Sonuç olarak ayırmayı verimli bir şekilde yapmalarına rağmen membran yapısını iyileştirmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğuna karar vermişlerdir.

Krom (VI) iyonunun, anaerobik biyolojik arıtmaya tutulmuş atık sudan uzaklaştırılması amacıyla yapılan bir çalışmada ED sistemi, hibrit anaerobik biyoreaktörden oluşan sisteme bağlanmıştır. Biyolojik işleme arıtılan atık suyun krom (VI) miktarı istenilen seviyede olmadığı için, ED işleminin verimliliğini etkilemeden minimum krom içerikli atık su ve maximum ayrılan krom miktarını elde etmeyi amaçlamışlardır. Deneysel çalışmada biri aralıklı havalandırmalı diğeri havalandırmasız olan sıralı hibrit biyoreaktörün performansıda değerlendirilmiştir. Anaerobik biyoreaktörde işlem gören 80, 120 ve 150 ppm miktarda krom içeren atık su, 144 saatlik süre sonunda ED sistemine verilen atık su miktarları 10, 65 ve 100 ppm kromlu atık sudur. 120 ve 150 mg/L krom içeren atık suda sadece havalandırılmış biyoreaktörde belli bir süre sonunda doygunluğa ulaşılırken, 80 mg/L krom içeren atık suda 600 saatlik bir işlem sonunda herhangi bir doygunluk gözlenmemiştir. Krom kaynağı olarak da potasyum dikromat kimyasalı kullanılmıştır. ED hücresi, 11 katyon değişim membranından, 10 anyon değişim membranından, 10 seyreltik ayırıcıdan ve 10 konsantre çözelti ayırıcıdan oluşmaktadır. Sınırlayıcı akımı gözlemek için ED hücresine potansiyeller uygulanmıştır ve çizilen grafik ile bulunmuştur. Sınırlayıcı akım ile potansiyelde belirlenmiştir ve böylece aşırı potansiyel uygulanması engellenmiş olmakla birlikte derişim polarizasyonunun önüne de geçilmiş oldu. Ayrıca 25-30 °C arasında değişen sıcaklıklar da kullanılmıştır. 0,25 M sodyum sülfat çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır.

Tüm deneyler 3 kez yapılmıştır. 75 dk süren deneylerde numuneler 5 dk'da bir alınmıştır. ED deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.6'daki gibidir. Debimetre, boru hattı, vanalar ve tanklar korozyonu önlemek amaçlı plastikten yapılmıştır. Yapılan deney sonucunda, biyolojik arıtımla birlikte yapılan ED sisteminin başka çalışmalarda gözlenmeyen aksine %99 bir giderim gözlenmiştir. Elektrik akımının uygulandığı çalışmalarda, membran kirlenmesinden dolayı krom iyonlarının bir kısmı membranda tutulmuştur. Konsantr çözeltideki iyon miktarı belli bir doygunluğa ulaştığında ED hücresinin verimliliği azalmıştır. Yani konsantr çözeltinin doygunluğu, ED sisteminin sınırlayıcı bir faktörü olarak kabul edilebileceği görülmüştür. Krom (V)'nın krom (III)'e indirgenmesi gözlenmemiştir (Dos Santos vd., 2019).



Şekil 5.5 ED deney sistemi.

Su geri kazanımı için uygulanan ED sürecindeki diğer bir çalışmada, üniversite atık suyunun geri kazanımı ve kentsel planlamalarda, balık yetiştiriciliğinde ve tarımda tekrardan kullanımı amaçlanmıştır. ED süreci üçüncül bir arıtma işlemi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada kesikli yapılan elektrodializ sürecinden sonra atığın kalitesi ve membranların davranışları değerlendirilmiştir. Yapılan işlemde temizlik sistemi yoktur ve aynı atık üzerinde çalışılmıştır. Güney Brezilya ülkesindeki Tramandai şehrinde bulunan kompakt atık su arıtma tesisi kullanılmıştır. IONAC anyon ve katyon değişim membranları kullanılmıştır. Membranların davranışı, ED sistemini temizlemeden 9 ardışık süreçten sonra incelenmiştir. Her 9 test için besleme ve elektrolit çözeltileri yenilenmiştir. Elektrodializ prosesi boyunca da sistemin elektriksel potansiyeli gözlenmiştir. Kesikli yapılan her süreç

sonunda sistemin potansiyeli artmıştır. Bu durum iyonların taşınmasını etkilememiştir. ED prensibi olan iyonların ayrılması verimli bir şekilde gerçekleşmiştir. %80-97 çözünmüş katı giderimi, %95-98 amonyak azotu giderimi, %70'in üzerinde anyon giderimi, %80'in üzerinde katyon giderimi gözlenmiştir. Bu da kirletici maddelerin etkin bir şekilde ayrıldığını göstermektedir. Üstelik bunun yanında %23-44 renk giderimi, %49-62 kimyasal oksijen giderimi, %48-62 bulanıklık giderimi gözlenmiştir. Ancak bu değerler iyon gideriminden çok düşük seviyede olduğu için, elektrodializden önce veya sonra farklı bir uygulamanın yapılabileceğini önermişlerdir. Ayrıca tarım, kentsel ve balık yetiştiriciliğinde bu suyun kullanımı için bakılan tüm verilerin sınır değerleri de belirtilmiştir. Bu veriler göz önünde bulundurularak, tarımda ve kentsel işlerde bu suyun yeniden kullanımı için ED bir alternatiftir ancak pH ve bulanıklık düzeltilmesi, balık yetiştiriciliği için de pH düzeltilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Ayrıca yapılan 9 test sonucunda, arıtılan atık su, ilk atık suya kıyasla voltajdaki artışa rağmen kalitesini koruduğu gözlenmiştir. Voltajdaki bu artış, temizleme prosedürü olmadığı için anyon değişim membranının kirliliğinden kaynaklı olabileceği belirtilmiştir. Sonuç olarak elektrodializ yöntemiyle atık suyu arıtarak yeniden kullanımını sağlama işlemi en uygun olarak balık yetiştiriciliğinde kullanılabileceği görülmüştür. Çünkü balık yetiştiriciliğinde pH düzenlemesinin daha kolay yapılabileceği kanısına varılmıştır (Albornoz vd., 2019).

Gıda atıklarından, fermentatif hidrojen üretimini elektrodializ süreci ile birleştirerek geliştirme fizibilitesini değerlendirmeyi amaçlayan bir diğer çalışmada, uçucu yağ asitlerinin sürekli olarak uzaklaştırılmasının etkisi incelenmiştir. Fermentasyon boyunca iki faz kullanılmıştır. Bunlardan biri gıda atığından hidrojen üretimini sürekli karıştırılan tank reaktörle fermentasyonla sağlayan ve elektrodializ yönteminin olmadığı kontrol fazıdır. Diğeri ise, fermentasyon sırasında uçucu yağ asitlerinin ayrılmasını sağlayan ED fazıdır. Laboratuvar ölçekli ED sistemi kullanılmıştır. Hücreye uygulanan doğru akım ile potansiyel 18 voltta sabit tutulmuştur. Aşılama kullanılan malzeme, yerel kanalizasyon arıtma tesisinden elde edilen anaerobik sindirilmiş çamurdur. Çamur önce elendi daha sonra da hidrojen tüketen metanojenleri engellemek için ısıtılmıştır. Biyoreaktörleri aşılama için 350 mL çamur kullanılmıştır. Meyve, sebze, et ve tahıldan oluşan %22,7 karbonhidrat, %5,2 yağ ve %5,7 protein içeren 10 kg sentetik bir gıda atığı hazırlanmıştır. Atık önce homojenize edilmiştir ve daha sonra elenmiştir. Ayrıca fermentasyon deneyi için kullanılan besleme stoğundaki su ile seyreltilmiştir. Besleme atığı önce reaktörde fermentasyona uğramıştır

oradan çıkan sıvı karışımı elektrodializ hücresine gelmeden önce ED'yi etkileyen askıda katıları önlemek için, mikrofiltrasyon membranı kullanılmıştır ve daha sonra sıvı diyaliz edilerek uçucu yağ asitleri elde edilmiştir. Elektrodializ süreci, reaktör ile hidrojen elde etme işlemi sırasında uçucu yağ asitlerini ayırmak için ilk kez kullanılmıştır. ED ile ayrılan uçucu asitler, hidrojen üretimin verimini 3,5 kat arttırmıştır. Her döngü sonrası çıkan uçucu asit miktarı 1894 mg/L'den 4678 mg/L'ye çıkmıştır (Hassan vd., 2019).

Eduardo Henrique Rotta vd., düşük fosfat içeren belediye atık sularından fosforun geri kazanılması için, elektrodializ yöntemini incelemiştir. Bu tür bir çalışma önceden yapılmış ve bu yöntemin umut verici olduğu gözlemlenmiştir, ancak düşük fosfat konsantrasyonlu solüsyondan ayırma ile ilgili çok az çalışma olduğu için buna yoğunlaşmışlardır. Deneyleri laboratuvar ölçekli 5 bölmeli elektrodializ hücresinde gerçekleştirmişlerdir. Makrofitler ile arıtılmış, gerçek bir belediye atık suyu ile hazırlanan sentetik solüsyonlar kullanılarak, 4 elektrodializ aşamasıyla gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak, fosfat taşınımının elektrodializ ile değerlendirilmesini amaçlayan deneyler yapmışlardır. Belediye atık suyu ile aynı pH ve iletkenliğe sahip, ancak daha yüksek bir fosfat içeren A çözeltisi hazırlamışlardır. İkinci adımda da fosfat geri kazanımı için, elektrodializin çalışma koşullarını belirlemiştir. Bu aşamada da düşük fosfat konsantrasyonu içeren (yani belediye atık suyuna benzeyen) bir B çözeltisini kullanmışlardır. Belediye atık suyunun iletkenlik değerine yakın olması için, sodyum sülfat eklemiştir. Fosfatı yoğunlaştırmak için, üçüncü aşamayı da birkaç işlemle gerçekleştirmişlerdir. Dördüncü adımı, fosfat ve sülfatı ayırmak için yapmışlardır. Burada da önceki solüsyona yakın olan başka bir solüsyonla muamele etmişlerdir. Tüm deneyler için de Na₂SO₄ çözeltisini sirküle etmişlerdir. Elektrodializ deneylerini, galvanostatik modda gerçekleştirmişlerdir. Belirli zamanlarda, sodyum, sülfat ve fosfatın konsantrasyonlarını iyon kromatografisi ile belirlemiştir. Sonuç olarak yaklaşık 0.120 g/L fosfat konsantrasyonlu bir çözelti elde etmişlerdir (Rotta vd., 2019).

Xu Zhang vd., klor içermeyen (klorür iyonlarının yüksek tuzluluk ve asitlenme etkisinden dolayı) potasyumlu gübrelerin sentezi için geleneksel metatez yönteminden faydalanmışlardır. Elektrodializ metatez yöntemi ile sürekli bir sistemde yüksek saflıkta potasyum nitrat kazanımını incelemiştir. Elektrodializ metatez yöntemini (EDM) kullanmak istemelerinin sebebi de geleneksel metatez yöntemindeki eksikliklerdir. Ayrıca

EDM yönteminin bazı avantajlarından dolayı da tercih etmişlerdir. Bu deneyde potasyum nitrat sentezi için potasyum klorür ve amonyum nitrat kullanmışlardır. İyonların (K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-) derişimlerini ölçmek için atomik absorpsiyon spektrofotometresi, ultraviyole spektrofotometre, potansiyometrik titratör kullanmışlardır. Deney sonucunda akım yoğunluğu, ana üründeki başlangıç potasyum nitrat, ana üründeki su akış hızı, başlangıç aşamada yapılan ön saflaştırma ve ekonomik değerlendirme gibi parametreleri inceleyip tartışmışlardır. Sonuç olarak da çıkan değerlere göre ekonomik açıdan uygun bir proses olduğunu (EDM) ve potasyum nitratın yüksek oranda bu yöntemle (EDM) elde edilebileceğini gözlemlemişlerdir (Zhang vd., 2019).

Kimmo Arola vd., artan gübre fiyatlarını göz önünde bulundurarak, atık sulardan besin geri kazanımında taşınabilecek farmasötik kirleticilerin konsantre ürüne taşınma ihtimalini düşünerek ve bununla ilgili az çalışma olduğunu belirterek, kirleticilerin taşınmasını önleme ya da aza indirme çalışması yapmışlardır. Deneyde, seyreltik besleme akımı olarak 8,5 pH değerinde sentetik atık su kullanmışlardır. Deney kesikli süreçte gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği 5 adet katyon değişim membranı ve 4 adet anyon değişim membranından oluşmaktadır. 3 parti şeklinde 8 saatlik deneyler yapmışlar. Burada elektrodializ hücresini her deneyden sonra hidroklorik asit ile temizlemişler. Deneylerin başında ve sonunda seyreltik besleme, beslemenin dışarı atılan kısmı, elektrolit solüsyonu ve konsantre ürün için numuneler almışlar. Deney boyunca mikro kirleticilerin elektrodializ membranlarına adsorpsiyonu gerçekleşmiş ve bunu da desorpsiyon deneyi ile incelemişlerdir. Sodyum klorür içeren metanol su desorpsiyon çözeltisini farmasötikleri elektrodializ membranlarından uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Belediye atık su arıtımındaki bulunma oranlarına dayanarak belirli kirleticileri seçmişlerdir (Atenolol, kafein, karbamazepin, diklofenak, furosemid, hidroklorotiyazid, ibuprofen, metoprolol ve trimetoprim'den oluşan mikro kirleticiler). Bu mikro kirleticiler C, H, N, O ve Cl dan oluşmaktadır. Mikro kirleticileri analiz etmek için, her bir kısımdan numuneler almışlar. Mikro kirleticilerin asit ayrışma sabitlerinin atık suyun pH değerinden düşük olduğu durumlarda ayrıştığının kabul edildiğini vurgulamışlardır. Katyon konsantrasyonları (kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum) için indüktif Olarak Bağlanmış Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi kullanmışlardır. Hedeflenen mikro kirleticileri kütle spektrometrisi ile birlikte ultra hızlı sıvı kromatografisiyle analiz etmişler. Kimmo Arola vd. yapmış oldukları çalışmanın sonucunda, beslemedeki mikro kirleticilerin %8 inden azının konsantre

ürüne geçtiğini gözlemişler. Diklofenak, karbamazepin, furosemid, ibuprofen ve kafein gibi birçok mikro kirleticinin nihai konsantr üüne geçme derecesinin %1'den az olduğunu gözlemlemişlerdir. Elektrodializ yöntemiyle atık sudan elde edilen, etkisiz diyebilecekt miktarda mikro kirletici içeren konsantr üürünün gübre olarak kullanılabilceğini gözlemlemişlerdir. Yine de gübre olarak kullanabilmek için ne ölçüde mikro kirleticilerin tutulduğunu gözlemek adına, gerçek atık sularla daha fazla çalışma yapılması gerektiğini vurgulamışlardır (Arola vd., 2019).

Hassan vd. 2019 yılında yaptığı çalışmanın benzeri olan bir diğerk çalışma da fermentatif hidrojen üretimini geliştirmek için elektrodializ yöntemi ile uçucu yağ asitlerini çıkarmışlardır. Bu çalışmada anot, katot ve fermentasyonu içeren üç bölmeden oluşan elektrodializ bioreaktör kullanılmıştır, hidrojen fermentasyonu sırasında uçucu yağ asitleri derişimlerinin değışiklik analizleri, farklı potansiyel değerklerdeki hidrojen fermentasyonlarının kıyası ve sentetik fermentasyon çözeltisi ile uçucu yağ asitlerinin giderim özellikleri gözlenmiştir. Aşılama da kullanılan malzeme, anaerobik sindirilmiş çamurdur. 4 voltluk potansiyel kullanımı ile, 1878 mL/L hidrojen hacimsel üretkenlik olmuştur. Voltaj uygulanmayan kontrol fazında (fermentasyon) uygulanan fazdan çok daha düşük çıkmıştır. Uygulanan farklı voltaj değerklerinde (0-6 V) hidrojen içerikleri artış göstermiştir. Sonuç olarak uçucu yağ asitleri etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı için aynı anda üç bölme içeren ED sistemi önerilmiştir (Wei vd., 2018).

Yunfeng Song ve Zhongwei, hibrit arabalardaki lityum ihtiyacı, tekrar şarj edilebilir telefonlarda kullanılan lityuma artan talep, lityumun hafif ve yüksek elektrokimyasal özelliğine sahip bir metal olması, lityum geri kazanımı ile ilgili çok fazla çalışma olmaması ve düşük lityum yüksek tuz oranına sahip atıktan lityum çıkarma çalışmalarının sınırlı olmasından dolayı, çökeltme ve elektrodializ uygulamasıyla lityum geri kazanım çalışması yapmışlardır. Lityumun geleneksel buharlaşma yöntemi ile de geri kazanılabileceğini ancak yüksek enerji tüketimi gerektirdiğini vurgulamışlardır. Çökeltme işleminde de yüksek enerji kullanımından dolayı geleneksel yöntemi tercih etmemişlerdir. Katyon değışim membranı içeren elektrodializ sistemi kullanılmıştır. Öncelikle bitmiş, geri dönüştürülecek lityum fosfat pil çözeltisini, metal tuzunun iyonlarına ayrılmış suda çözerek hazırlamışlar. Hazırlanan çözeltiyi, pH değeri yükselsin ve lityum daha rahat çöksün diye, sodyum hidroksit ile saflaştırmışlar ve süzmüşler. pH arttıkça istenmeyen metallerin çökme oranının

arttığını ve böylece yaklaşık %99 safsızlıkların giderildiğini gözlemlemişler. Elde edilen verilere göre de yüksek bir kirlilik giderme gözlemlemişler. Süzölmüş ve saflaştırılmış çözeltilerde bulunan lityumu çöktürmek için (zenginleştirmek için), çözeltilere dodekahidrat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) eklemişler. Dodekahidrat eklenmesi ile lityum geri kazanmada %93 lityum çökeltme oranı gözlemlemişlerdir. Lityum zenginleştirmede sıcaklık artışının lityumun çökmesini hızlandırdığını gözlemlemişler. Süzöldükten sonra elde edilen çözeltileri, iyonlarından arındırılmış su ile yıkamışlar. Elde edilen çözeltileri anolitik solüsyonda kullanılmak üzere asit içinde çözmüşler. Anolitik solüsyon olarak asitde çözülmüş lityum fosfat, katolitik olarak da sodyum nitrat çözeltisi kullanmışlar ve elektrodializde lityum ve fosfatın ayrılması için sisteme vermişler. Elektrodializden sonra katot kısmındaki fosfor başka adımlarla tamamen çıkarılmıştır ve yüksek konsantrasyonda saflaştırılmış lityum çözeltisi elde etmişler ve lityum karbonat ürünü olarak elde etmişler. Doğru sonuçlar elde edebilmek için 3 paralel deney yapmışlardır. Sonuç olarak fosforun büyük bir kısmının kation değişim membranı tarafından geçmesinin engellendiğini ve anot bölgesinde tutulduğunu ve Li-P 'nin ayrıldığını gözlemlemişlerdir. Grafikte de anot tarafında lityumun eğrisinin aşağı doğru olduğunu yani azaldığını gözlemlemişlerdir. Elde edilen lityum karbonat bileşiği standartlara da uyum sağladığını gözlemlemişlerdir (Yunfeng ve Zhongwei, 2018).

Besin maddelerinin atık sulardan elektrodializ yöntemi ile geri kazanımı için yapılmış diğer çalışmalardan biri de Andrew J. Ward vd.'dir. Atık su arıtımı için yapılan diğer çalışmalar gibi, Andrew J. Ward vd., kirliliğin çevreye verdiği zarardan, enerji tasarrufundan, artan gübre fiyatlarından dolayı alternatif gübre için besin eldesinden ve tabii ki de elektrodializin diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı ve alternatif bir yöntem olmasından yola çıkarak bu çalışmayı yapmayı amaçlamışlardır. Besleme olarak, Avustralya'da ki bir atık su arıtım tesisinden faydalanmışlardır. Centrate (anaerobik sindirim süzöntüsünün santrifüjden geçirilmesiyle elde edilen besi kaynağı) atık su içindeki fosforun strüvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) olarak çöktürülmesi için, strüvit çöktürme yöntemi uygulanmıştır. Deney için, Avustralya'dan sağlanan pilot ölçekli 30 hücreli anot ve katot değişim membranı içeren bir elektrodializ sistemi kullanmışlar. Deneyler 3 defa yapılmıştır. Her deneyden sonra düzenek sodyum hidroksit ve hidroklorik asit ile temizlenmiştir. Akım, voltaj eğrisi, molar iyonik akı yoğunluğu ve akım verimini belirlemişler. Deney sonucunda yaklaşık 7100 g/L konsantrasyona sahip ($\text{NH}_4\text{-N}$) azot elde

etmişlerdir. İyon taşınmasında elde edilen verimi yaklaşık %72 olarak bulmuşlardır. Bu yöntemin azot eldesi için verimli bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır (Ward vd., 2018).

Çevresel sorunlarının başında gelen atık suların salınımı ve karbondioksit emisyonunun azaltılması çalışmaları için pek çok yöntem bulunmaktadır. Saad Dara vd. bu tür kaygıları ortadan kaldırmak için yapılmış olan çalışmalardan farklı olarak, yeni bir yaklaşım ile çözünmüş karbondioksit ve tuzlu atık suyu aynı anda tuzdan arındırmış su ve kullanılabilir farklı kimyasallara dönüştürmeyi incelemişlerdir. Bu iki işlemi (çözünmüş karbon dioksiti ve tuzlu suyu kullanılabilir kimyasallar yapmak) aynı anda yapmak için de anyon ve katyon değişim membranı içeren çok bölmeli elektrodializ hücresi kullanmışlardır. Deney sonuçlarından anlaşılamayan bazı kısıtlamalar için de matematiksel model geliştirmişlerdir. Deneysel sistemde besleme (2 besleme akışı) olarak tuzlu su (NaCl) ve karbonik (H_2CO_3) (ya da nitrik asit (HNO_3)) kullanmışlardır. Saf karbondioksitin önce iyonu alınmış suyun içinde 30 dk. kabarcıklanmasını beklemişler ve oluşan karbonik asidi sisteme vermişlerdir. Anyon ve katyon değişim membranları sayesinde de ürün olarak hidroklorik asit (HCl) ve sodyum bikarbonat (ya da sodyum nitrat, NaNO_3) elde etmişlerdir. Hücreyi 0-7 volt aralığında ve 12 saate kadar olan farklı zaman diliminde çalıştırmışlardır. Gelecekte bu deneyle ilgili yöntem ve tasarımları daha iyi değerlendirebilmek için deneysel kısımdan bazılarını matematiksel modelle netleştirmişlerdir. Bunun için de karbonik asit beslemesi yerine nitrik asit beslemesi kullanmışlardır. Elektrodializ hücresinde bazı kısımların detaylı bir şekilde matematiksel modellenmesi zor olduğu için yapılabilecek kısımları modellemişlerdir. Elektrotlardaki voltaj kaybını dikkate almışlardır. Deneysel veriler ve matematiksel modellemeler sonucunda karbonik asit besleme solüsyonunun düşük iletkenliği nedeni ile sınırlı olduğu kanısına varmışlardır ve buna bağlı olarak geliştirdikleri matematiksel modelleme sonucunda da anyonik bikarbonat türlerinin mobilitesinden kaynaklı olduğu bulgusuna varmışlardır (Dara vd., 2017).

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, model çözeltilerden krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarını uzaklaştırmak için membranla arıtma yöntemlerinden biri olan elektrodializ prosesi kullanılmıştır.

6.1. Deney Düzenegi

Ağır metal giderimi için elektrodializ sistemi kullanılmıştır. Bu sistem anolit ve katolit olmak üzere iki elektrolit (elektrot durulama suları) çözeltisinden, arıtılması için sisteme verilen bir atık su (model atık su) çözeltisinden, her çözeltinin kesikli geri döngülü bir şekilde kendi içinde toplandığı üç adet rezervuardan (depo), dolaşım hattını sağlayan hortumlardan, çözeltilerin hücre içine dolaşımını sağlayan iki adet peristaltik pompadan, ED hücresinden ve iyonların elektriksel alanda transferini sağlayan doğru akım güç kaynağından oluşmaktadır. Deney düzenegi Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 ED sistemi deney düzenegi.

6.2. Elektrodializ Hücresi

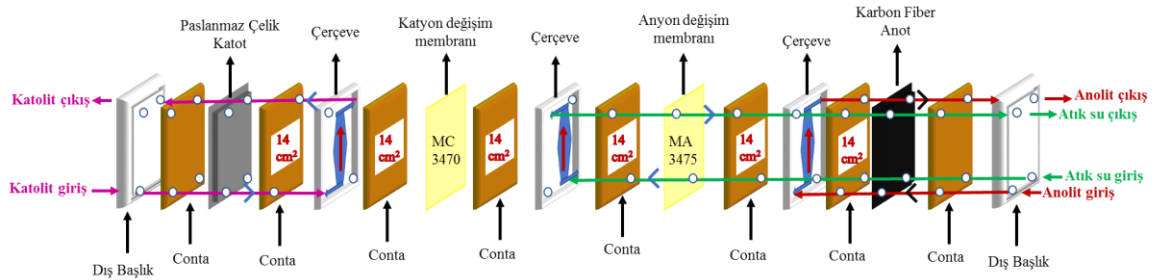
Çalışmada kullanılan elektrodializ hücresi, ElectroCell A/S firmasındaki Microflowcell model elektroliz modülü baz alınarak tasarlanmıştır; teflon ve polietilen

malzemelerden su jeti kullanılarak yerel bir firmada kestirilmiştir. Hücrede her üç çözelti için bir giriş ve bir çıkış bulunmaktadır. Yani toplamda 6 adet sıvı giriş çıkış bölgesi vardır. ED hücresinin gösterimi Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2 ED hücresi.

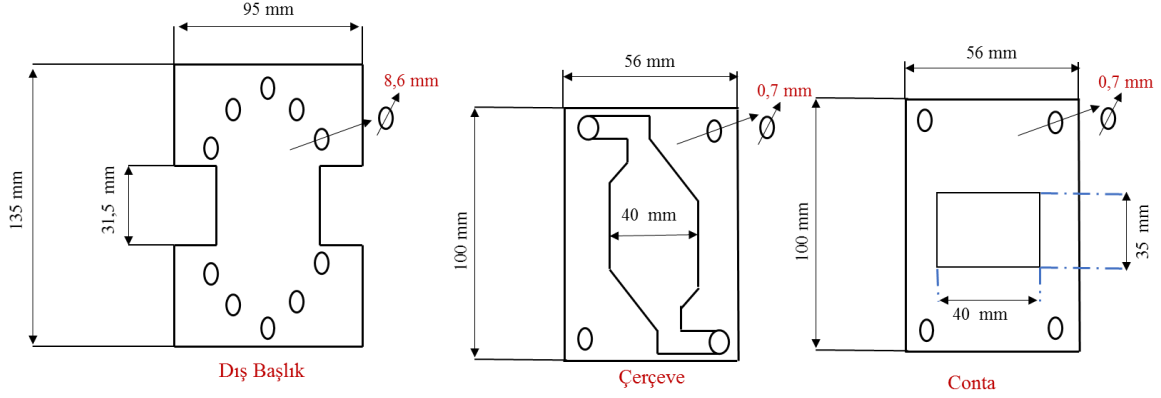
Hücrenin en dışındaki iki adet çerçeve polietilenden, iç kısımda çözeltinin geçtiği çerçeveler teflondan ve her parçanın birbirinden ayrılmasını sağlayan ve sızıntı olmasını engelleyen contalarda silikondan yapılmıştır. Hücrenin parçaları Şekil 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6.3 Elektrodiyaliz hücresinin parçaları.

Hücredeki silikon conta, dış başlık ve çerçevelerin ölçüleri Şekil 6.4’te mm cinsinden verilmiştir. Paslanmaz çelik elektrotun yüksekliği 100 mm, genişliği ise 56 mm’dir. Anot ve katot elektrotlarının sıvı ile temas eden kısımları yani aktif alan 14 cm^2 ($40 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$) ve paslanmaz çelik elektrot kalınlığı 0,15 mm’dir. Silikon contalar bazı noktalarda sıvı sızıntısını önlemek amacıyla ikili olarak kullanılmıştır. Hücrede kullanılan yaklaşık 0,15 mm kalınlığındaki contaların genişliği 56 mm ve yüksekliği 100 mm’dir ve sekiz adettir. Dış kapaklar polietilenden yapılmış olup, yüksekliği 135 mm, genişliği 95 mm ve kalınlığı 2,2 mm’dir ve iki adettir. Üç adet çerçeve kullanılmış olup, malzemesi teflondur ve yüksekliği

100 mm, genişliği 56 mm ve kalınlığı 0,5 mm'dir. Sıvının iletilmesi için açılan deliklerin çapı da 0,7 mm'dir.



Şekil 6.4 Elektrodializ hücresi parçalarının ölçüleri.

6.2.1. Pompalar

Besleme çözeltisinin ve elektrolit sıvılarının hücreye ulaşabilmesi için Heidolph markalı iki adet peristaltik pompa kullanılmıştır. Bu pompa sayesinde elektrodializ sistemi kesikli geri döngülü çalıştırılmıştır. Pompalar Şekil 6.5'teki gibidir. Şekil 6.5 (a)'da ki pompa elektrolit çözeltilerinin akışını sağlar ve hızı 20 dev/dk (33,58 mL/dk debi)'dir. Şekil 6.5 (b)'deki ise, orta bölmenin sisteme akışını sağlayan pompadır ve hızı 24 dev/dk (40,3 mL/dk debi)'dir.



(a)



(b)

Şekil 6.5 Peristaltik pompalar.

6.2.2. Güç kaynağı

Elektrodiyaliz hücresinin işlevini yapabilmesi için iyonların ayrılması gerçekleşmelidir. Bu iyon ayırımını sağlayan asıl parametre de akımdır. Hücreye bağlanan doğru akım güç kaynağı ile uygulanan gerilim sayesinde akımın elektrotlara iletilmesi ile çözeltide var olan iyonlar anoda ya da katoda doğru hareket ederler. Güç kaynağındaki pozitif uç anoda, negatif uç ise katoda bağlanır. Kullandığımız güç kaynağı en fazla 30 V/ 3 A' e kadar çıkmaktadır ve şekli de aşağıdaki gibidir:



Şekil 6.6 Güç kaynağı.

6.2.3. İyon değişim membranları

Deney sürecinde, Sybron Chemicals firmasının ürünü olan, Ionac MA 3475 anyon değişim membranı ve Ionac MC 3470 katyon değişim membranı kullanılmıştır. Çizelge 6.1'de membranların özellikleri verilmiştir. Membranlar ön şartlandırılma için yaklaşık 30 dakika boyunca 80 °C'de damıtık suda bekletildi. Ayrıca her deneysel çalışmadan sonra, hem bir sonraki deneyi etkilememek için hem de membranların bozulmasını engellemek için ED hücresi bazen saf sudan bazen de sülfürik asitli sudan geçirilerek bekletilmiştir.

Çizelge 6.1 Membranların genel özellikleri (Karabacakoglu vd., 2014)

Membranların Genel Özellikleri		
Üretici	Sybron Kimyasal	
Membranlar	MC 3470	MA 3475
Türü	Heterojen	Heterojen
İyon hali	Na ⁺	Cl ⁻
Geçirgenlik seçiciliği (%)	96	99
Elektrik direnci (Ω^2)	14 (0,1 N NaCl)	17 (0,1 N NaCl)
İyon değişimi kapasitesi (milieşdeğer gram/gram kuru membran)	1,4	1
Kalınlık (mm)	0,50-0,52	0,50-0,52
Patlama gücü (kpa)	Min. 1,38	Min. 1,38

6.3. Çalışmada Kullanılan Araçlar ve Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmada ED sistemi için kullanılan güç kaynağı ve pompalar dışında başka araçlar da kullanılmıştır. Hazırlanmak istenilen çözeltiler için gerekli kimyasalların tartımları Sortorius CP 224 S marka hassas terazi ile yapılmıştır. Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7 Hassas terazi.

Çözelti pH değerleri Mettler Toledo marka pH metre ile yapılmış olup şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.8 pH metre.

Krom ve nikel içeren çözeltilerin elektrodializ ile ayırmaları gerçekleştirildikten sonra giderim miktarına bakmak için Aquamate marka ultraviyole-görünür spektrofotometre kullanılmıştır. Şekil 6.9'da verilmiştir.



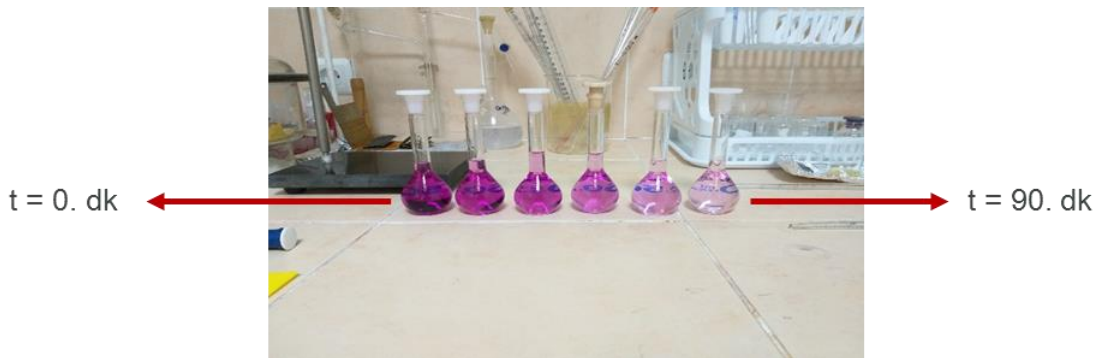
Şekil 6.9 Ultraviyole-görünür spektrofotometre.

Çalışma çözeltisi yani besleme çözeltisi sentetik olarak hazırlanmıştır. Krom (VI) içeren dikromat çözeltisi ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$) potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) kimyasalından, nikel (Ni^{2+}) iyonu ise; nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından hazırlanmıştır. İletkenlik artırıcı yani destek elektrolit olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılmıştır. Cr(VI) ve Ni^{2+} iyonlarının analizinde indikatör olarak sırasıyla difenilkarbazid ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) ve dietilditiokarbamik asit ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodyum tuzu trihidrat) kullanıldı. Çözelti pH değerini ayarlamak için sülfürik asit (H_2SO_4) ve amonyak (NH_3) kullanıldı. Ayrıca krom

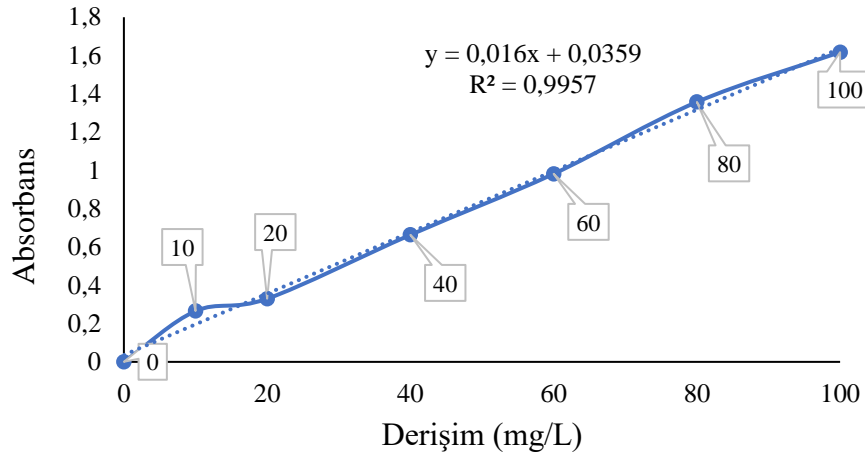
analizinde difenilkarbazid çözeltisini hazırlamak için saf aseton (C_3H_6O) kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır.

6.4. Krom Tayini

Krom tayini için öncelikle 50 mg/L derişiminde dikromat iyonu içeren çözelti potasyum dikromat kimyasalından hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 100 mL alınarak besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Besleme çözeltisinin pH değeri 3'e ayarlanmıştır ve içinde de 0,1 g sodyum sülfat eklenmiştir. Elektrolit çözeltileri de pH değeri 3 olan saf sudan 200 mL olacak şekilde hazırlanmıştır ve içlerine de 0,2 g sodyum sülfat eklenmiştir. Daha sonra ED sistemine peristaltik hortumlarla bağlantıları yapılmıştır. Doğru akım güç kaynağı da çalıştırılmıştır. Deney 90 dakika gerçekleştirilmiştir ve her 15 dk'da bir numune alınmıştır. Kromun tayini yapmak için her 15 dakikada bir alınan 1 mL'lik numunenin üzerine 1 mL 1/5 'lik ($20 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 / (20 \text{ mL H}_2\text{SO}_4) + (80 \text{ mL su})$) sülfürik asit ve 1 mL difenilkarbazid çözeltisi (0,25 g difenilkarbazid 50 mL asetonda çözüldü) eklenmiştir ve damıtık su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan analiz çözeltilerinden alınıp küvetlere konularak 540 nm dalga boyunda krom derişimlerine bakılmıştır (Sandell, 1978). Analiz çözeltileri Şekil 6.10'daki gibidir. Bunun haricinde 100 mg/L, 120 mg/L ve 150 mg/L için de 1000mg/L çözeltiden alınarak istenilen derişime seyreltilmiştir. 100 mg/L derişimin üstündeki miktarlar için hazırlanan analiz çözeltilerinden 5 mL alınmış ve üzerine de 5 mL saf su eklenmiştir, UV cihazında o şekilde bakılmıştır. Çünkü cihazın kalibrasyonu sadece 100 mg/L'ye kadardır. Bunun dışında bakılacak her parametre için aynı prosedür uygulanmıştır. Ayrıca krom analizi için var olan kalibrasyondan faydalanılarak kalibrasyon eğrisi (derişime karşılık absorbans değerleri) çizilmiştir ve Şekil 6.11'de verilmiştir.



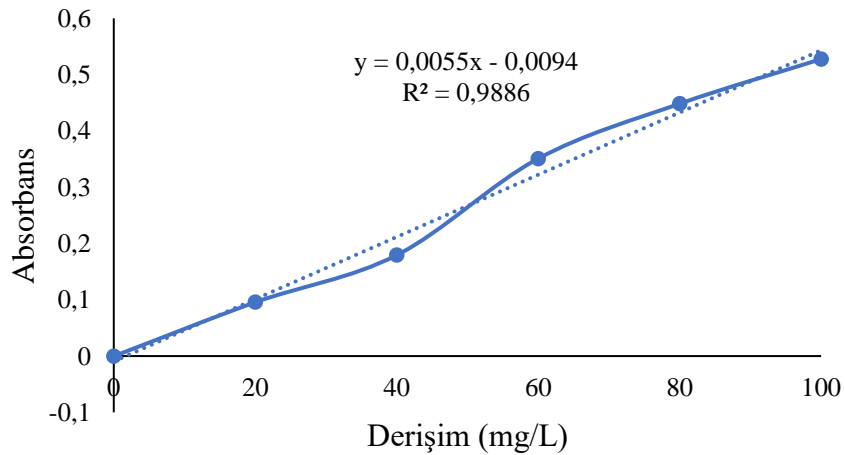
Şekil 6.10 Krom analiz çözeltileri.



Şekil 6.11 Krom analizi için kalibrasyon eğrisi.

6.5. Nikel Tayini

Nikel analizi için öncelikle kalibrasyon eğrisini elde etmek için kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından 1000 mg/L Ni^{2+} çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 50 mL'lik balon joje içinde 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltileri Ultraviyole-görünür spektrofotometresinde analiz edip kalibrasyon eğrisi elde etmek için 25 mL'lik balon jodelerde analiz çözeltileri hazırlanmıştır ve kalibrasyon eğrisi Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.12 Nikel analizi için kalibrasyon eğrisi.

Nikel tayini için 50 mg/L derişiminde nikel (Ni^{2+}) çözeltisi, nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 100 ml alınarak

besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Besleme çözeltisinin pH değeri 3'e ayarlanmıştır ve içine de 0,1 g sodyum sülfat eklenmiştir. Elektrolit çözeltileri de pH değeri 3 olan saf sudan 200 mL olacak şekilde hazırlanmıştır ve içlerine de 0,2 g sodyum sülfat eklenmiştir. Daha sonra ED sistemine peristaltik hortumlarla bağlantıları yapılmıştır. Doğru akım güç kaynağı da çalıştırılmıştır. Deney 90 dakika gerçekleştirilmiştir ve her 15 dk'da bir numune alınmıştır. Nikel tayini yapmak için her 15 dk'da bir alınan 1 mL'lik numunenin üzerine 20 mL 1,5 N amonyak (NH_3) ve 1 mL %1'lik dietilditiokarbamik asit ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodyum tuzu trihidrat) eklenmiştir ve damıtık su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden kuvetlere konularak 395 nm dalga boyunda nikel (Ni^{2+}) derişimlerine bakılmıştır (Sandell, 1978). Analiz çözeltileri Şekil 6.13'te verilmiştir. Bunun haricinde 100 mg/L, 120 mg/L ve 150 mg/L için de 1000mg/L çözeltiden alınarak istenilen derişime seyreltilmiştir. 100 mg/L derişimin üstündeki miktarlar için hazırlanan analiz çözeltilerinden 5 mL alınmış ve üzerine de 5 mL saf su eklenmiştir, UV cihazında o şekilde bakılmıştır. Çünkü cihazın kalibrasyonu sadece 100 mg/L'ye kadardır. Bunun dışında bakılacak her parametre için aynı prosedür uygulanmıştır.



Şekil 6.13 Nikel analiz çözeltileri.

6.6. Elektrodializ Hücresinde Kesikli Geri Döngülü Çalışma

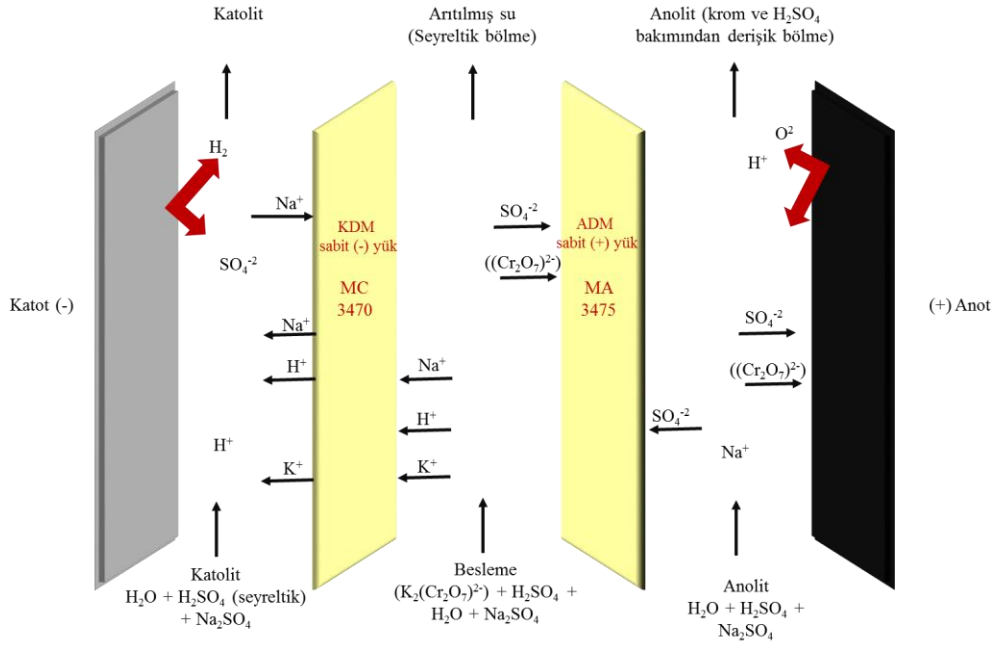
Elektrodializ sisteminde kesikli geri döngülü olarak çalışılmıştır. Çalışma çözeltileri aynı zamanda besleme atık suyu olarak dikromat ve nikel (Ni^{2+}) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Krom (VI) iyonunu içeren dikromat ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$) stok çözeltisini hazırlamak

için, 1 g krom (VI) içeren potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) kimyasalı 1 L damıtık (saf) suda çözülmüştür. Nikel iyonu içeren stok çözelti için ise, 1 g nikel (Ni^{2+}) içeren nikel (II) nitrat heksahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kimyasalı 1 L damıtık suda çözülmüştür.

Deneyleerde 50 mg/L derişiminde metal iyonu içeren besleme çözeltileri kullanılarak pH değişiminin, destek elektrolit ilavesinin, debi değişiminin ve geriliminin değişiminin etkisi incelenmiştir ve giderim miktarlarına bakılmıştır. Çıkan sonuçlar doğrultusunda elde edilen optimum değerler ile 100, 120 ve 150 mg/L derişimler için giderim miktarlarına bakılmıştır. Ayrıca sınırlayıcı akım yoğunluğunu belirlemek için gerilim değerleri kademeli olarak artırılarak hücreden geçen akım değerlerine bakılmıştır.

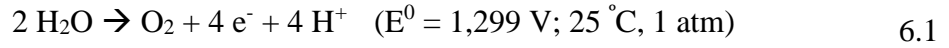
6.6.1. Krom

Krom (VI) içeren çözelti istenilen derişimlerde ve pH değerinde hazırlandıktan sonra ED sistemine yerleştirilmiştir. Aynı şekilde elektrolit çözeltileri de hazırlanıp sisteme yerleştirildikten sonra devreye bağlanan doğru akım güç kaynağı istenilen voltaj değerinde çalıştırılarak akım değişim değerleri gözlenmiştir. Deneyleer ortam sıcaklığında gerçekleşmiş olup, elektrot çözeltilerinin akış hızı sabittir. Krom (VI) arıtımı için hücrenin nasıl çalıştığına dair kesikli geri döngülü çalışma Şekil 6.14'te verildiği gibidir. Sisteme verilen voltaj ile (+) ve (-) yüklü iyonlar itici güç olan potansiyel farkın etkisi ile anot ve katoda doğru yönelmeye başlarlar. Besleme çözeltisindeki dikromat iyonları anyon değişim membranından geçerek anot kısmına doğru ilerler ve anolit bölmede birikir. Ayrıca besleme çözeltisindeki sodyum, sülfat ve hidrojen iyonları da anoda ya da katoda doğru ilerlerler. Bu durumda kesikli geri döngülü işlem ile orta bölmede seyreltilmiş atık su (arıtılmış su) elde edilir. Katolit normal şartlar altında sülfürik asit bakımından yoğun hale gelir. Ama buradaki hidrojen iyonları katot yüzeyinde indirgenerek hidrojen gazı açığa çıkarılır bu da ortam pH değerinin artmasına yani asitliğin azalmasına sebep olur. Anolit bölmesi de kromca zengin hale gelir ve burada suyun hidrolizi ile açığa çıkan hidrojen iyonlarının fazlalığından ve ortamda sülfürik asitten gelen hidrojen iyonlarından dolayı pH azalır yani asitlik artar.

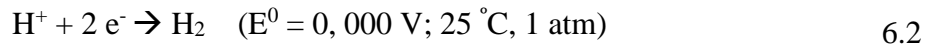


Şekil 6.14 Krom (VI) iyonlarının elektrodializ ile ayrılması.

İyonlar ayrılırken anot elektrotta ve katot elektrotta gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki gibidir. Anotta suyun elektrolizi gerçekleşir, hidrojen iyonları (H^+) ve oksijen gazı (O_2) açığa çıkar (Shen vd., 2016).

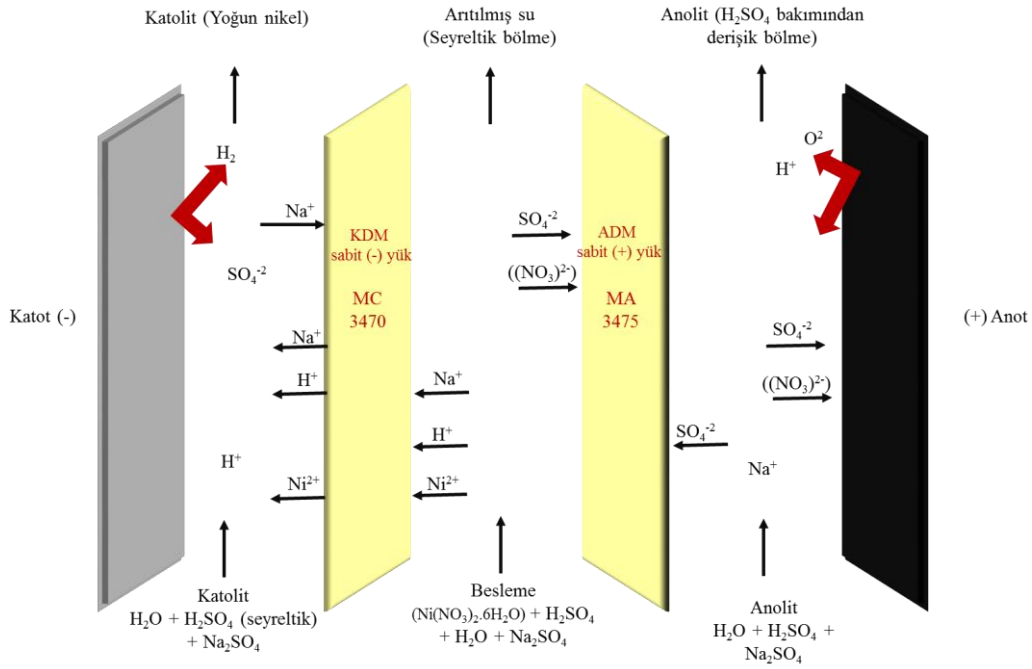


Katotta ise H^+ iyonları indirgenerek, hidrojen gazı (H_2) açığa çıkar (Shen vd., 2016).



6.6.2. Nikel

Nikel (Ni^{2+}) çözeltisi istenilen pH değerinde hazırlandıktan sonra ED hücresine verilir. Aynı şekilde elektrolit çözeltileri de (elektrot durulama suları) yerlerine yerleştirildikten sonra sabit hızda çalışan pompalar çalıştırılır ve sistem sıvıyı aldıktan sonra güç kaynağı ile sisteme voltaj ve akım verilir. Akım sayesinde ortamdaki iyonlar anyon değişim ve katyon değişim membranlarından geçerek anota ve katota doğru ilerlerler. Bu durumu anlatan nikel için kesikli geri döngülü sistem Şekil 6.15'te verilmiştir.



Şekil 6.15 Nikel (Ni^{2+}) iyonlarının elektrodiyaliz ile ayrılması.

İyonlar ayrılırken gerçekleşen tepkimeler doğrultusunda hidrojen iyonları ve hidrojen gazı açığa çıkmasının yanında nikelin indirgenmesi de gerçekleşir. Nikelin indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Wesley, 1952).



6.7. Deneysel Hesaplama Eşitlikleri

Deney sonuçlarının nicel anlamda ED sistemini ve sistemin verimini nasıl etkilediğini görmek için giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi hesaplanmıştır.

6.7.1. Giderim verimi (GV)

Giderim verimi (GV), ED hücresine giren atık suyun yapılan deneyin sonunda içindeki ağır metalinin ne kadarının giderildiğini görmek için hesaplanan bir parametredir.

$$\text{GV (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad 6.4$$

Burada C_0 başlangıç aşamasında kullanılan metal miktarı (mg/L), C belli bir zaman sonraki derişim (mg/L).

6.7.2. Enerji tüketimi (ET)

Elektrodiyaliz hücresinde tüketilen enerji, uygulanan volt, akım şiddeti ve kullanılan hacimsel miktarla ilişkilidir. Deneydeki zaman dakika birimindedir, uygulanan akım da amper birimindedir.

$$ET = \frac{W \times t}{V}, \quad W = \text{Akım} \times \text{Volt} \quad 6.5$$

Burada W güç (watt), t zaman (saat) ve V hacimdir (L).

6.7.3. Akım verimi (AV)

Akım verimi, ED sisteminin uygulanabilirliğinin optimum aralığını belirlemek açısından önemli bir parametredir. Akım verimi ayrıca, ED süreci boyunca uygulanan akım ile iyonların ne kadar etkili taşındığını da göstermektedir (Sadrazadeh ve Mohammadi, 2009)

$$AV (\%) = \frac{z F Q_f (C_i - C_0)}{N I} \times 100 \quad 6.6$$

Burada C_i besleme derişimi (mol/m^3), C_0 seyreltik derişim (mol/m^3), z iyon yükü, F faraday sabiti (96,485 (A.s/mol)), Q_f seyreltik bölme akış hızı (m^3/s), N hücre çifti sayısı, I akım.

6.7.4. Akı

Akı, belirli bir alandan belirli bir zamanda geçen (elektriksel, molar, hacimsel) madde miktarıdır. ED hücresinin verimliliğini karşılaştırmak için akı da çok önemli bir parametredir (Arar vd., 2014).

$$J = (C_i - C_f) \frac{Q}{n A}$$

6.7

Burada J akı (mol/m²s), C_i başlangıç derişimi (mol/L), C_f seyreltik çözeltideki çıkış derişimi (mol/L), Q akış hızı (L/s), n hücre çifti sayısı, A membran alanı (m²).

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrodiyaliz ile, atık sudan ağır metal giderimi için yapılan bu deneyde krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonları içeren model çözeltiler hazırlanmıştır. Bakılan her parametrenin sonucuna Ultraviyole-görünür spektrofotometre ile atık sudaki son derişimlere bakılmıştır.

Krom (VI) ve Nikel (Ni^{2+}) giderimi için yapılan deneylerde başlangıçta 50 mg/L için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 volt için giderim çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra bulunan en uygun voltaj değeri için besleme çözeltilerinde değişen miktarlarda iletkenlik arttırıcı sodyum sülfat etkisi, değişen pH değeri etkisi, akış hızı değişimi etkisi ve derişim değişimi etkisi incelenmiştir. Ayrıca sınırlayıcı akım yoğunluğunun altında çalışılıp çalışılmadığına bakılmıştır. Bunun için belli zaman aralıklarında (yaklaşık 5 dakika, akımın sabitlenmesini bekleyerek) voltaj değiştirilerek akım değeri kaydedilmiştir. Ölçümlerden alınan veriler ile de giderim verimi, enerji tüketimi, akım verimi ve akı hesaplanmıştır ve grafiklerle değeri gösterilmiştir.

7.1. Bulgular

7.1.1. Krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) arıtımı

Bu deneyde uygulanan gerilimin, besleme çözeltilerinde sodyum sülfat miktarı değişiminin, besleme çözeltilerinde pH değeri değişiminin, besleme çözeltilerinde akış hızı değişiminin ve besleme çözeltilerinde derişim miktarı değişiminin, krom (VI) ve Nikel (Ni^{2+})'in giderim yüzdesine, enerji tüketimine, akım verimine ve akıya olan etkileri incelenmiştir.

7.1.1.1. Gerilimin etkisi

Uygulanan voltaj değişimi sabit 50 mg/L Cr (VI) ve 50 mg/L Ni^{2+} (başlangıç derişimi) derişimleri için incelenmiştir. Ayrıca pH, elektrolitlerde ve besleme çözeltilerinde her deneyde sabit olmakla birlikte 3'tür. Akış hızı her deney boyunca sabit olmakla birlikte elektrolit pompasındaki hız 33,58 mL/dk debi (V_E , 20 dev/dk), $V_B=40,3$ mL/dk debi (24 dev/dk)'dir. Besleme çözeltilerinde için 0,1 gram sodyum sülfat ($\text{B}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$), elektrolitler için ise

0,2'şer gram sodyum sülfat ($E_{Na_2SO_4}$) kullanılmıştır. Cr (VI) için gerilimin etkisine ait deney sonuçları Çizelge 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 ve 7.6'da verilmiştir. Zamana bağlı olarak gerilim değişiminin Şekil 7.1'de giderim verimine etkisi, Şekil 7.2'de enerji tüketimine etkisi, Şekil 7.3'te akım verimine ve Şekil 7.4'te akıya olan etkisi verilmiştir. Şekil 7.5'te gerilim değişiminin 90. dakikada giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile ilişkisi verilmiştir. Ni^{2+} için gerilimin etkisine ait deney sonuçları Çizelge 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12'de verilmiştir. Zamana bağlı olarak gerilim değişiminin Şekil 7.6'da giderim verimine etkisi, Şekil 7.7'de enerji tüketimine etkisi, Şekil 7.8'de akım verimine ve Şekil 7.9'da akıya olan etkisi verilmiştir. Şekil 7.10'da gerilim değişiminin 90. dakikada giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 7.1 5 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,01	0,714	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,01	0,714	39,075	21,851	0,125	65,561	2,43
30	0,01	0,714	39,183	21,634	0,250	64,910	2,40
45	0,02	0,893	31,681	36,638	0,469	87,942	4,07
60	0,02	1,000	32,113	35,775	0,700	76,670	3,97
75	0,02	1,071	32,142	35,717	0,938	71,443	3,96
90	0,02	1,122	28,734	42,533	1,179	81,210	4,72

Çizelge 7.2 10 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,02	1,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,02	1,429	34,579	30,842	0,500	46,269	3,42
30	0,02	1,429	31,007	37,986	1,000	56,986	4,22
45	0,02	1,429	31,195	37,610	1,500	56,422	4,17
60	0,02	1,429	27,085	45,830	2,000	68,754	5,09
75	0,02	1,429	23,907	52,186	2,500	78,289	5,79
90	0,02	1,429	22,402	55,196	3,000	82,804	6,13

Çizelge 7.3 15 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,06	4,286	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,08	5,000	30,659	38,683	2,625	16,581	4,29
30	0,09	5,476	28,264	43,473	5,750	17,013	4,83
45	0,09	5,714	27,123	45,755	9,000	17,160	5,08
60	0,09	5,857	20,479	59,042	12,300	21,603	6,55
75	0,08	5,833	16,515	66,971	15,313	24,605	7,43
90	0,07	5,714	12,098	75,804	18,000	28,430	8,41

Çizelge 7.4 20 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,12	7,500	43,514	12,973	5,250	3,707	1,44
30	0,12	7,857	34,392	31,216	11,000	8,515	3,46
45	0,11	7,857	28,510	42,981	16,500	11,724	4,77
60	0,10	7,714	19,671	60,659	21,600	16,582	6,73
75	0,09	7,500	13,821	72,358	26,250	20,676	8,03
90	0,07	7,143	5,585	88,830	30,000	26,652	9,86

Çizelge 7.5 25 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3 $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,11	7,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	9,286	29,777	40,446	8,125	9,335	4,49
30	0,14	9,524	24,338	51,324	16,667	11,549	5,70
45	0,13	9,464	16,150	67,700	24,844	15,330	7,51
60	0,10	9,000	9,137	81,725	31,500	19,461	9,07
75	0,07	8,333	4,510	90,980	36,458	23,398	10,10
90	0,02	7,347	1,050	97,900	38,571	28,558	10,87

Çizelge 7.6 30 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,15	10,714	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,17	11,429	32,381	35,238	12,000	6,608	3,91
30	0,16	11,429	24,562	50,876	24,000	9,540	5,65
45	0,15	11,250	18,030	63,940	35,438	12,181	7,10
60	0,13	10,857	11,336	77,328	45,600	15,264	8,58
75	0,10	10,238	5,796	88,408	53,750	18,506	9,81
90	0,04	9,184	2,031	95,939	57,857	22,389	10,65

Çizelge 7.7 5 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni²⁺, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,01	0,714	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,01	0,714	43,368	13,264	0,125	146,435	5,42
30	0,01	0,714	40,835	18,330	0,250	202,363	7,49
45	0,01	0,714	38,302	23,397	0,375	258,303	9,56
60	0,01	0,714	38,142	23,717	0,500	261,836	9,69
75	0,01	0,714	36,622	26,757	0,625	295,397	10,93
90	0,01	0,714	35,102	29,797	0,750	328,959	12,17

Çizelge 7.8 10 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,02	1,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,02	1,429	41,500	17,000	0,500	93,840	6,94
30	0,03	1,667	39,223	21,554	1,167	101,981	8,80
45	0,03	1,786	36,340	27,320	1,875	120,645	11,16
60	0,03	1,857	29,676	40,649	2,600	172,602	16,61
75	0,03	1,905	26,940	46,120	3,333	190,937	18,84
90	0,03	1,939	24,571	50,858	4,071	206,858	20,78

Çizelge 7.9 15 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,06	4,286	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,05	3,929	33,707	32,587	2,063	65,411	13,31
30	0,04	3,571	27,980	44,041	3,750	97,243	17,99
45	0,04	3,393	23,551	52,898	5,344	122,946	21,61
60	0,04	3,286	17,680	64,640	6,900	155,136	26,41
75	0,04	3,214	16,362	67,277	8,438	165,053	27,48
90	0,04	3,163	12,160	75,681	9,964	188,665	30,92

Çizelge 7.10 20 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

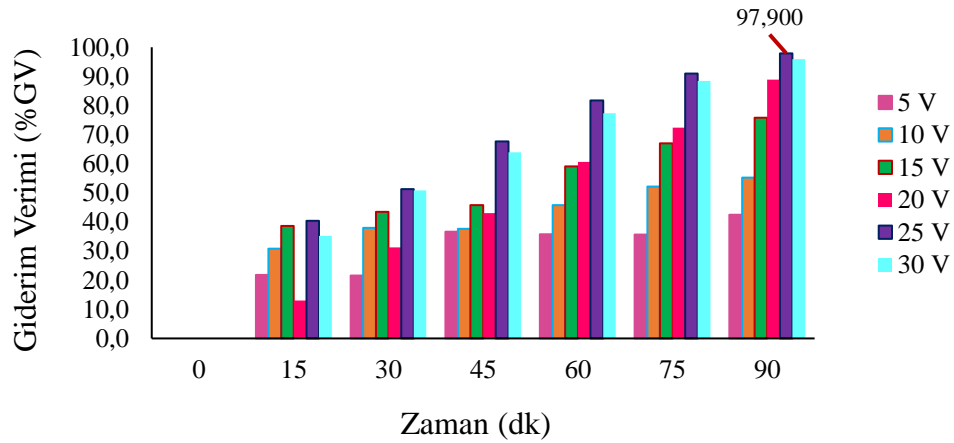
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	8,571	41,233	17,534	6,000	16,131	7,16
30	0,15	9,286	38,644	22,712	13,000	19,288	9,28
45	0,13	9,286	21,177	57,646	19,500	48,955	23,55
60	0,10	8,857	13,579	72,843	24,800	64,854	29,76
75	0,08	8,333	8,061	83,878	29,167	79,373	34,26
90	0,05	7,653	3,847	92,307	32,143	95,113	37,71

Çizelge 7.11 25 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

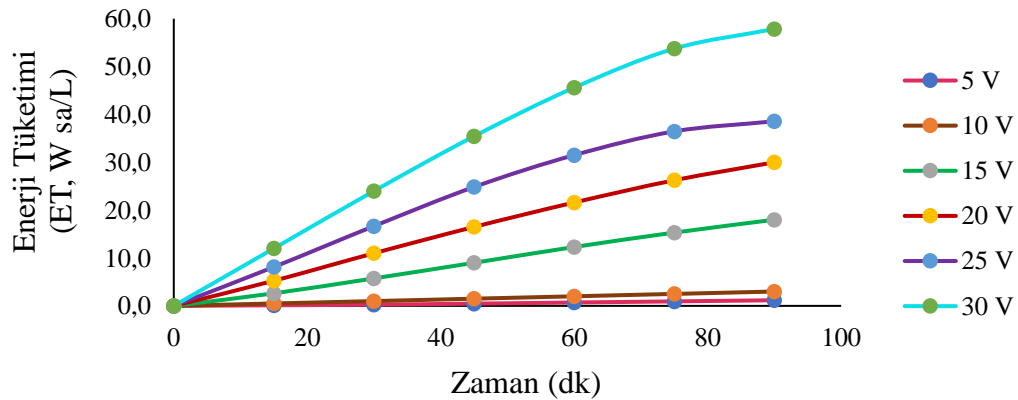
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,12	8,571	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,19	11,071	48,734	2,533	9,688	1,804	1,03
30	0,17	11,429	40,845	18,310	20,000	12,634	7,48
45	0,15	11,250	32,957	34,087	29,531	23,893	13,92
60	0,11	10,571	13,125	73,751	37,000	55,014	30,13
75	0,07	9,643	12,443	75,115	42,188	61,427	30,68
90	0,04	8,673	1,453	97,094	45,536	88,276	39,66

Çizelge 7.12 30 Volt deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

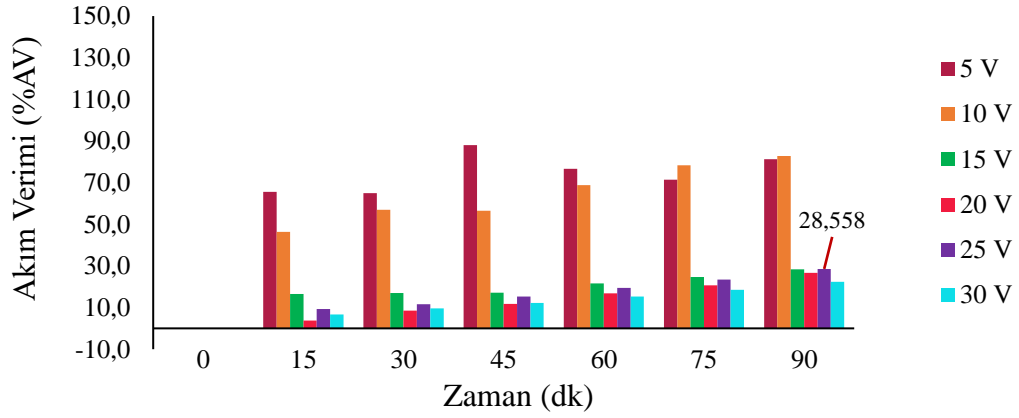
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı* 10^5 (mol/m^2s)
0	0,18	12,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,22	14,286	32,467	35,067	15,000	19,357	14,32
30	0,21	14,524	23,931	52,138	30,500	22,734	17,10
45	0,17	13,929	25,661	48,678	43,857	27,559	19,88
60	0,09	12,429	19,647	60,706	52,200	38,517	24,80
75	0,04	10,833	6,448	87,105	56,857	63,405	35,58
90	0,02	9,490	5,822	88,357	59,786	73,422	36,09



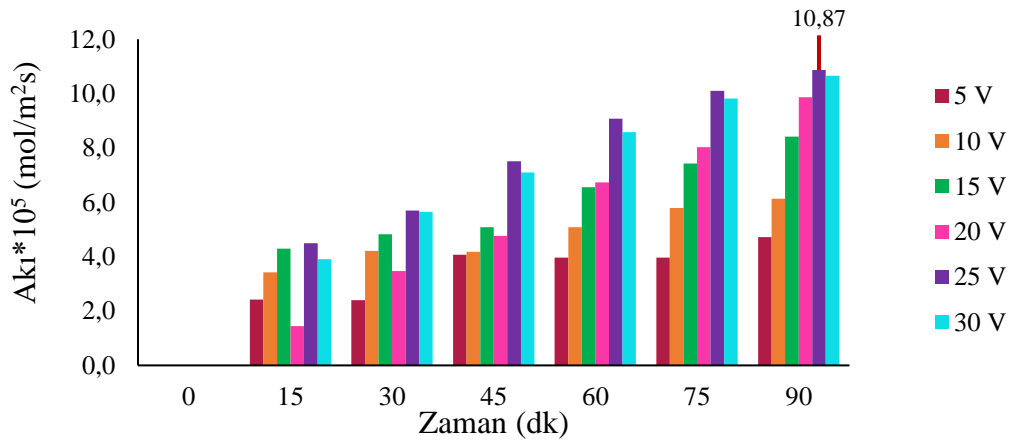
Şekil 7.1 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin GV'ye etkisi.



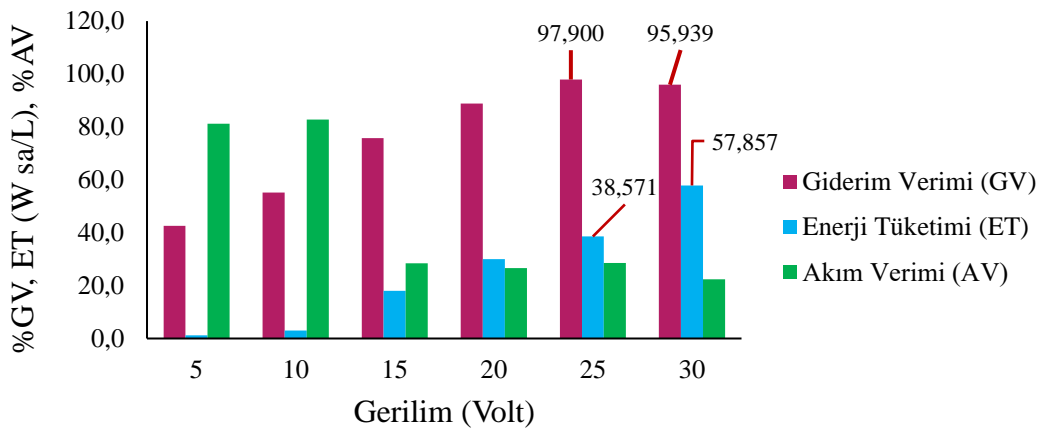
Şekil 7.2 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin ET'ye etkisi.



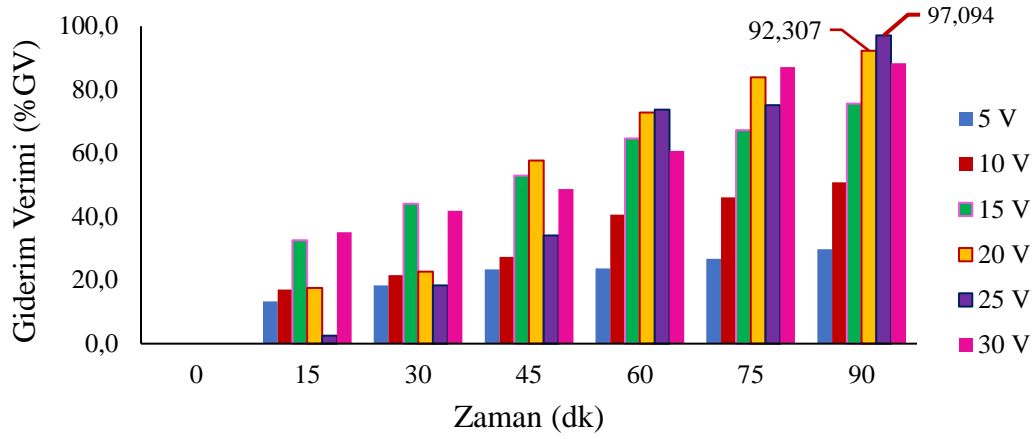
Şekil 7.3 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin AV'ye etkisi.



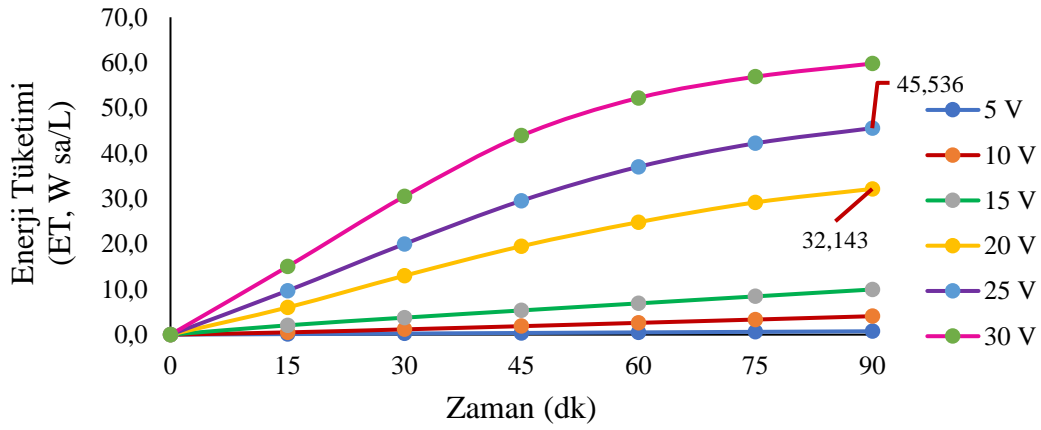
Şekil 7.4 50 mg/L Cr (VI) - Zamanla gerilim değişiminin akıya etkisi.



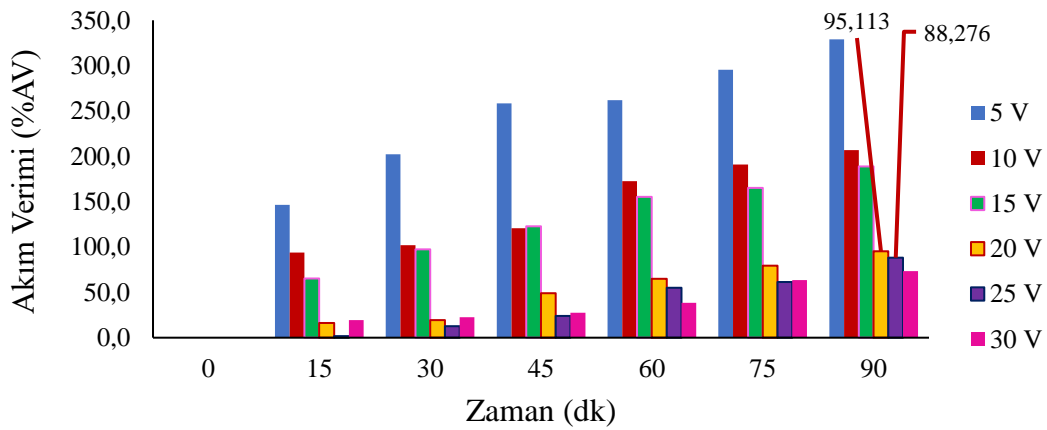
Şekil 7.5 50 mg/L Cr (VI) - Gerilim değişiminin 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.



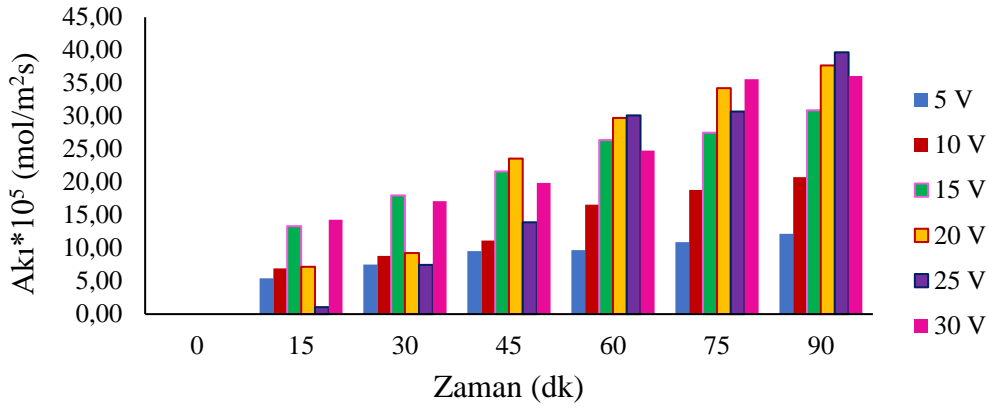
Şekil 7.6 50 mg/L Ni²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin GV'ye etkisi.



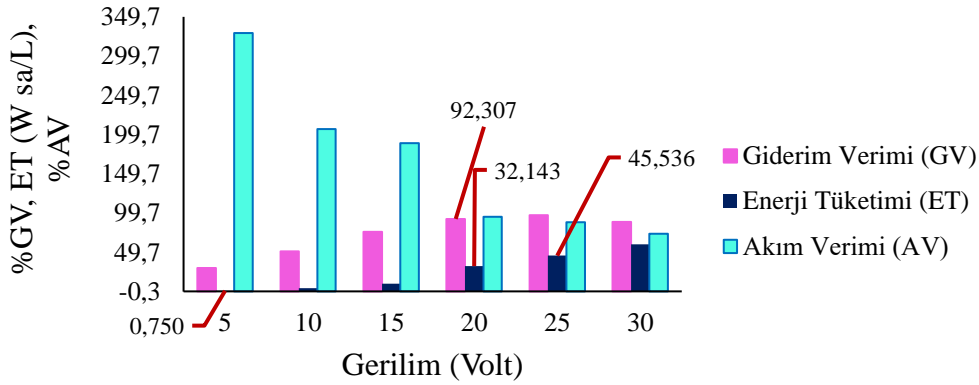
Şekil 7.7 50 mg/L Ni²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin ET'ye etkisi.



Şekil 7.8 50 mg/L Ni²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin AV'ye etkisi.



Şekil 7.9 50 mg/L Ni²⁺ - Zamanla gerilim değişiminin akıya etkisi.



Şekil 7.10 50 mg/L Ni²⁺ - Gerilim değişiminin 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.

7.1.1.2. Besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı değişiminin etkileri

İletkenlik artırıcı olarak kullanılan sodyum sülfat (Na₂SO₄) başlangıç aşamasında hem elektrot durulama çözeltilerine (elektrolit) hem de besleme çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra elektrolitlerdeki sodyum sülfat miktarı sabit tutularak, besleme çözeltisindeki değiştirilmiştir ve gözlenmiştir. Bunun için besleme çözeltisine belirlenen voltaj, pH değerinde 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,3 g sodyum sülfat konularak giderim miktarları incelenmiştir ve gerekli parametreler hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Krom (VI) iyonu besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı değişimine ait deney sonuçları Çizelge 7.13, 7.14, 7.15 ve 7.16'da verilmiştir. Zamana bağlı olarak sodyum sülfat değişiminin Şekil 7.11'de giderim verimine etkisi, Şekil 7.12'de enerji tüketimine etkisi, Şekil 7.13'te akım verimine etkisi ve Şekil 7.14'te akıya olan etkisi verilmiştir. Besleme çözeltisindeki sodyum sülfat miktarı değişiminin 90. dakikadaki giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi değerleri Şekil

7.15'te verilmiştir. Nikel (Ni^{2+}) iyonu besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı değişimine ait deney sonuçları Çizelge 7.17, 7.18, 7.19 ve 7.20'de verilmiştir. Zamana bağlı olarak sodyum sülfat değişiminin Şekil 7.16'da giderim verimine etkisi, Şekil 7.17'de enerji tüketimine etkisi, Şekil 7.18'de akım verimine etkisi ve Şekil 7.19'da akıya olan etkisi verilmiştir. Şekil 7.20'de besleme çözeltisi sodyum sülfat değişimi ile 90.dakikadaki giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.13 $B_{Na_2SO_4}=0,05$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı* 10^5 (mol/m^2s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,10	6,789	31,413	37,174	5,938	11,741	4,13
30	0,09	6,667	23,413	53,174	11,667	17,094	5,90
45	0,09	6,607	17,031	65,938	17,344	21,388	7,32
60	0,08	6,429	12,210	75,580	22,500	25,197	8,39
75	0,07	6,190	7,676	84,648	27,083	29,305	9,40
90	0,06	5,918	3,629	92,742	31,071	33,583	10,29

Çizelge 7.14 $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı* 10^5 (mol/m^2s)
0	0,11	7,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	9,286	29,777	40,446	8,125	9,335	4,49
30	0,14	9,524	24,338	51,324	16,667	11,549	5,70
45	0,13	9,464	16,150	67,700	24,844	15,330	7,51
60	0,10	9,000	9,137	81,725	31,500	19,461	9,07
75	0,07	8,333	4,510	90,980	36,458	23,398	10,10
90	0,02	7,347	1,050	97,900	38,571	28,558	10,87

Çizelge 7.15 $B_{Na_2SO_4}=0,2$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,13	9,286	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,19	11,333	34,112	31,776	9,922	6,006	3,53
30	0,19	12,048	27,396	45,208	21,083	8,042	5,02
45	0,18	12,321	21,093	57,814	32,344	10,056	6,42
60	0,17	12,264	14,628	70,744	42,925	12,362	7,85
75	0,15	11,964	10,185	79,631	52,344	14,264	8,84
90	0,11	11,423	6,028	87,944	59,973	16,499	9,76

Çizelge 7.16 $B_{Na_2SO_4}=0,3$ g deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,14	10,000	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,17	11,071	35,204	29,592	9,688	5,728	3,28
30	0,17	11,429	26,398	47,204	20,000	8,852	5,24
45	0,17	11,607	18,255	63,490	30,469	11,723	7,05
60	0,16	11,571	14,808	70,384	40,500	13,036	7,81
75	0,15	11,429	10,211	79,578	50,000	14,923	8,83
90	0,14	11,224	6,608	86,784	58,929	16,570	9,63

Çizelge 7.17 $B_{Na_2SO_4}=0,05$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,07	5,000	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,10	6,071	36,509	26,983	4,500	35,046	11,02
30	0,10	6,429	31,633	36,735	9,000	45,062	15,01
45	0,09	6,429	19,500	61,000	13,500	74,827	24,92
60	0,08	6,286	15,538	68,924	17,600	86,468	28,16
75	0,07	6,071	11,576	76,848	21,250	99,812	31,39
90	0,05	5,714	9,884	80,232	24,000	110,720	32,77

Çizelge 7.18 $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

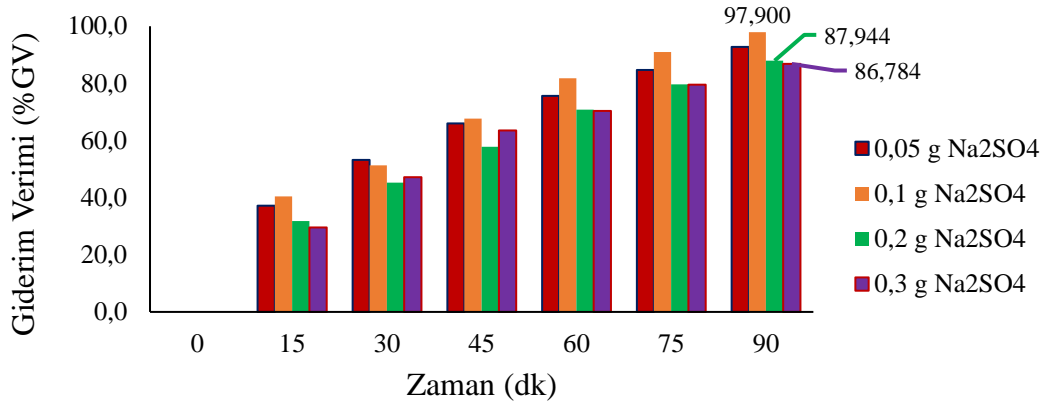
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	8,571	41,233	17,534	6,000	16,131	7,16
30	0,15	9,286	38,644	22,712	13,000	19,288	9,28
45	0,13	9,286	21,177	57,646	19,500	48,955	23,55
60	0,10	8,857	13,579	72,843	24,800	64,854	29,76
75	0,08	8,333	8,061	83,878	29,167	79,373	34,26
90	0,05	7,653	3,847	92,307	32,143	95,113	37,71

Çizelge 7.19 $B_{Na_2SO_4}=0,2$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

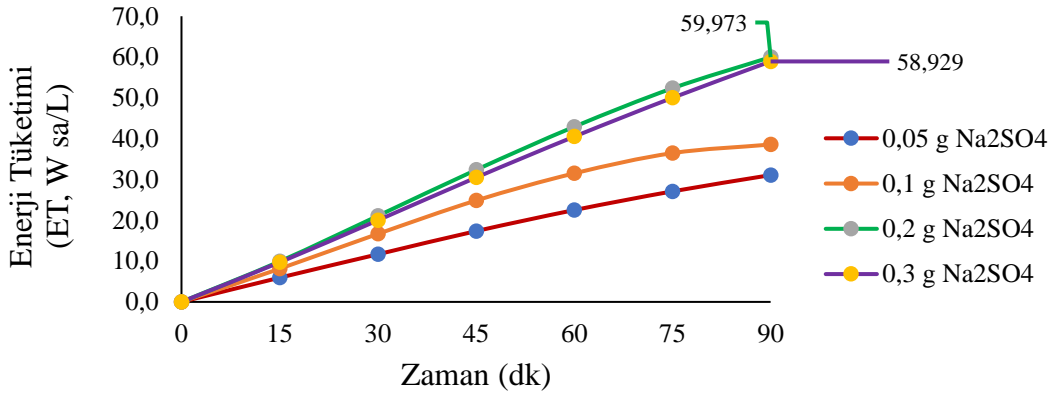
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,12	7,500	39,283	21,435	5,250	22,537	8,76
30	0,13	8,095	34,385	31,230	11,333	30,422	12,76
45	0,12	8,214	33,042	33,917	17,250	32,560	13,86
60	0,12	8,286	31,699	36,603	23,200	34,836	14,95
75	0,12	8,333	28,465	43,070	29,167	40,757	17,59
90	0,11	8,265	20,732	58,536	34,714	55,848	23,91

Çizelge 7.20 $B_{Na_2SO_4}=0,3$ g deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

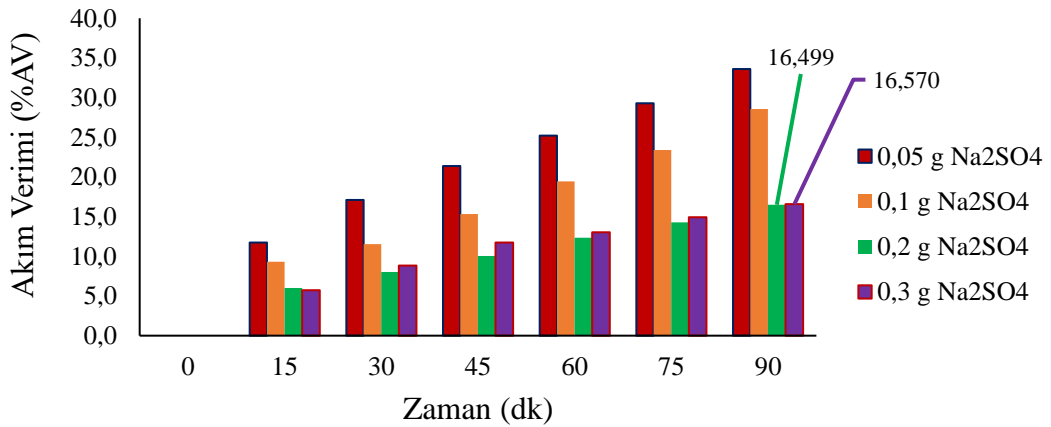
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,05	3,571	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,12	6,071	42,224	15,553	4,250	20,201	6,35
30	0,13	7,143	32,316	35,368	10,000	39,046	14,45
45	0,14	7,857	30,008	39,984	16,500	40,129	16,33
60	0,14	8,286	26,554	46,893	23,200	44,629	19,16
75	0,14	8,571	23,834	52,333	30,000	48,146	21,38
90	0,13	8,673	20,908	58,184	36,429	52,900	23,77



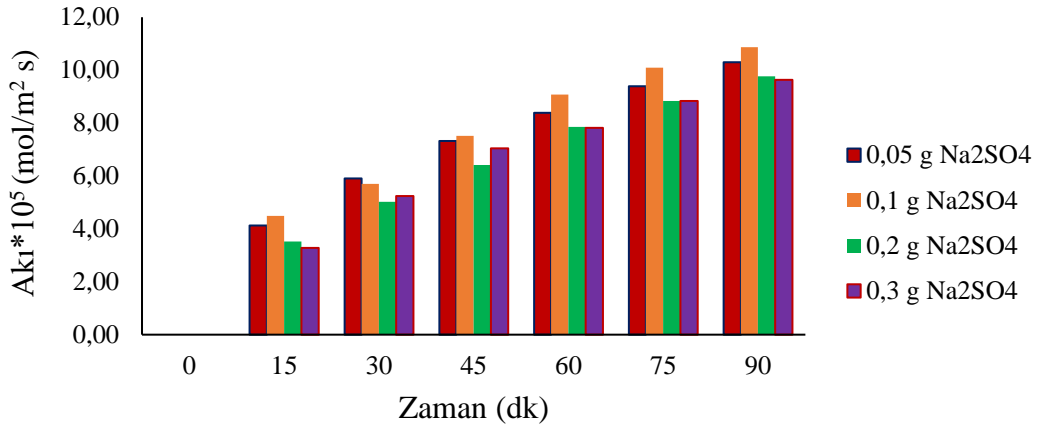
Şekil 7.11 50 mg/L Cr (VI) - B_{Na₂SO₄}'nın GV'ye etkisi.



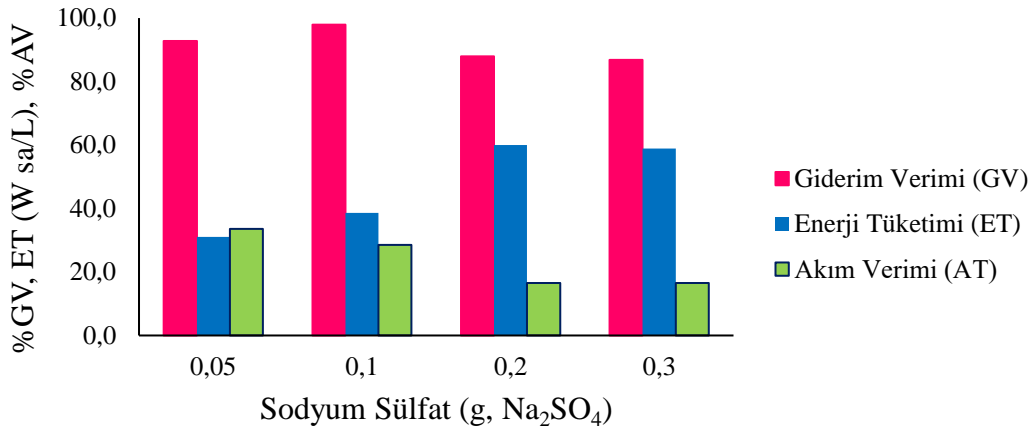
Şekil 7.12 50 mg/L Cr (VI) - B_{Na₂SO₄}'nın ET'ye etkisi.



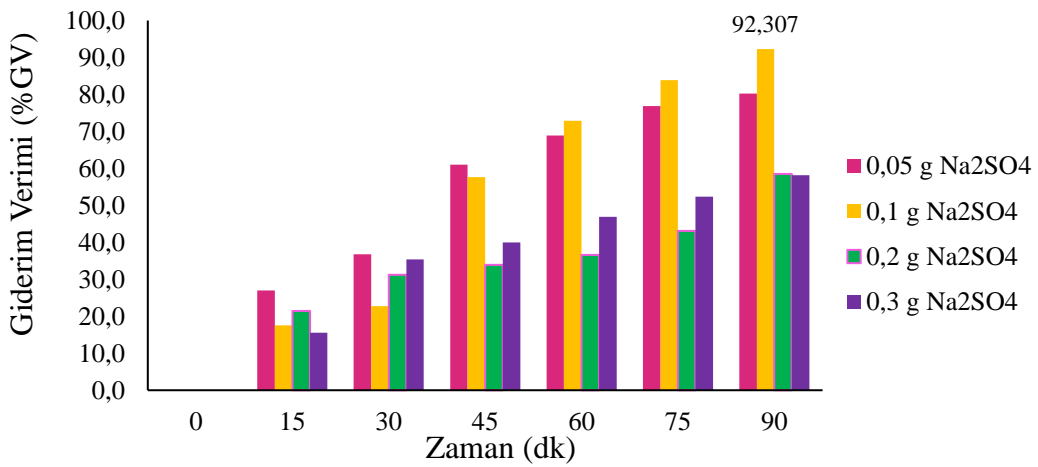
Şekil 7.13 50 mg/L Cr (VI) - B_{Na₂SO₄}'nın AV'ye etkisi.



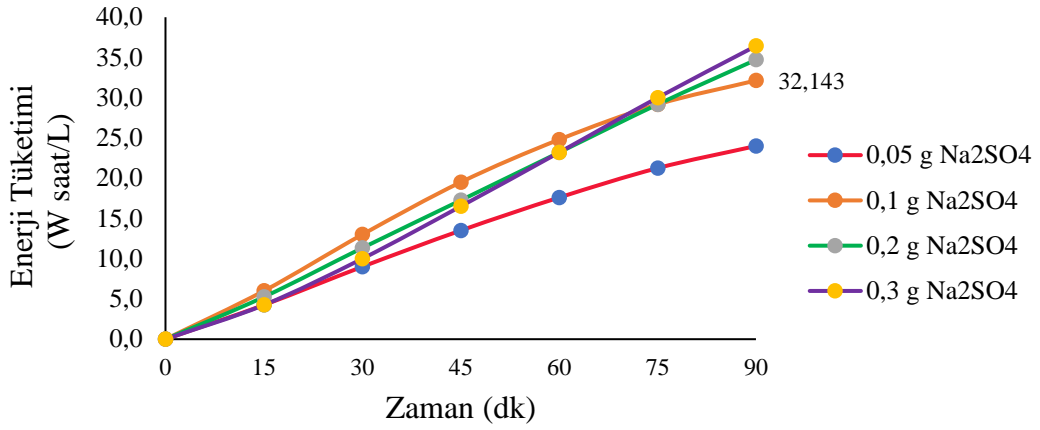
Şekil 7.14 50 mg/L Cr (VI) - B_{Na₂SO₄}'nın akıya etkisi.



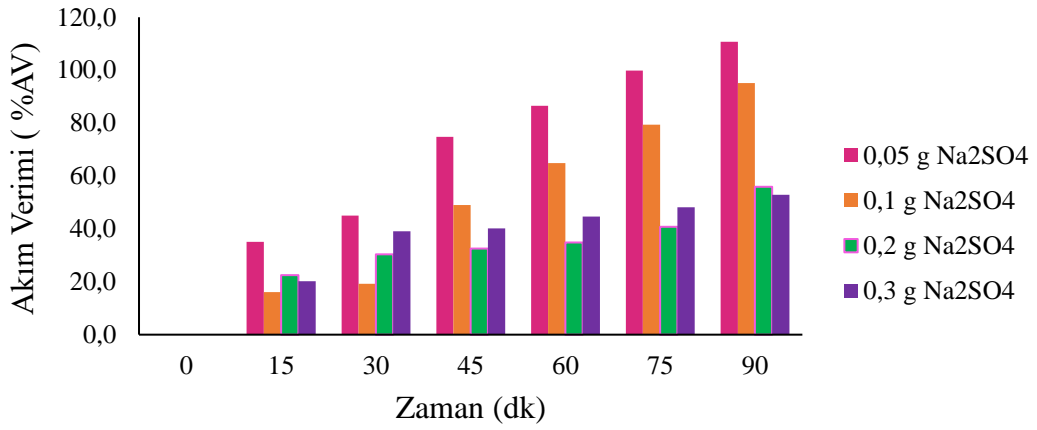
Şekil 7.15 50 mg/L Cr (VI) - B_{Na₂SO₄}'nın 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.



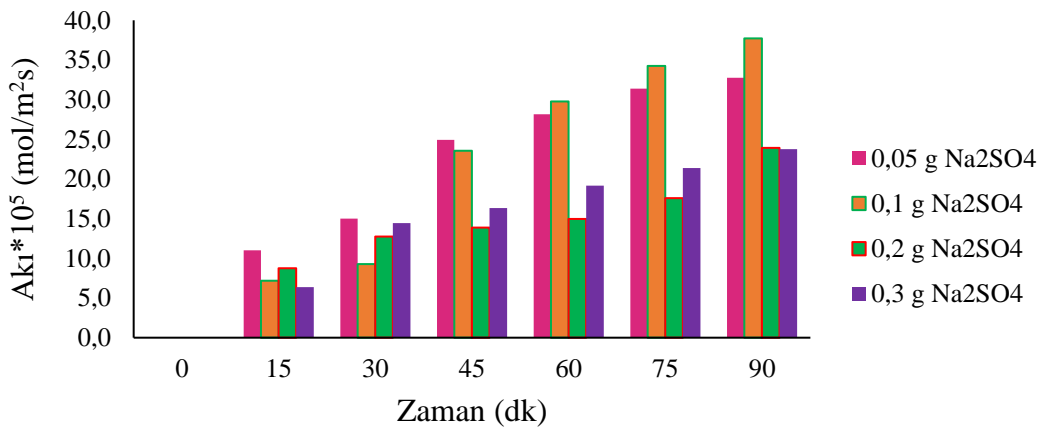
Şekil 7.16 50 mg/L Ni²⁺ - B_{Na₂SO₄}'nın GV'ye etkisi.



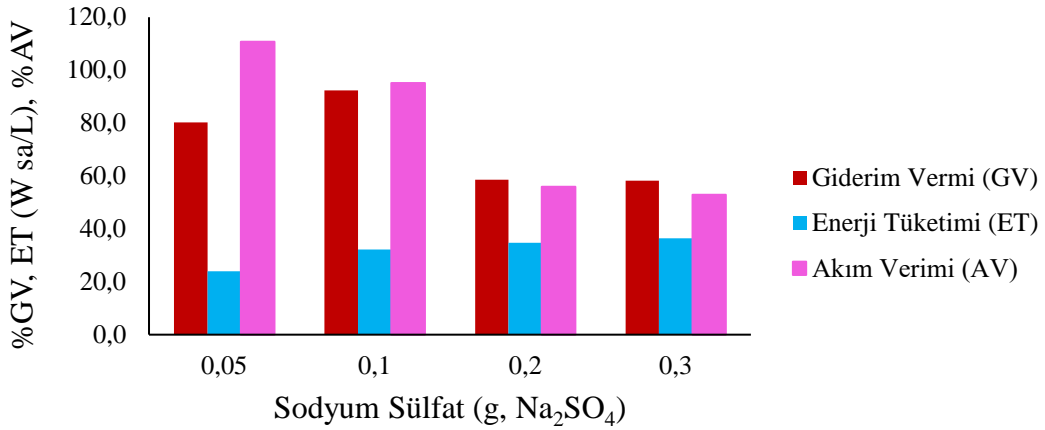
Şekil 7.17 50 mg/L Ni²⁺ - B_{Na₂SO₄}'nın ET'ye etkisi.



Şekil 7.18 50 mg/L Ni²⁺ - B_{Na₂SO₄}'nın AV'ye etkisi.



Şekil 7.19 50 mg/L Ni²⁺ - B_{Na₂SO₄}'nın akıya etkisi.



Şekil 7.20 50 mg/L Ni²⁺ - B_{Na₂SO₄}'nın 90. dakikada GV, ET ve AV'ye olan etkisi.

7.1.1.3. Besleme çözeltisi pH değişiminin etkisi

Deneilerin başlangıç aşamasında hem elektrolit çözeltileri için hem de besleme çözeltisi için pH=3 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra elektrolit çözeltilerinin pH değeri 3 olarak sabit tutulmuştur ve belirlenen voltaj ve sodyum sülfat miktarı değerinde besleme çözeltisi pH değeri değiştirilerek gerekli parametreler incelenmiştir. 50 mg/L krom (VI) çözeltisinin pH değeri 4,59 olarak ölçülmüştür. Krom (VI) iyonu besleme çözeltisi pH değişimine ait sonuçlar Çizelge 7.21, 7.22, 7.23 ve 7.24'te verilmiştir. Zamana bağlı olarak pH değişiminin Şekil 7.21'de giderim verimine etkisi, Şekil 7.22'de enerji tüketimine etkisi, Şekil 7.23'te akım verimine etkisi ve Şekil 7.24'te akıya olan etkisi verilmiştir. Şekil 7.25'te de pH değişiminin giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile olan ilişkisi verilmiştir. 50 mg/L nikel (Ni²⁺) çözeltisinin pH değeri 5,67 olarak ölçülmüştür. Nikel (Ni²⁺) iyonu besleme çözeltisi pH değişimine ait sonuçlar Çizelge 7.25, 7.26, 7.27 ve 7.28'de verilmiştir. Zamana bağlı olarak pH değişiminin Şekil 7.26'da giderim verimine etkisi, Şekil 7.27'de enerji tüketimine etkisi, Şekil 7.28'de akım verimine ve Şekil 7.29'da akıya olan etkisi verilmiştir. Şekil 7.30'da da pH değişiminin giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile olan ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 7.21 pH=2 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,10	7,143	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,12	7,857	31,550	36,900	6,875	10,065	4,10
30	0,12	8,095	29,552	40,896	14,167	10,827	4,54
45	0,12	8,214	25,930	48,140	21,563	12,560	5,34
60	0,11	8,143	19,954	60,092	28,500	15,816	6,67
75	0,11	8,095	16,544	66,912	35,417	17,714	7,43
90	0,10	7,959	14,770	70,460	41,786	18,972	7,82

Çizelge 7.22 pH=3 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,11	7,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	9,286	29,777	40,446	8,125	9,335	4,49
30	0,14	9,524	24,338	51,324	16,667	11,549	5,70
45	0,13	9,464	16,150	67,700	24,844	15,330	7,51
60	0,10	9,000	9,137	81,725	31,500	19,461	9,07
75	0,07	8,333	4,510	90,980	36,458	23,398	10,10
90	0,02	7,347	1,050	97,900	38,571	28,558	10,87

Çizelge 7.23 pH=3,75 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,12	8,571	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,11	8,214	32,587	34,826	7,188	9,086	3,87
30	0,10	7,857	26,954	46,092	13,750	12,572	5,12
45	0,10	7,679	23,994	52,012	20,156	14,517	5,77
60	0,09	7,429	20,347	59,306	26,000	17,110	6,58
75	0,09	7,262	13,028	73,944	31,771	21,822	8,21
90	0,08	7,041	11,404	77,192	36,964	23,496	8,57

Çizelge 7.24 pH=4,59 için deney sonuçları (25 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,11	7,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,10	7,500	32,125	37,750	6,563	10,216	3,97
30	0,09	7,143	26,380	47,240	12,500	14,174	5,24
45	0,09	6,964	25,099	49,802	18,281	15,326	5,53
60	0,08	6,714	19,154	61,692	23,500	19,691	6,85
75	0,08	6,548	13,859	72,282	28,646	23,659	8,02
90	0,07	6,327	9,731	80,539	33,214	27,283	8,94

Çizelge 7.25 pH=2 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,20	14,286	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,23	15,357	31,594	36,812	10,750	18,903	15,04
30	0,23	15,714	29,929	40,142	22,000	20,144	16,40
45	0,23	15,893	27,812	44,377	33,375	22,019	18,13
60	0,23	16,000	22,086	55,829	44,800	27,516	22,81
75	0,22	15,952	18,183	63,634	55,833	31,456	25,99
90	0,22	15,918	14,414	71,173	66,857	35,258	29,07

Çizelge 7.26 pH=3 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

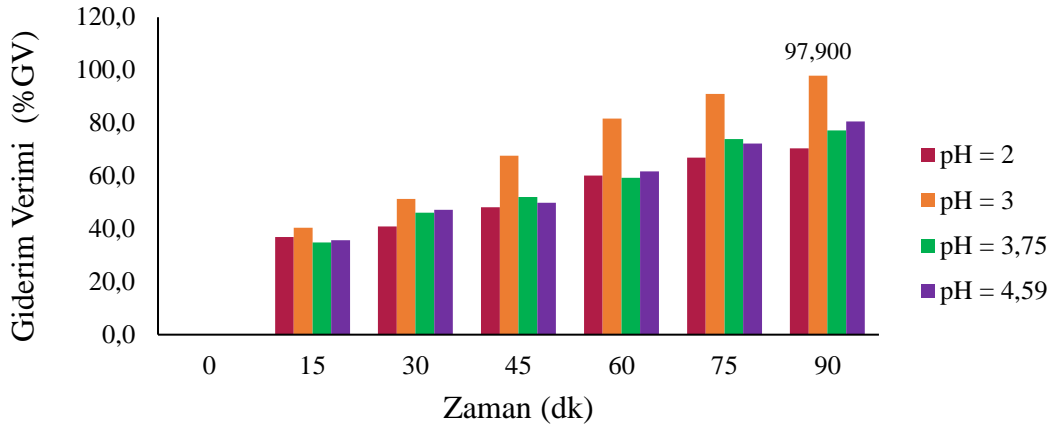
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	8,571	41,233	17,534	6,000	16,131	7,16
30	0,15	9,286	38,644	22,712	13,000	19,288	9,28
45	0,13	9,286	21,177	57,646	19,500	48,955	23,55
60	0,10	8,857	13,579	72,843	24,800	64,854	29,76
75	0,08	8,333	8,061	83,878	29,167	79,373	34,26
90	0,05	7,653	3,847	92,307	32,143	95,113	37,71

Çizelge 7.27 pH=4 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

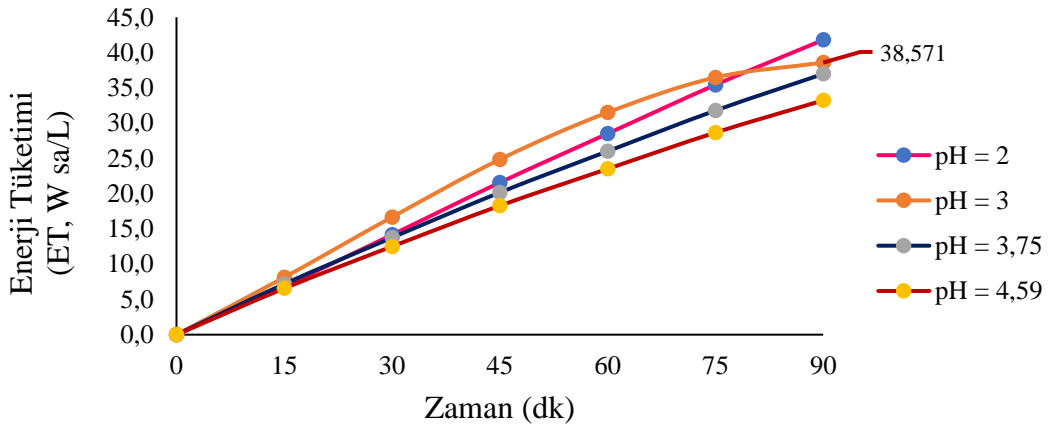
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,11	7,143	37,373	25,255	5,000	27,882	10,32
30	0,11	7,262	33,335	33,330	10,167	36,193	13,62
45	0,10	7,232	29,692	40,617	15,188	44,287	16,59
60	0,09	7,071	25,822	48,357	19,800	53,925	19,75
75	0,09	6,905	22,416	55,169	24,167	63,007	22,54
90	0,08	6,684	12,334	75,332	28,071	88,880	30,77

Çizelge 7.28 pH=5,67 için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

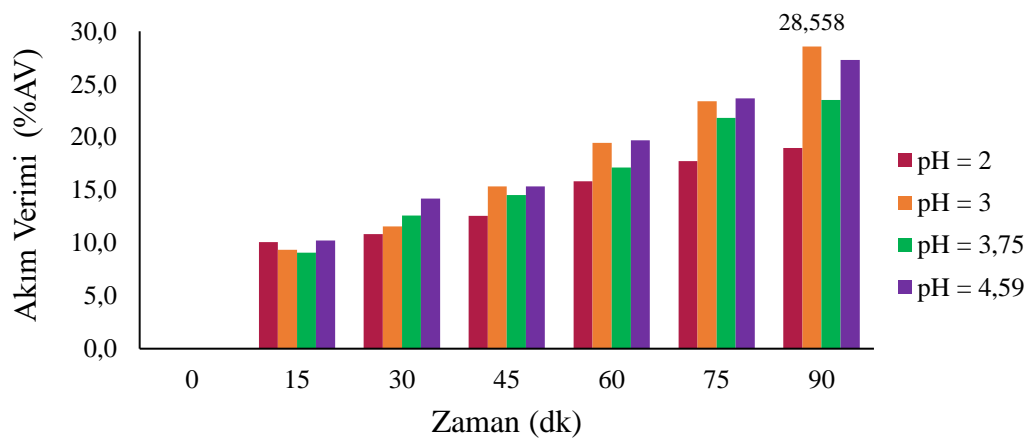
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,08	5,714	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,11	6,786	40,831	18,339	4,750	21,312	7,49
30	0,10	6,905	35,845	28,310	9,667	32,332	11,56
45	0,09	6,786	31,365	37,270	14,250	43,312	15,22
60	0,08	6,571	28,385	43,231	18,400	51,877	17,66
75	0,07	6,310	17,647	64,707	22,083	80,872	26,43
90	0,05	5,918	15,973	68,054	24,857	90,676	27,80



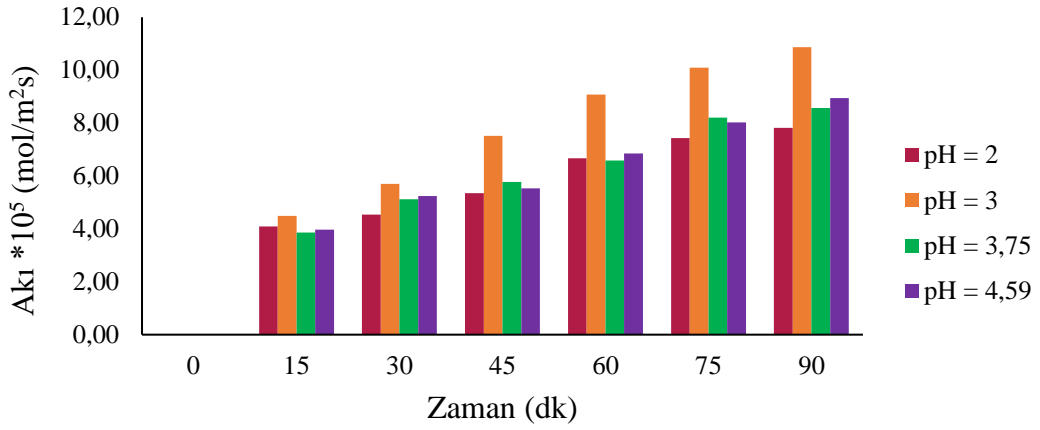
Şekil 7.21 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin GV'ye etkisi.



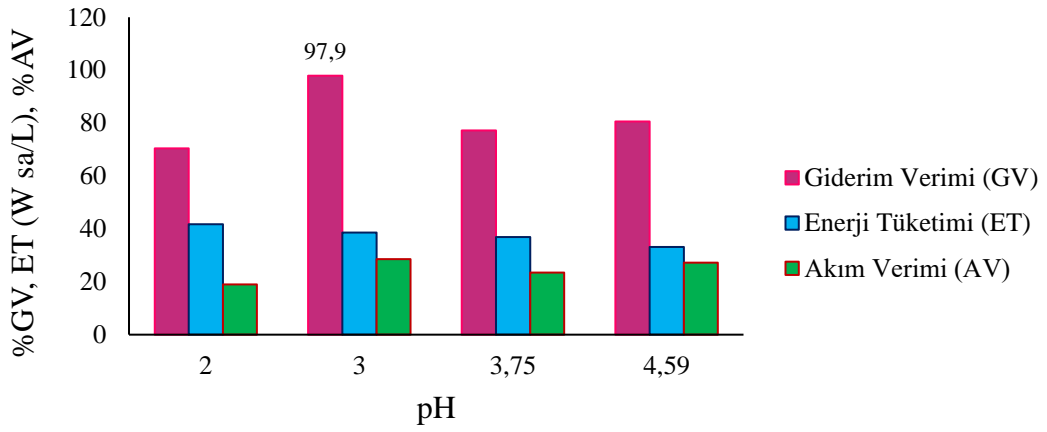
Şekil 7.22 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin ET'ye etkisi.



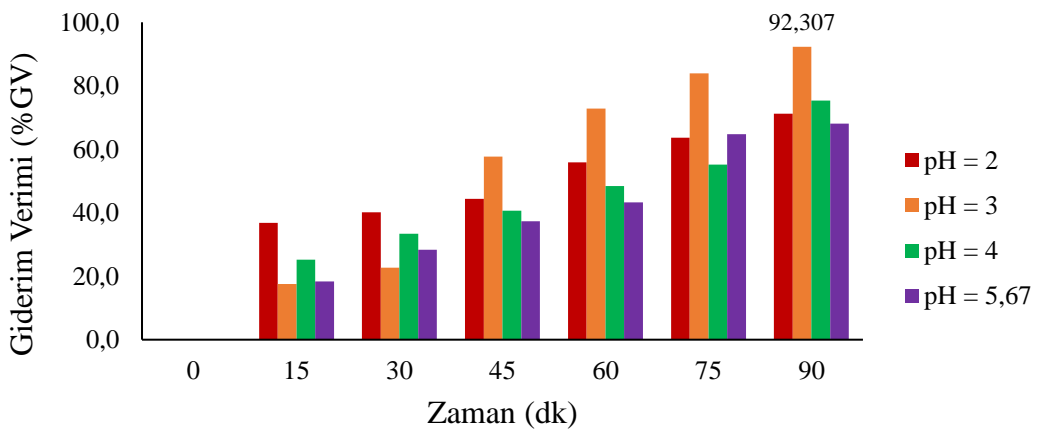
Şekil 7.23 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin AV'ye etkisi.



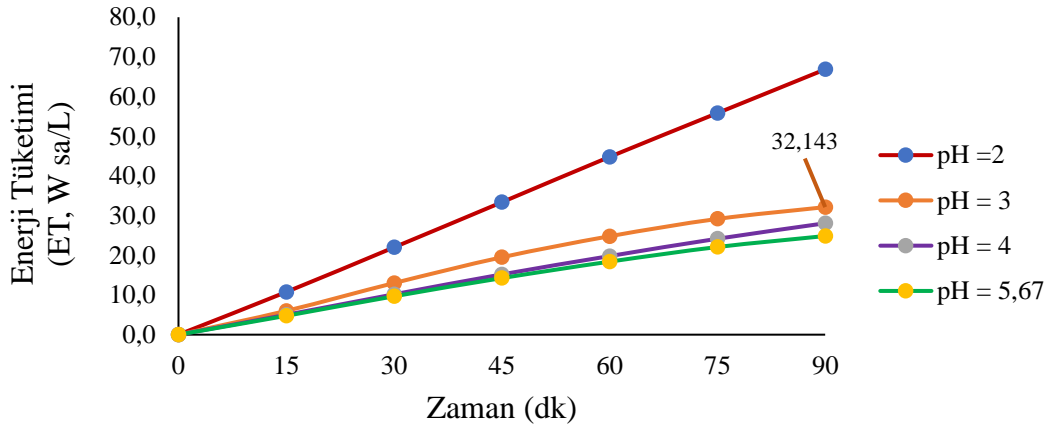
Şekil 7.24 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin akıya etkisi.



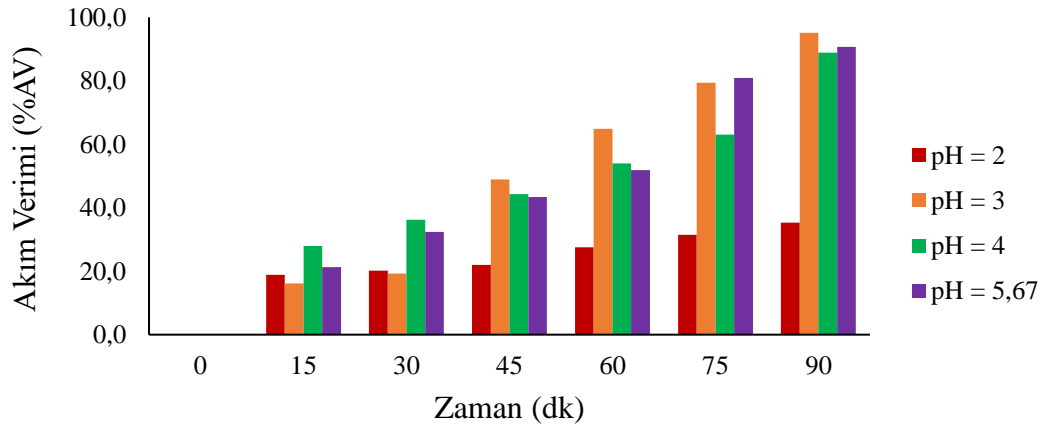
Şekil 7.25 50 mg/L Cr (VI) - pH değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.



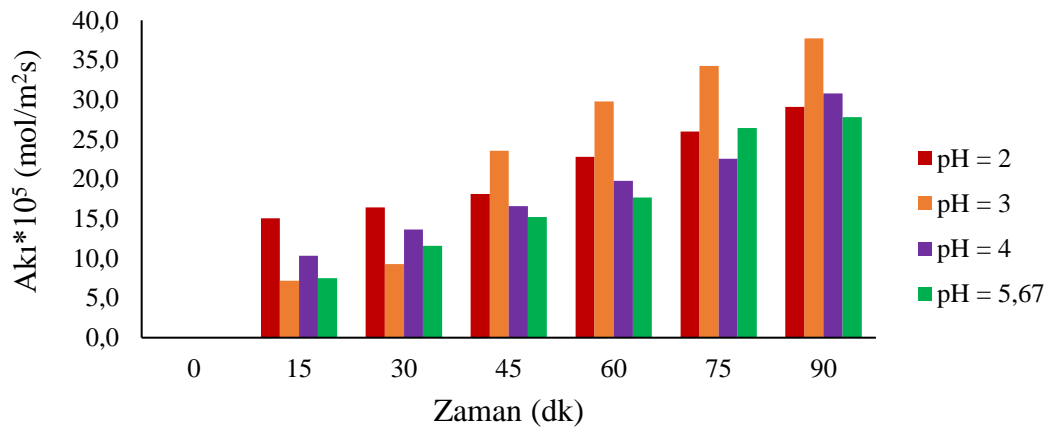
Şekil 7.26 50 mg/L Ni²⁺ - pH değişiminin GV'ye etkisi.



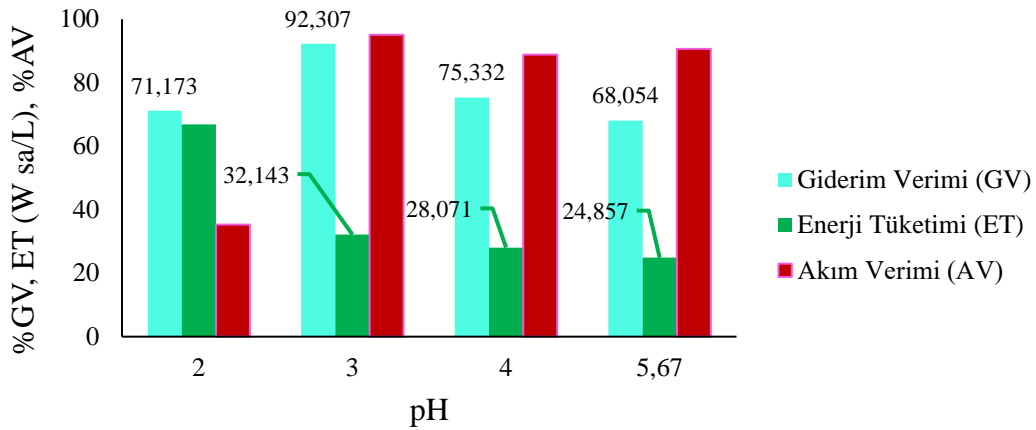
Şekil 7.27 50 mg/L Ni²⁺ - pH değişiminin ET'ye etkisi.



Şekil 7.28 50 mg/L Ni²⁺ - pH değişiminin AV'ye etkisi.



Şekil 7.29 50 mg/L Ni²⁺ - pH değişiminin akıya etkisi.



Şekil 7.30 50 mg/L Ni²⁺ - pH değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.

7.1.1.4. Besleme çözeltisinin hız değişiminin (debi) etkisi

Besleme çözeltisine bağlanan pompanın en düşük hızı 40,3 mL/dk debi (24 dev/dk)'dir. Değişimin etkisini görmek için $V_B=50,375$ mL/dk debide (30 dev/dk) çalıştırıldı. $V_E=33,58$ mL/dk debide (20 dev/dk) sabit tutuldu. Bu deney için 20 voltta çalışılmıştır. 50 mg/L krom (VI) iyonu besleme çözeltisi hız değişimine ait deney sonuçları Çizelge 7.29 ve 7.30'da verilmiştir. Hız değişiminin giderim verimine etkisi Şekil 7.31'de, enerji tüketimine etkisi Şekil 7.32'de, akım verimine etkisi Şekil 7.33'te, akıya etkisi Şekil 7.34'te verilmiştir. Şekil 7.35'te de besleme çözeltisi debi değişiminin giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile olan ilişkisi verilmiştir.

50 mg/L nikel (Ni²⁺) iyonu besleme çözeltisi hız değişimine ait deney sonuçları Çizelge 7.31 ve 7.32'de verilmiştir. Hız değişiminin giderim verimine etkisi Şekil 7.36'da, enerji tüketimine etkisi Şekil 7.37'de, akım verimine etkisi Şekil 7.38'de, akıya etkisi Şekil 7.39'da verilmiştir. Şekil 7.40'ta da besleme çözeltisi debi değişiminin giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile olan ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 7.29 $V_B=40,3$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,12	7,500	43,514	12,973	5,250	3,707	1,44
30	0,12	7,857	34,392	31,216	11,000	8,515	3,46
45	0,11	7,857	28,510	42,981	16,500	11,724	4,77
60	0,10	7,714	19,671	60,659	21,600	16,582	6,73
75	0,09	7,500	13,821	72,358	26,250	20,676	8,03
90	0,07	7,143	5,585	88,830	30,000	26,652	9,86

Çizelge 7.30 $V_B=50,375$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Cr (VI), pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk)

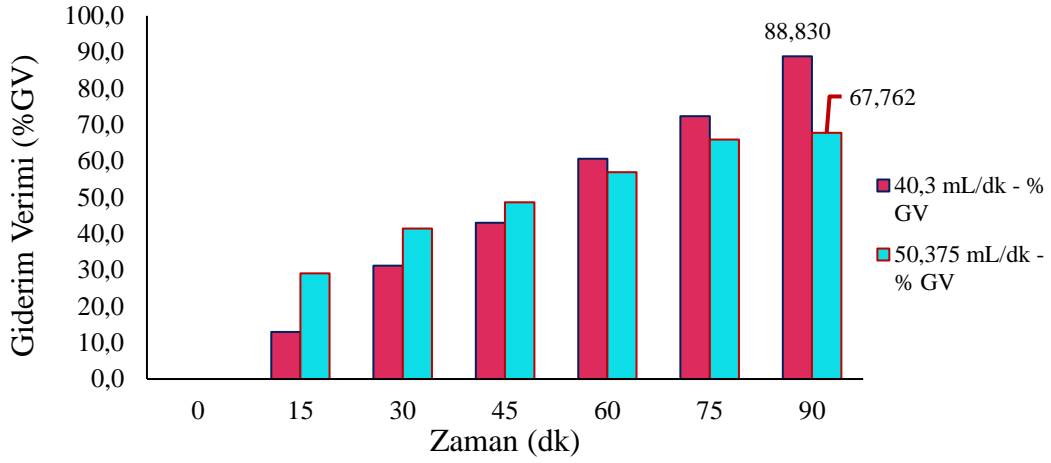
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,04	2,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,05	3,214	35,460	29,080	2,250	19,389	3,23
30	0,05	3,333	29,277	41,446	4,667	26,647	4,60
45	0,04	3,214	25,668	48,664	6,750	32,447	5,40
60	0,04	3,143	21,546	56,908	8,800	38,806	6,32
75	0,03	2,976	17,025	65,950	10,417	47,490	7,32
90	0,03	2,857	16,119	67,762	12,000	50,828	7,52

Çizelge 7.31 $V_B=40,3$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk)

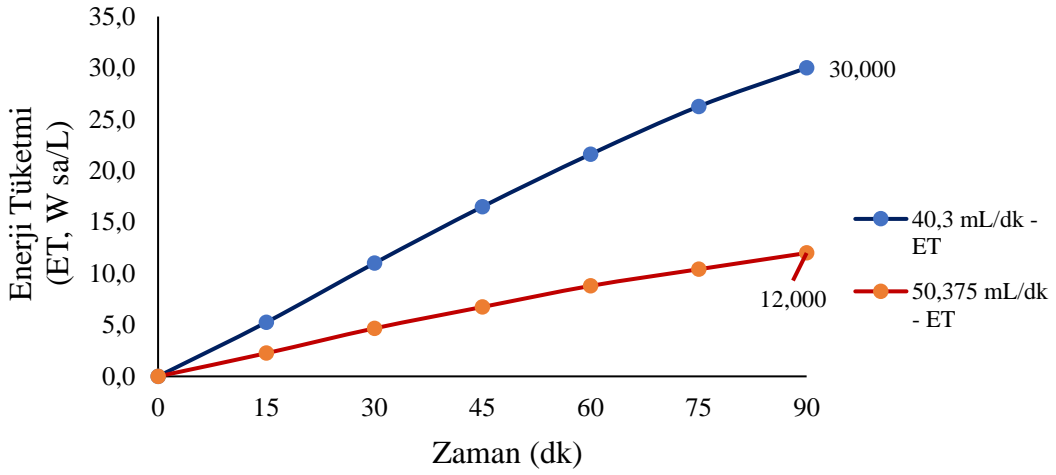
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	8,571	41,233	17,534	6,000	16,131	7,16
30	0,15	9,286	38,644	22,712	13,000	19,288	9,28
45	0,13	9,286	21,177	57,646	19,500	48,955	23,55
60	0,10	8,857	13,579	72,843	24,800	64,854	29,76
75	0,08	8,333	8,061	83,878	29,167	79,373	34,26
90	0,05	7,653	3,847	92,307	32,143	95,113	37,71

Çizelge 7.32 $V_B=50,375$ mL/dk debi için deney sonuçları (20 volt, $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $V_E=33,58$ mL/dk)

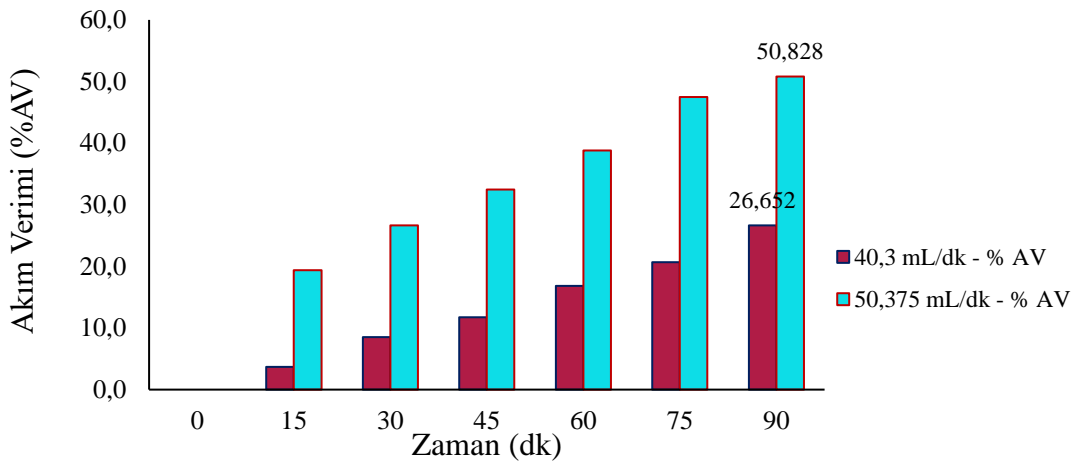
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,07	5,000	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,14	7,500	43,411	13,178	5,250	13,856	5,38
30	0,13	8,095	38,797	22,406	11,333	21,826	9,15
45	0,13	8,393	30,272	39,456	17,625	37,072	16,12
60	0,12	8,429	17,816	64,368	23,600	60,222	26,29
75	0,10	8,214	9,272	81,457	28,750	78,199	33,28
90	0,07	7,755	5,265	89,470	32,571	90,977	36,55



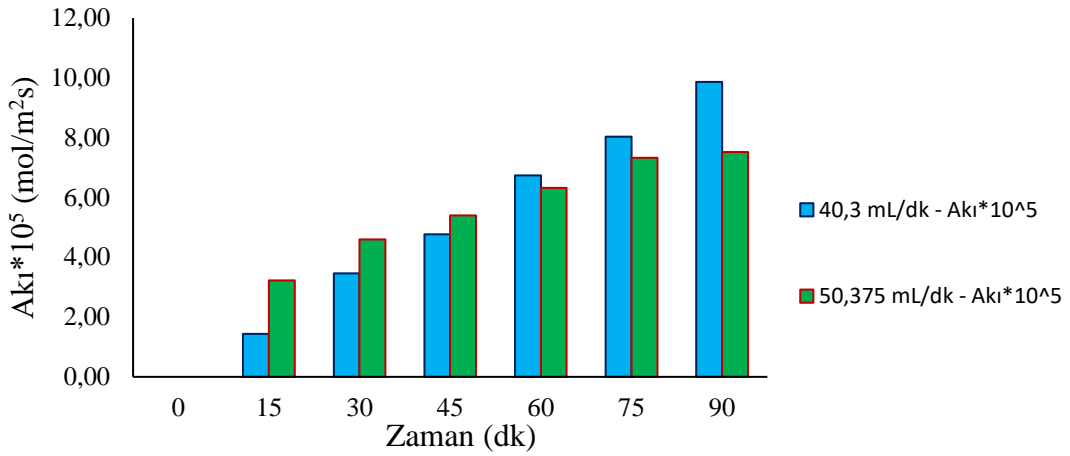
Şekil 7.31 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin GV'ye etkisi.



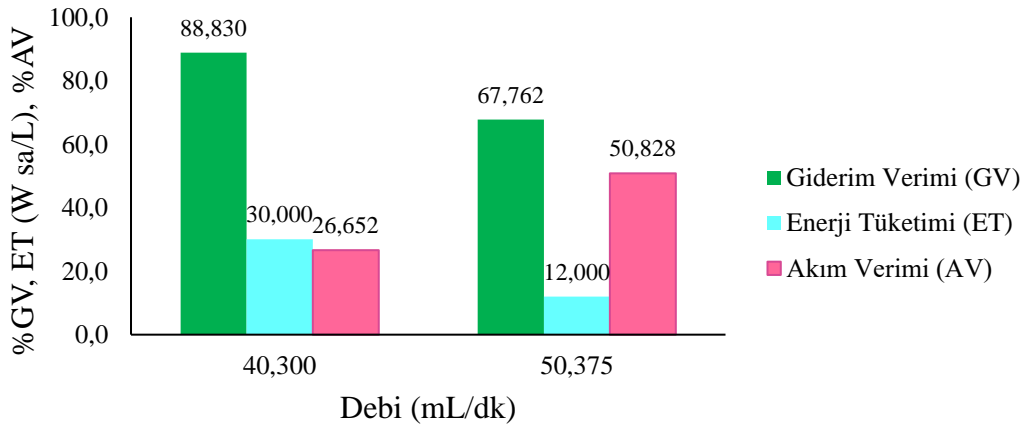
Şekil 7.32 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin ET'ye etkisi.



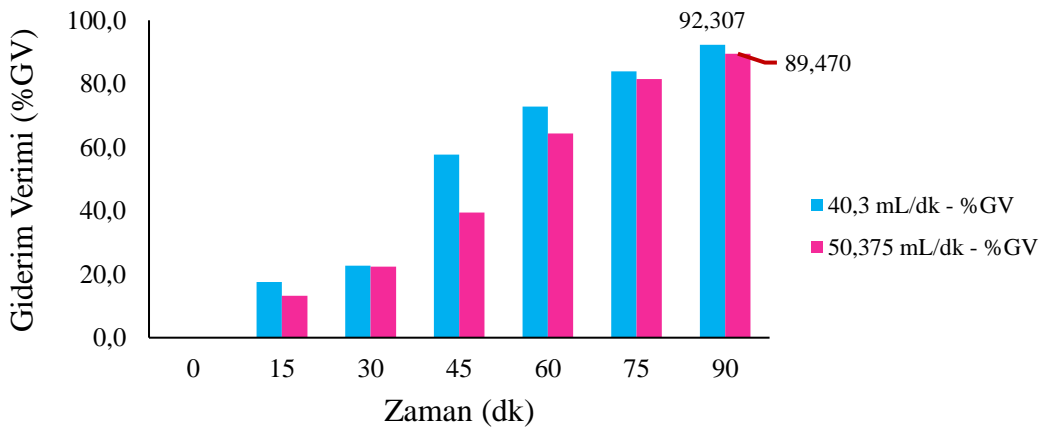
Şekil 7.33 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin AV'ye etkisi.



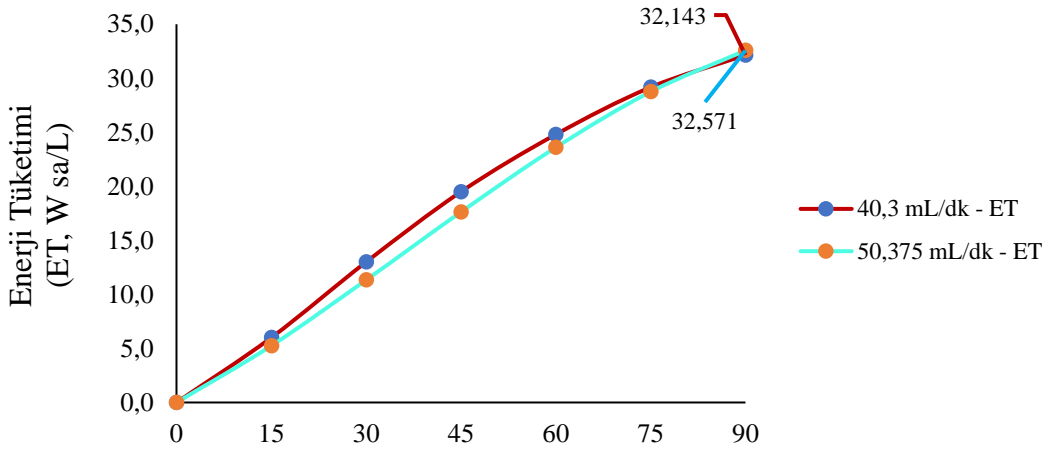
Şekil 7.34 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin akıya etkisi.



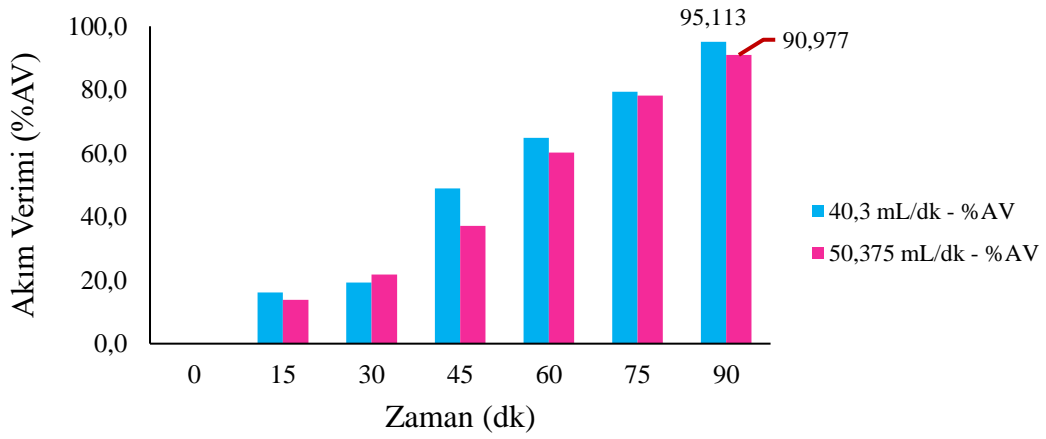
Şekil 7.35 50 mg/L Cr (VI) - Debi değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.



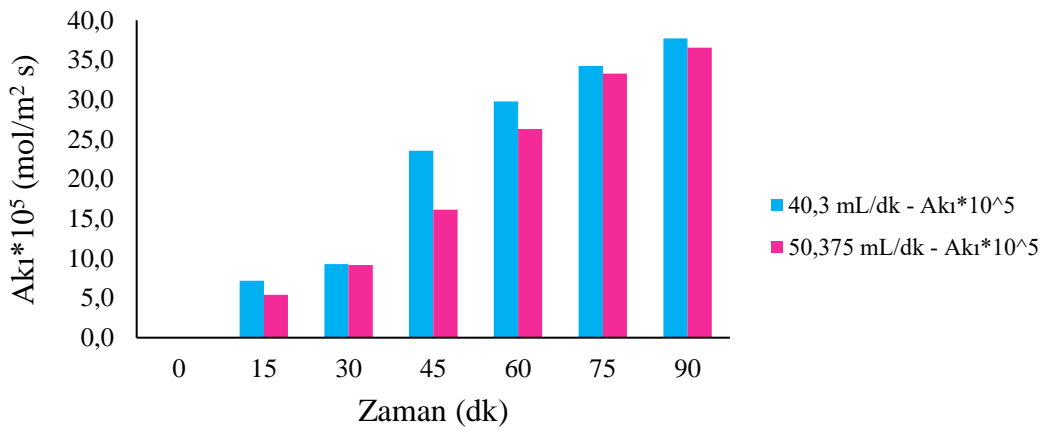
Şekil 7.36 50 mg/L Ni²⁺ - Debi değişiminin GV'ye etkisi.



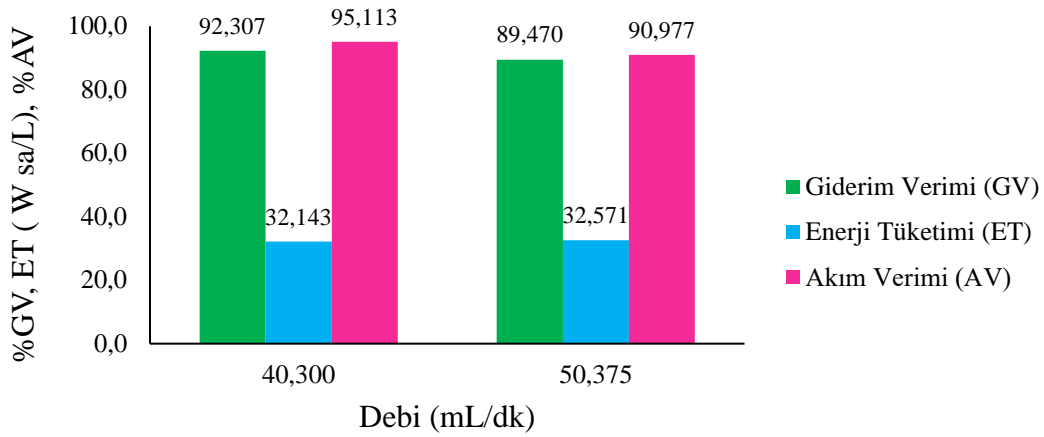
Şekil 7.37 50 mg/L Ni²⁺ - Debi değişiminin ET'ye etkisi.



Şekil 7.38 50 mg/L Ni²⁺ - Debi değişiminin AV'ye etkisi.



Şekil 7.39 50 mg/L Ni²⁺ - Debi değişiminin akıya etkisi.



Şekil 7.40 50 mg/L Ni²⁺ - Debi değişiminin GV, ET ve AV'ye olan etkisi.

7.1.1.5. Besleme çözeltisi derişim değişiminin etkisi

Besleme çözeltisi derişim değişiminin etkisini incelemek için, 50, 100, 120 ve 150 mg/L derişim değerlerinde çalışılmıştır ve gerekli parametreler hesaplanmıştır. Bu deneyler belirlenen voltaj (krom için 25; nikel için 20), pH (3), sodyum sülfat ($E_{Na_2SO_4}=0,2$ g; $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g) ve hız (40,3 mL/dk debi (24 dev/dk)) değerlerinde yapılarak incelenmiştir. Krom (VI) besleme çözeltisi derişim değişiminin etkisine ait deney sonuçları Çizelge 7.33, 7.34, 7.35 ve 7.36'da verilmiştir. Şekil 7.41'de 50 mg/L Cr (VI) derişiminin giderim verimine, enerji tüketimine, akım verimine olan etkisi tek bir grafikte gösterilmiştir. 100 mg/L Cr (VI) derişiminin giderim verimine etkisi, enerji tüketimine etkisi ve akım verimine etkisi tek bir grafikte Şekil 7.42'de, akıya etkisi Şekil 7.43'te verilmiştir. 120 mg/L Cr (VI) derişiminin giderim verimine etkisi, enerji tüketimine etkisi ve akım verimine etkisi tek bir grafikte Şekil 7.44'te, akıya etkisi Şekil 7.45'te verilmiştir. 150 mg/L Cr (VI) derişiminin giderim verimine etkisi, enerji tüketimine etkisi ve akım verimine etkisi tek bir grafikte Şekil 7.46'da, akıya etkisi Şekil 7.47'de verilmiştir. Derişim değişiminin giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile olan ilişkisi Şekil 7.48'de verilmiştir. Nikel (Ni²⁺) besleme çözeltisi derişim değişiminin etkisine ait deney sonuçları Çizelge 7.37, 7.38, 7.39 ve 7.40'ta verilmiştir. Şekil 7.49'da 50 mg/L Ni²⁺ derişiminin giderim verimine, enerji tüketimine, akım verimine olan etkisi tek bir grafikte gösterilmiştir. 100 mg/L Ni²⁺ derişiminin giderim verimine etkisi, enerji tüketimine etkisi ve akım verimine etkisi tek bir grafikte Şekil 7.50'de, akıya etkisi Şekil 7.51'de verilmiştir. 120 mg/L Ni²⁺ derişiminin giderim verimine etkisi, enerji tüketimine etkisi ve akım verimine etkisi tek bir grafikte Şekil 7.52'de, akıya etkisi Şekil 7.53'te verilmiştir. 150 mg/L Ni²⁺ derişiminin giderim verimine etkisi, enerji

tüketimine etkisi ve akım verimine etkisi tek bir grafikte Şekil 7.54'te, akıya etkisi Şekil 7.55'te verilmiştir. Derişim değişiminin giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi ile olan ilişkisi Şekil 7.56'da verilmiştir.

Çizelge 7.33 $C_0=50$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,11	7,857	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	9,286	29,777	40,446	8,125	9,335	4,49
30	0,14	9,524	24,338	51,324	16,667	11,549	5,70
45	0,13	9,464	16,150	67,700	24,844	15,330	7,51
60	0,10	9,000	9,137	81,725	31,500	19,461	9,07
75	0,07	8,333	4,510	90,980	36,458	23,398	10,10
90	0,02	7,347	1,050	97,900	38,571	28,558	10,87

Çizelge 7.34 $C_0=100$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,12	8,571	100,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	9,643	73,666	26,334	8,438	11,705	5,85
30	0,15	10,000	55,047	44,953	17,500	19,268	9,98
45	0,14	10,000	48,347	51,653	26,250	22,140	11,47
60	0,12	9,714	37,080	62,920	34,000	27,762	13,97
75	0,10	9,286	16,274	83,726	40,625	38,648	18,59
90	0,09	8,878	12,281	87,719	46,607	42,352	19,47

Çizelge 7.35 $C_0=120$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,11	7,857	120,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	9,286	87,384	27,180	8,125	15,055	7,24
30	0,14	9,524	62,436	47,970	16,667	25,907	12,78
45	0,13	9,464	49,205	58,996	24,844	32,062	15,72
60	0,12	9,286	38,342	68,048	32,500	37,693	18,13
75	0,11	9,048	29,971	75,024	39,583	42,651	19,99
90	0,10	8,776	22,110	81,575	46,071	47,813	21,73

Çizelge 7.36 $C_0=150$ mg/L Cr (VI) deney sonuçları (25 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,12	8,571	150,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,13	8,929	102,807	31,462	7,813	22,655	10,48
30	0,14	9,286	83,216	44,523	16,250	30,827	14,83
45	0,13	9,286	68,967	54,022	24,375	37,405	17,99
60	0,13	9,286	62,301	58,466	32,500	40,482	19,47
75	0,12	9,167	52,775	64,817	40,104	45,462	21,58
90	0,11	8,980	40,596	72,936	47,143	52,222	24,29

Çizelge 7.37 $C_0=50$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,09	6,429	50,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	8,571	41,233	17,534	6,000	16,131	7,16
30	0,15	9,286	38,644	22,712	13,000	19,288	9,28
45	0,13	9,286	21,177	57,646	19,500	48,955	23,55
60	0,10	8,857	13,579	72,843	24,800	64,854	29,76
75	0,08	8,333	8,061	83,878	29,167	79,373	34,26
90	0,05	7,653	3,847	92,307	32,143	95,113	37,71

Çizelge 7.38 $C_0=100$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

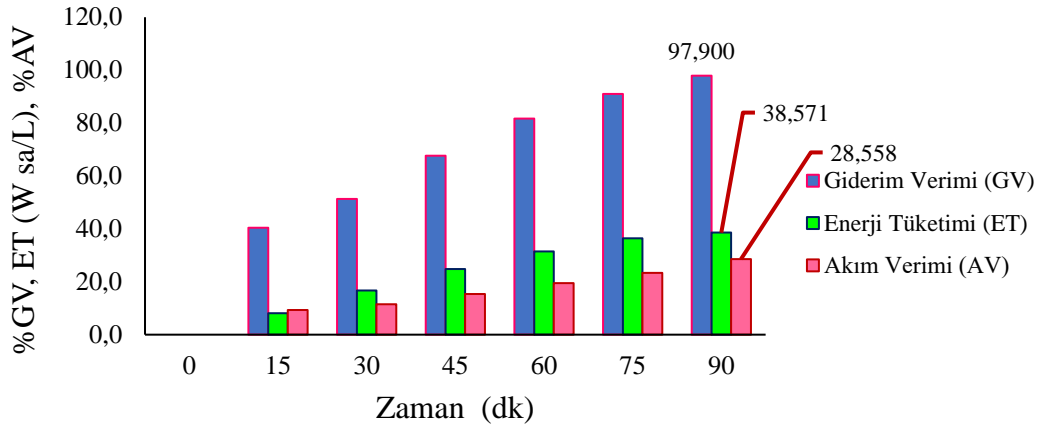
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,10	7,143	100,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,15	8,929	98,128	1,872	6,250	3,307	1,53
30	0,14	9,286	96,257	3,743	13,000	6,357	3,06
45	0,13	9,286	70,461	29,539	19,500	50,171	24,13
60	0,11	9,000	56,537	43,463	25,200	76,164	35,51
75	0,08	8,452	41,114	58,886	29,583	109,876	48,11
90	0,05	7,755	23,001	76,999	32,571	156,592	62,91

Çizelge 7.39 $C_0=120$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

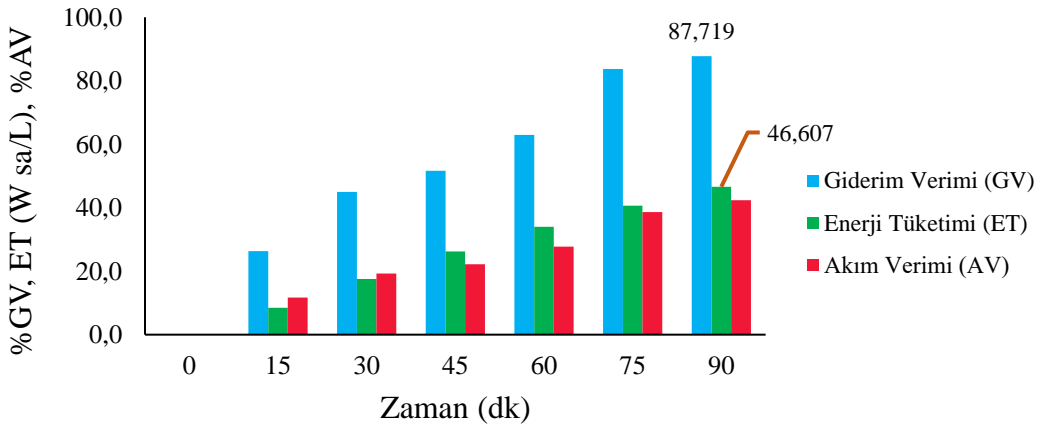
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,07	5,000	120,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,11	6,429	101,671	15,274	4,000	44,967	14,97
30	0,11	6,905	82,498	31,252	9,667	85,661	30,64
45	0,10	6,964	71,935	40,054	14,625	108,848	39,27
60	0,10	7,000	64,546	46,212	19,600	124,942	45,31
75	0,10	7,024	50,131	58,224	24,583	156,885	57,08
90	0,09	6,939	33,650	71,958	29,143	196,268	70,55

Çizelge 7.40 $C_0=150$ mg/L Ni^{2+} deney sonuçları (20 Volt, pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

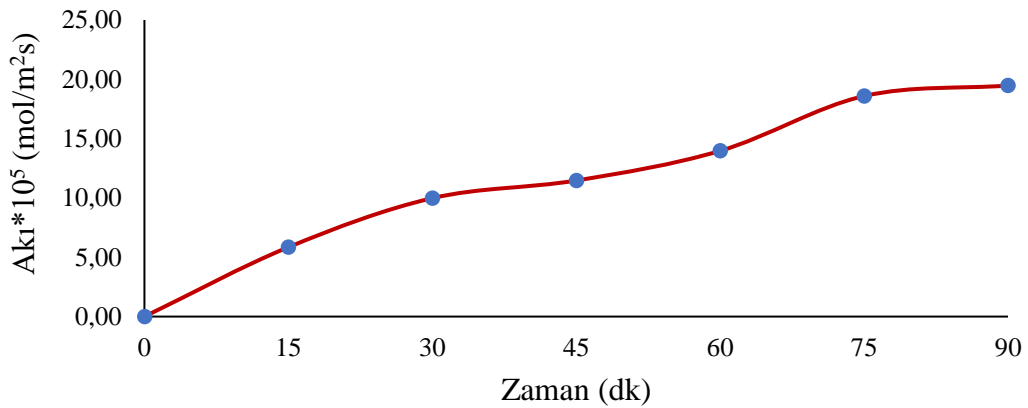
Zaman (dk)	Akım (A)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Enerji Tüketimi (W saat/L)	Akım Verimi (%)	Akı*10 ⁵ (mol/m ² s)
0	0,08	5,714	150,000	0,000	0,000	0,000	0,00
15	0,14	7,857	146,468	2,355	5,500	7,091	2,89
30	0,14	8,571	142,934	4,711	12,000	13,002	5,77
45	0,13	8,750	107,685	28,210	18,375	76,271	34,57
60	0,12	8,714	72,438	51,708	24,400	140,375	63,37
75	0,10	8,452	58,223	61,185	29,583	171,249	74,98
90	0,08	8,061	44,007	70,662	33,857	207,371	86,60



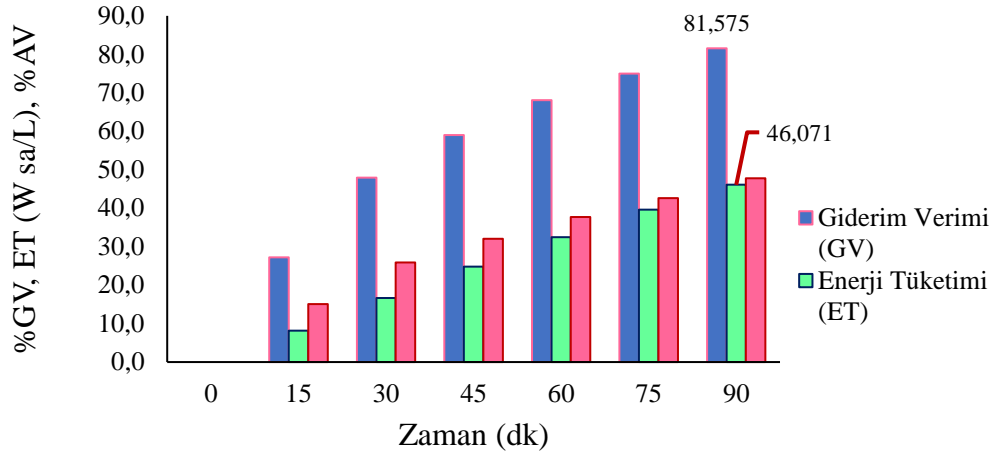
Şekil 7.41 50 mg/L Cr (VI) - GV, ET ve AV'ye etkisi.



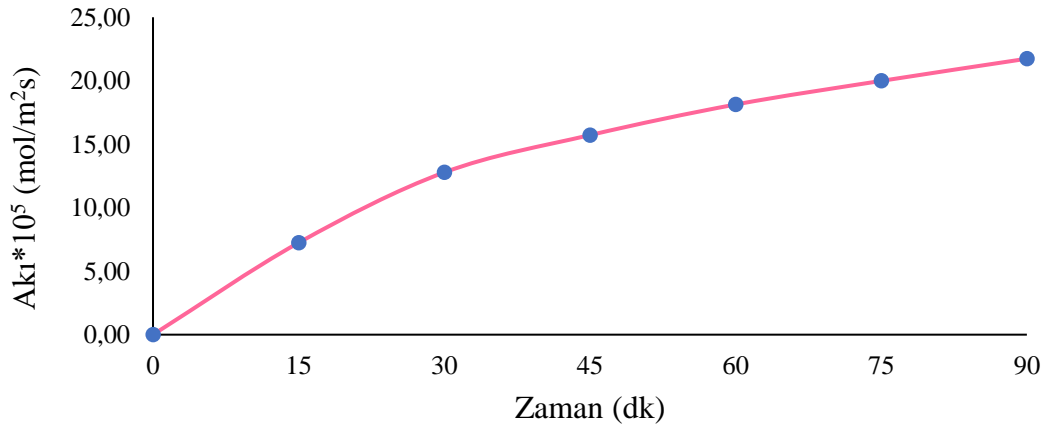
Şekil 7.42 100 mg/L Cr (VI) – GV, ET ve AV'ye etkisi.



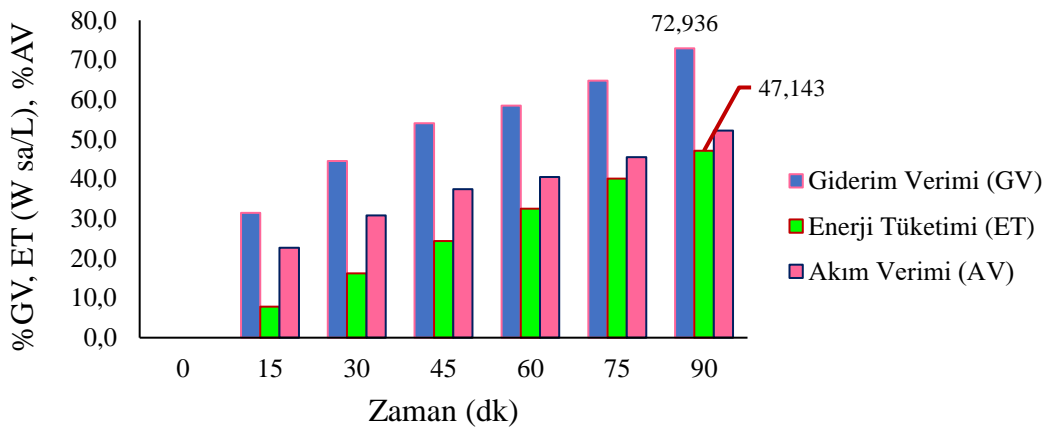
Şekil 7.43 100 mg/L Cr (VI) - Akıya etkisi.



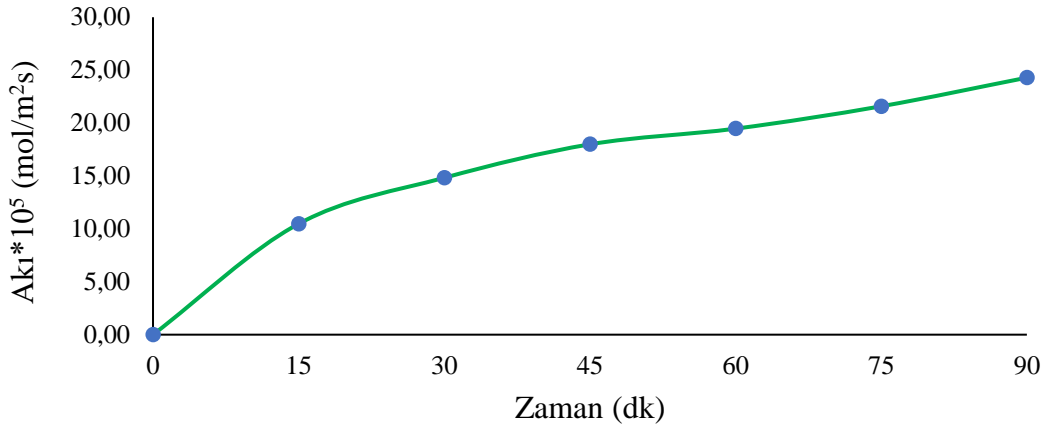
Şekil 7.44 120 mg/L Cr (VI) – GV, ET ve AV'ye etkisi.



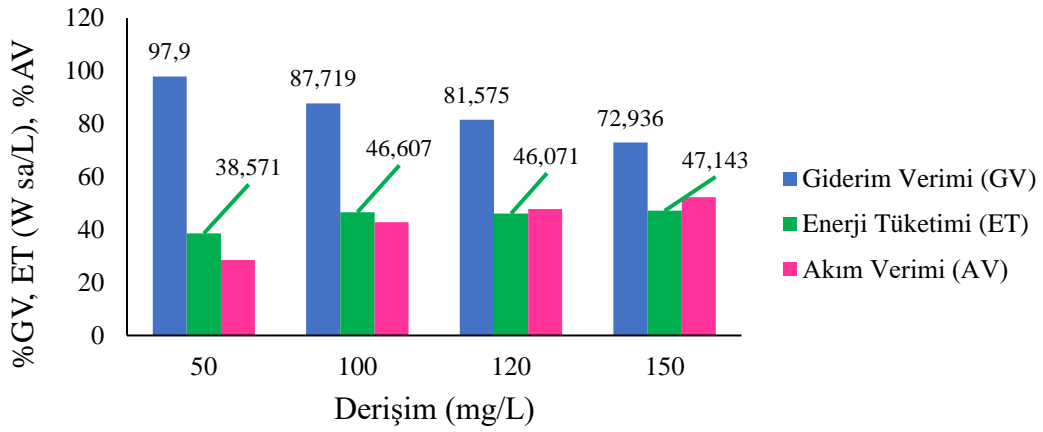
Şekil 7.45 120 Cr (VI) - Akıya etkisi.



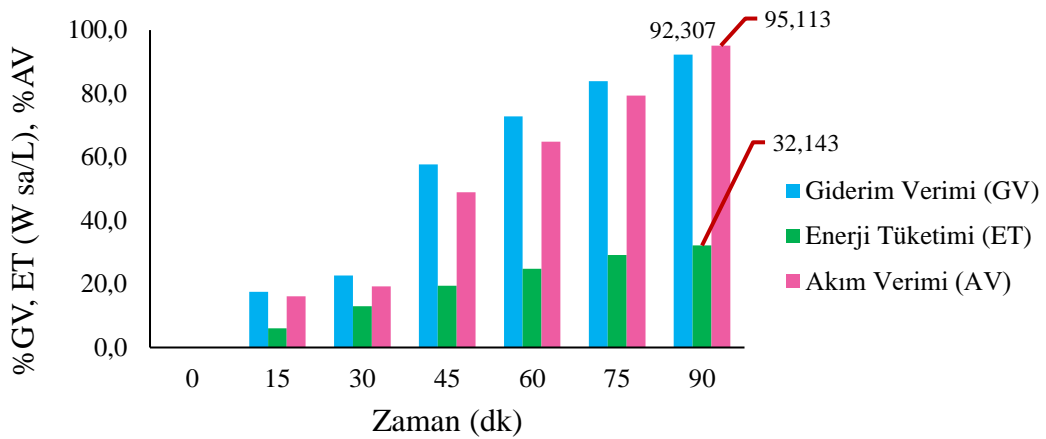
Şekil 7.46 150 mg/L Cr (VI) – GV, ET ve AV'ye etkisi.



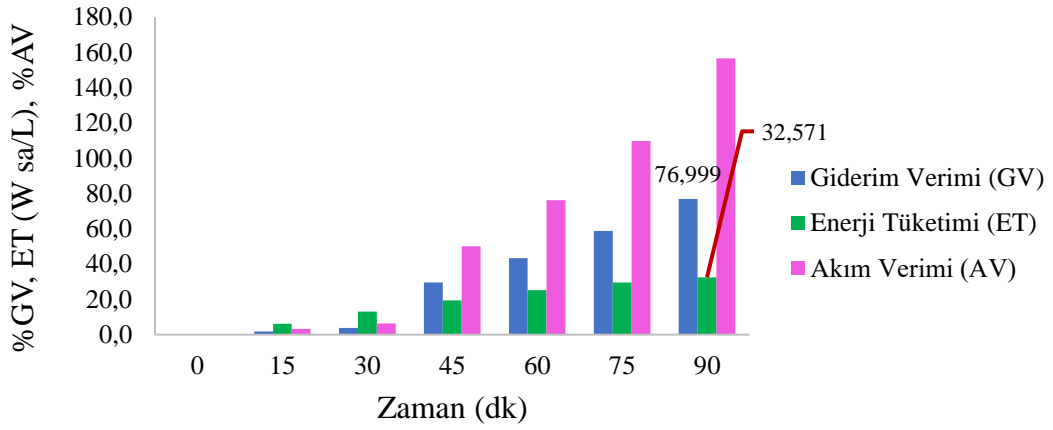
Şekil 7.47 150 Cr (VI) - Akıya etkisi.



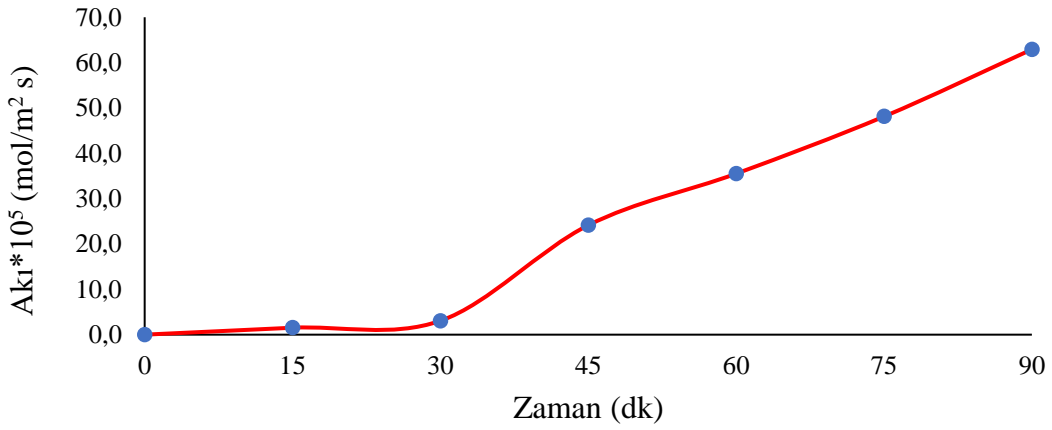
Şekil 7.48 Cr(VI) için Derişim değişiminin GV, ET ve AV ile ilişkisi.



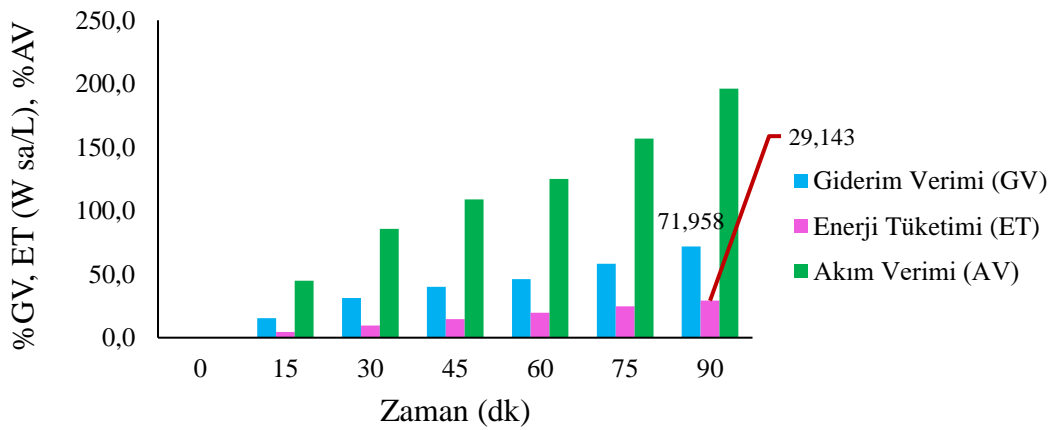
Şekil 7.49 50 mg/L Ni²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.



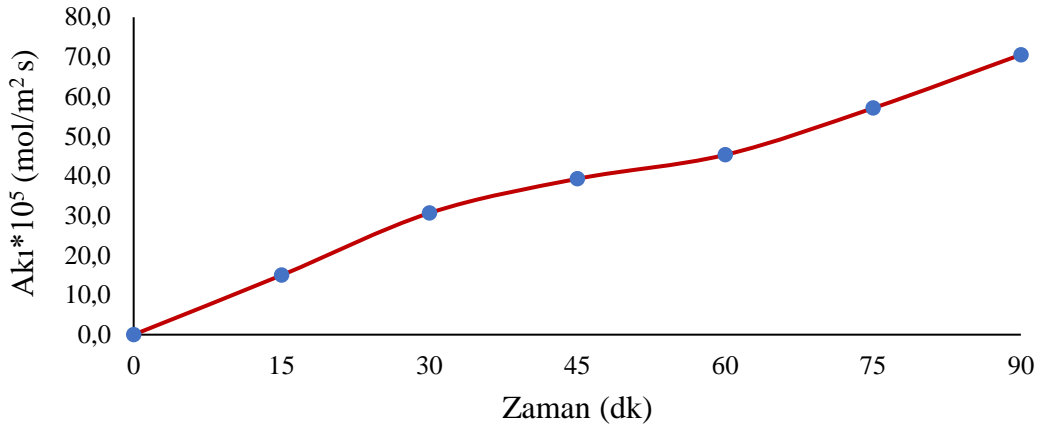
Şekil 7.50 100 mg/L Ni²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.



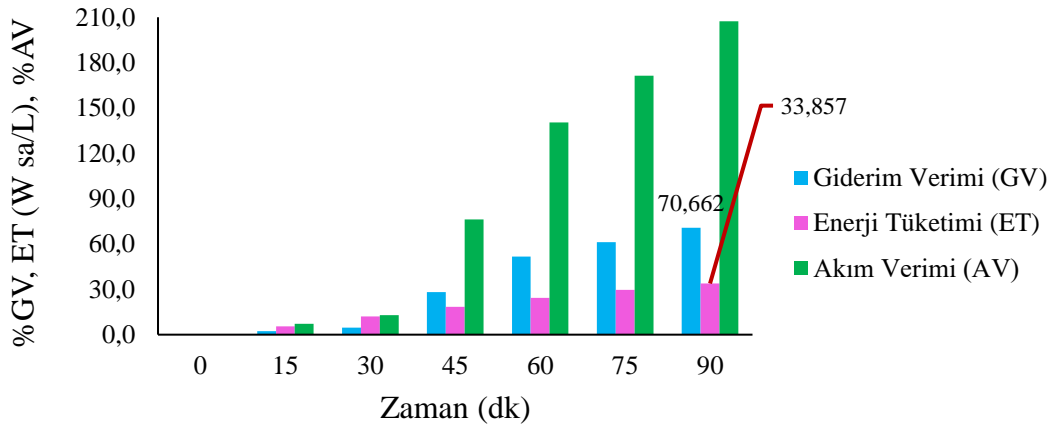
Şekil 7.51 100 mg/L Ni²⁺ - Akıya etkisi.



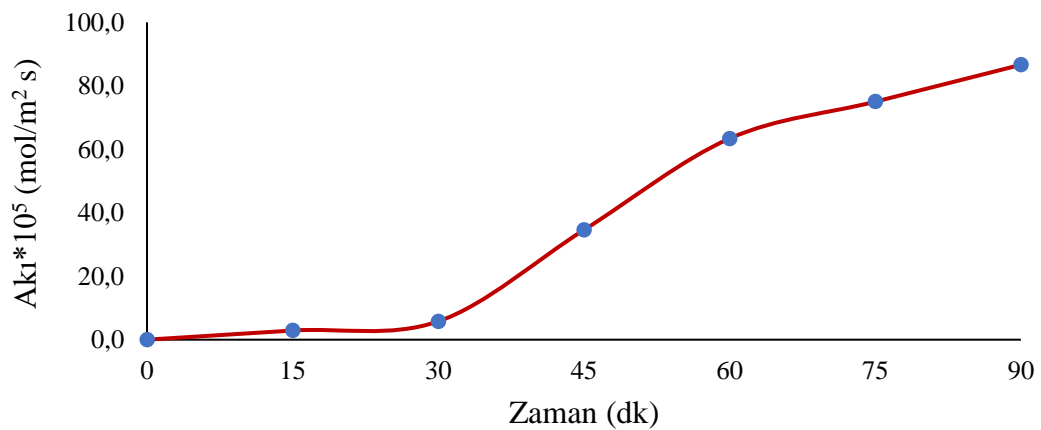
Şekil 7.52 120 mg/L Ni²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.



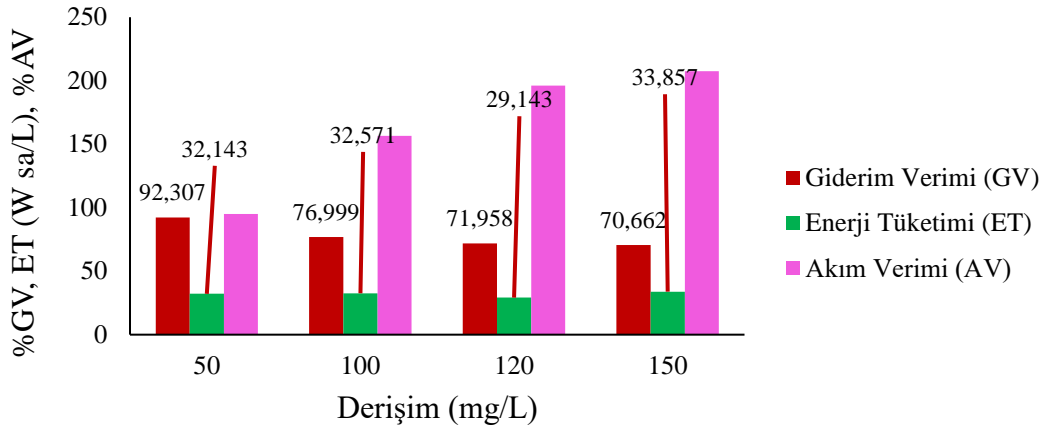
Şekil 7.53 120 mg/L Ni²⁺ - Akıya etkisi.



Şekil 7.54 150 mg/L Ni²⁺ - GV, ET ve AV'ye etkisi.



Şekil 7.55 150 mg/L Ni²⁺ - Akıya etkisi.



Şekil 7.56 Ni²⁺ için derişim değişiminin GV, ET ve AV ile ilişkisi.

7.1.1.6. Sınırlayıcı akım yoğunluğu

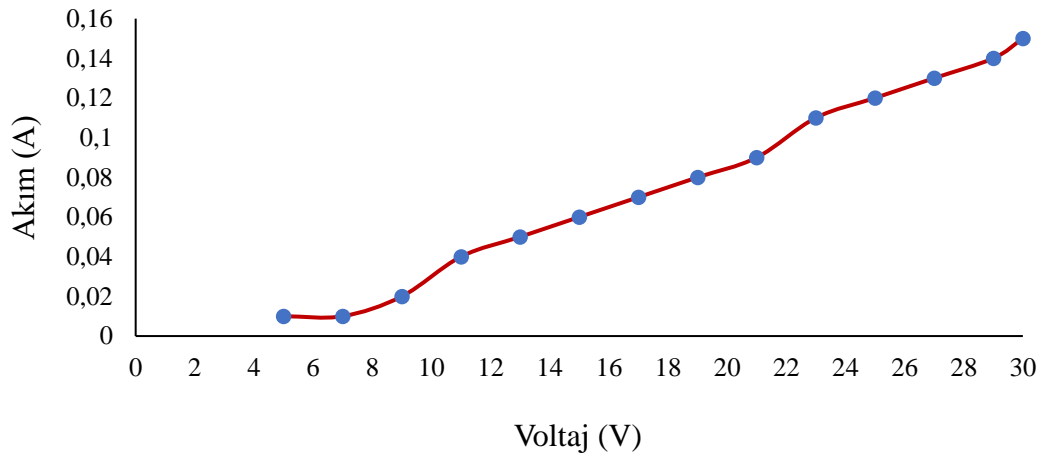
Sınırlayıcı akım yoğunluğunu bulmak veya sınırlayıcı akım yoğunluğunun altında mı üstünde mi çalışıldığını görmek için 5 dakikada bir 5 voltan başlayarak gerilim 2'şer 2'şer artırıldı ve o andaki akım değerleri kaydedildi. Sınırlayıcı akım yoğunluğuna 50 mg/L Cr (VI) derişimi ve 50 mg/L Ni²⁺ derişimi için belirlenen voltaj, pH (3), sodyum sülfat (E_{Na2SO4}=0,2 g; B_{Na2SO4}=0,1 g) ve hız (40,3 mL/dakika debi (24 dev/dk)) değerlerinde yapılarak bakılmıştır. Cr (VI) model çözeltisine ait veriler Çizelge 7.41'de, grafik ise Şekil 7.57'de; Ni²⁺ model çözeltisine ait veriler Çizelge 7.42'de, grafik ise Şekil 7.58'de verilmiştir.

Çizelge 7.41 Sınırlayıcı akım yoğunluğu deney sonuçları (C₀=50 mg/L Cr (VI), pH=3, E_{Na2SO4}=0,2 g, B_{Na2SO4}=0,1 g, V_E=33,58 mL/dk, V_B=40,3 mL/dk)

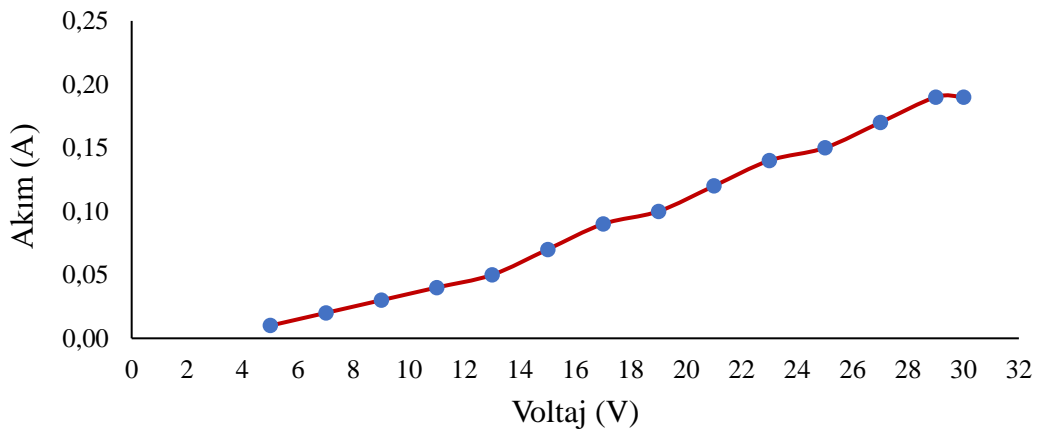
Gerilim (Volt)	5	7	9	11	13	15	17	19	21
Akım (Amper)	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
Gerilim (Volt)	23	25	27	29	30				
Akım (Amper)	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15				

Çizelge 7.42 Sınırlayıcı akım yoğunluğu deney sonuçları ($C_0=50$ mg/L Ni^{2+} , pH=3, $E_{Na_2SO_4}=0,2$ g, $B_{Na_2SO_4}=0,1$ g, $V_E=33,58$ mL/dk, $V_B=40,3$ mL/dk)

Gerilim (Volt)	5	7	9	11	13	15	17	19	21
Akım (Amper)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,09	0,10	0,12
Gerilim (Volt)	23	25	27	29	30				
Akım (Amper)	0,14	0,15	0,17	0,19	0,19				



Şekil 7.57 Sınırlayıcı akım yoğunluğu; akım-voltaj eğrisi, 50 mg/L Cr (VI) derişimi.



Şekil 7.58 Sınırlayıcı akım yoğunluğu; akım-voltaj eğrisi, 50 mg/L Ni^{2+} derişimi.

7.2. Tartışma

Bu çalışmada, ağır metal giderim yöntemlerinden biri olan iyon değiştirme membranlarının kullanıldığı elektrodializ ile model çözeltilerden Cr (VI) ve Nikel (Ni^{2+})'in uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Bu noktada giderim verimi çok önemlidir. Ağır metalleri uzaklaştırma sürecinde düşük enerji tüketimi, yüksek akım verimi, yüksek bir giderim yüzdesi, yüksek akı ve uygun bir zaman aralığı incelenmesi gereken parametrelerdir.

Elektrodializ ile yapılan bu deneyde model çözelti olarak krom (VI) iyonunu içeren potasyum dikromattan hazırlanan dikromat çözeltisi (Cr_2O_7)²⁻ ve Nikel (II) nitrat heksahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kimyasalından elde edilen Ni^{2+} kullanılmıştır.

Kullanılan model çözeltiler ile yapılan deneyde, uygulanan gerilimin, $B_{Na_2SO_4}$ değişiminin, besleme çözeltisi pH değeri değişiminin, V_B değişiminin ve besleme çözeltisi derişim miktarı değişiminin, krom (VI) ve Nikel (Ni^{2+})'nın giderim yüzdesine, enerji tüketimine, akım verimine ve akıya olan etkileri incelenmiştir. Elektrodializ yönteminin ağır metal gideriminde uygulanabilirliğini araştırmak hedeflenmiştir. Ayrıca sınırlayıcı akım yoğunluğunu görmek için gerekli veriler toplanmıştır

7.2.1. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun saptanması

Sınırlayıcı akım yoğunluğu elektrodializ sistemi prensibinin önemli parametrelerinden biridir. Çünkü akım miktarı ve elektriksel direnç ile ilgili bilgi sunar. Deneyin başlangıç aşamasında hali hazırda iyon miktarı fazla olduğu için, sisteme uygulanan voltaj ile akım miktarı artmaya başlar ve iyon göçü gerçekleşir. Artık iyon göçünün gerçekleşmediği durum ise sistemin sınır akım yoğunluğuna ulaştığı durumdur. Bu durumda gerilim ne kadar artarsa artsın artık bir iyon göçü olmaz ve akım sabit duruma gelir. Bu deneyde de sınırlayıcı akım yoğunluğunu saptamak için Cr (VI) ve Ni^{2+} model çözeltilerine 5 voltan başlanarak 5 dakikada bir ikişer ikişer artırılarak 30 volta kadar bakılmıştır ve her voltajda akım değerleri kaydedilmiştir. 30 volta kadar yapılan bu deneyde küçük dalgalanmalar olsa bile sınırlayıcı akım değerine ulaşılmamıştır. Bunun sebebi Şekil 7.57 ve Şekil 7.58'de görüldüğü gibi grafiğin lineere yakın olmasından da anlaşılabilir. Grafiklerin lineer olmasından yola çıkarak akım-gerilim eğrilerinin ohmik bölgede olduğunu

söyleyebiliriz (Gherasim vd., 2014). Sonuç olarak akım yoğunluğu 0-30 volt gerilim aralığında bu ED hücresi için sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşmaz.

7.2.2. Gerilimin etkisi

Elektrodiyaliz yönteminin itici gücü elektriksel potansiyel farktır. Sistemdeki güç kaynağı ile değiştirilen gerilim sayesinde akım değerleri ölçülmekte ve iyon gideriminin verimliliği gözlenmektedir.

Gerilimin etkisi 50 mg/L derişimde krom (VI) ve Ni²⁺ iyonlarının giderimi için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 volt değerlerinde incelenmiştir ve gerekli parametreler hesaplanmıştır. Cr (VI) ve Nikel (Ni²⁺) iyonunun giderim verimi hafif dalgalanmalar olsa da gerilimin artışıyla artmıştır. Ancak 25 volt itibari ile bir düşüş söz konusudur. Cr (VI) giderimi için en uygun gerilim değerinin 25 volt olduğu gözlenmektedir ama 30 volt değerindeki giderimde gayet iyidir. Nikel iyonu içinse 20 ve 25 volt değerlerinde giderim verimi yüksektir (Bkz. Şekil 7.1, Şekil 7.6). Bu beklenen bir durumdur çünkü çözeltildeki iyon yükü hali hazırda çoktur. Membrandan taşınan iyonların miktarı da akım yoğunluğu ya da elektrik akımı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle gerilimin artmasıyla beraber, akım yoğunluğu da artar. Artam akım yoğunluğu da taşınan iyonların sayısını yani akıyı artırır. Bu yüzden zamanla gerilim artışıyla beraber giderimin artması normaldir (Mulder, 1991). Ayrıca elektriksel potansiyelin etkisi, yük, hidratlı yarıçap ya da iyonik hareketlilik gibi özelliklere dayanarak iyonlara göre değişiklik gösterebilir. Örneğin mobilitesi yüksek olan iyonun giderim verimi düşük olana göre aynı gerilim değerinde daha yüksek olabilir (Aliaskari ve Schäfer, 2021). Nikel ile krom arasında böyle bir durum söz konusudur. Kromun giderimi 25 volt değerinde nikel göre daha yüksektir. Her iki iyon içinde ED hücresinin seçiciliğinin belli bir gerilim değerinden sonra azaldığı görülmüştür.

Enerji tüketimine bakıldığı zaman onda da voltaj ile düzenli bir artış söz konusudur. Krom (VI) iyonu için en iyi giderim verimini elde ettiğimiz 25 ve 30 volt değerlerinde ve nikel iyonu içinde 20 ve 25 volt değerlerinde enerji tüketimi açısından aralarında fazla bir fark olduğu gözükmemektedir. Ayırma sistemlerinde iyi bir giderim verimi ile birlikte maliyet açısından da düşük enerji tüketimi istenir bu nedenle krom giderimi için 25 volt, nikel giderimi için de 20 volt her iki durumu da sağlamaktadır (Bkz. Şekil 7.2, Şekil 7.7). Artan

gerilim değerine bağlı olarak akımın artmasıyla birlikte tüketilen enerjide artmıştır. Gerilim artışına bağlı olarak enerji tüketiminin arttığını Kabay vd., Abou-Shady vd., Gherasim vd., gibi birçok çalışmada görebiliriz.

Düşük enerji tüketimi yanında yüksek akım verimi de çok önemlidir. Cr (VI) ve nikel iyonlarının giderimi için düşük gerilim değerlerinde yüksek akım verimi gözlenmiştir. Gerilim arttıkça da akım verimi düşmektedir. 5 ve 10 volt değerlerinde en yüksek akım verimi gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.3, Şekil 7.8). Akım verimindeki bu düşüş derişim polarizasyonundan kaynaklanıyor olabilir. Derişim polarizasyonu ile birlikte besleme çözeltisinde pH değişikliği gerçekleşir. Su iyonlarına ayrıştığı için, hidroksil iyonları anyon derişim membranından ve hidrojen iyonları ise, katyon derişim membranından geçmeye başlar. Elektrodializ sonucunda konsantre olan bölmede OH⁻ iyonları, katyonlarla birleşebilme özelliğine sahip olduğundan dolayı ED sisteminde kirlenmeler meydana gelebilir (AWWA, 1995). Konsantrasyon polarizasyonundan dolayı iyon derişim membranlarının direnci az da olsa düşük olur iken, düşük iyon derişimine sahip olan seyreltik bölmede direnç yüksektir. Yani seyreltik bölmede derişimin düşük olmasının sebebi, derişim polarizasyonudur ve buna bağlı olarak oluşan yüksek dirençtir (Beier, 2014). Bu yüksek direncin beraberinde getirdiği tıkanıklıktan dolayı akım verimi azalabilir ve buna bağlı olarak da yüksek gerilim değerlerinde giderim azalmasında düşüş yaşanabilir. Buna ek olarak sabit gerilim altında, az olan iyon derişimi de akım veriminin yüksek olmasında etken olabilir (Nataraj vd., 2007). Bunların hepsi göz önüne alındığında 20, 25 ve 30 volt değerlerinde krom iyonu için en yüksek akım verimi 25 voltta elde edilmiştir. Nikel iyonunun gideriminde %100'ün üzerinde akım verimi değerleri elde edilmiştir. Bu durum elektrodializ yönteminin nikel iyonu gideriminde sadece potansiyel fark itici gücü ile değil derişim farkı kontrolü ile de çalıştığını göstermektedir. Bu da göz önünde bulundurularak nikel iyonunun gideriminde 20 volt değerinde yüksek akım verimi elde edildiğini söyleyebiliriz (Bkz. Şekil 7.8).

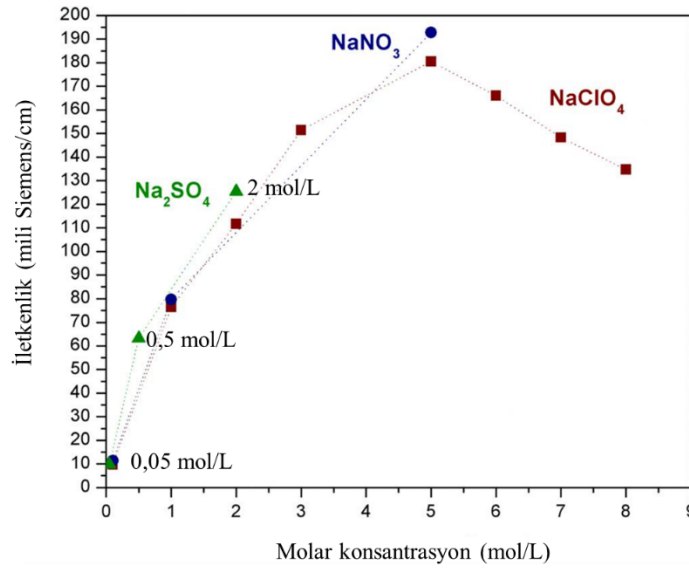
Anot ve katot bölmesine iyon aktarımından dolayı akı miktarının da artması beklenmektedir ki nitekim gerilim değeri arttıkça her iki iyon için de akımın da arttığı gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.4, Şekil 7.9). Sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşılmadığı için akıda bir düşüş gözlenmemiştir. Çünkü sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşıldığı zaman

ortamda taşınacak iyon kalmadığından dolayı gerilimin artması ya da akımın çoğalması bir anlam ifade etmeyecektir (Bkz. Şekil 7.57, Şekil 7.58).

Sonuçta, hepsi bir bütün olarak incelendiği zaman 25 ve 30 volt iyi bir giderim verimi sağlamıştır ancak 30 voltteki giderim verimi 25 voltten daha düşük, 30 voltteki enerji tüketimi 25 voltten daha yüksek ve 30 voltteki akım verimi 25 voltteki değerinden daha düşük olduğu için, 90 dakikalık süre içerisinde 50 mg/L Cr (VI) iyonunun 25 volt ile giderimi yapılabileceği gözlenmiştir. Nikel iyonu için ise, 90 dakikalık süre içerisinde yüksek giderim verimi, düşük enerji tüketimi ve yüksek akım verimi sağlayan 20 volt gerilim değerinin kullanılabilceği gözlemlenmiştir.

7.2.3. Besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarının etkisi

Elektrodializ yönteminde, iyonların geçişi söz konusu olduğu için, istenmeyen durumlarda (membran kirlenmesine bağlı olarak direnç artışı, rekabet halindeki iyonların etkisi gibi) iyon geçişinin daha rahat ve hızlı olması için iletkenlik arttırıcı kimyasallar kullanılabilir. Bunlar sodyum sülfat, sodyum perklorat ve sodyum nitrat, gümüş sülfat gibi tuzlar olabilir. Gümüş sülfatın sodyum sülfata göre iyonik iletkenliği büyük olmasına rağmen suda çok az çözünür. Bazı tuzların derişime göre iletkenlikleri Şekil 7.59'da verilmiştir (Wu vd., 2015). İyonik güç ile elektriksel iletkenlik doğru orantılıdır. Bir maddenin iyonik gücü ne kadar yüksek ise elektriksel olarak o kadar iletken olur ve iyonların geçişini hızlandırır. Buna göre 1 molar NaCl tuzunun iyonik gücü 1 iken, 1 M Na₂SO₄ tuzunun iyonik gücü de 3'tür. Yani sodyum sülfat tuzunun elektriksel iletkenliği de NaCl'ye göre daha iyidir (Van Oss, 2008).



Şekil 7.59 Tuzların, bazı molar derişimler için iyonik iletkenliği (25 °C)

Bu çalışmada iletkenlik arttırıcı olarak sodyum sülfat kullanılmıştır. Sodyum sülfatın etkisi 50 mg/L derişimde krom (VI) ve Ni²⁺ iyonlarının giderimi için 25 volt değerlerinde incelenmiştir ve gerekli parametreler hesaplanmıştır. Cr (VI) iyonunun sodyum sülfat değişiminin giderim verimine etkisi Şekil 7.15'te, Ni²⁺ iyonunun giderim verimine etkisi Şekil 7.20'de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi her iki iyon içinde sodyum sülfat miktarı 0,05 g'dan 0,1'e çıkınca giderim artmıştır ama 0,1'den 0,3'e kadar giderimde bir azalma gözükmemektedir. Bunun sebebi şuna dayanmaktadır. Başlangıçta ortamda yüksek miktarda iyon bulunmaktadır ve iletkenlik artışı ile iyonların giderimi söz konusudur. Ancak sodyum sülfattan dolayı ortamda sodyum ve sülfat iyonları da bulunmaktadır ve ortamdaki akım sadece krom iyonlarını değil onunla rekabet eden sülfat iyonlarını da taşımaktadır. Dolayısıyla iletkenlik arttırıcı kimyasalın arttırılması sadece gereksiz bir kullanım olmaktadır. Çünkü ortamdaki sülfat iyonu artışı kromun taşınmasını engellemektedir. Ayrıca bu çalışmada besleme çözeltisi için 0,05 g (0,035M); 0,1 g (0,0070M); 0,2 g (0,0141M) ve 0,3 g (0,0211M) sodyum sülfat kullanılmıştır. Şekil 7.59'deki grafikten de anlaşıldığı gibi 2 M'dan sonra iletkenlik artış hızı azalmıştır. Bu da sistemdeki Cr (VI) ve Ni²⁺ iyonlarının giderimini etkilemektedir.

Cr (VI) ve Nikel iyonlarının gideriminde bu çalışmada enerji tüketiminin yine orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. En uygun enerji tüketim miktarının kromda ve nikelde 0,05 ve 0,1 g sodyum sülfat miktarlarında olduğu görülmüştür (Bkz. Şekil 7.15, Şekil 7.20). Bunun yanında akım verimi de bu değerlerde daha yüksektir (Bkz. Şekil 7.15, Şekil

7.20). Akım yoğunluğu değerleri de iletkenlik arttırıcının artışına bağlı olarak artan akım değerleri ile artmıştır. Birim zamanda birim alandan giderilen iyon miktarı (akı), giderimi veriminin yüksekliği ile orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.14, Şekil 7.19).

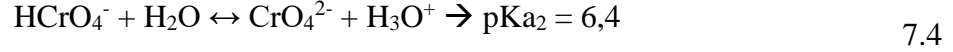
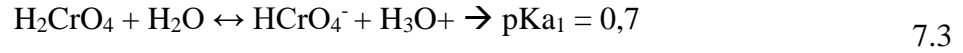
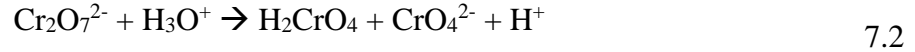
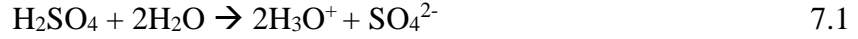
Giderim verimi, Enerji tüketimi, akım verimi ve akı göz önünde bulundurulduğu zaman Cr (VI) ve Ni²⁺ iyonlarının ED sistemiyle gideriminde iletkenlik arttırıcı olarak besleme çözeltisine 0,1 g sodyum sülfat kullanımının uygunluğu görülmüştür.

7.2.4. Besleme çözeltisi pH değişiminin etkisi

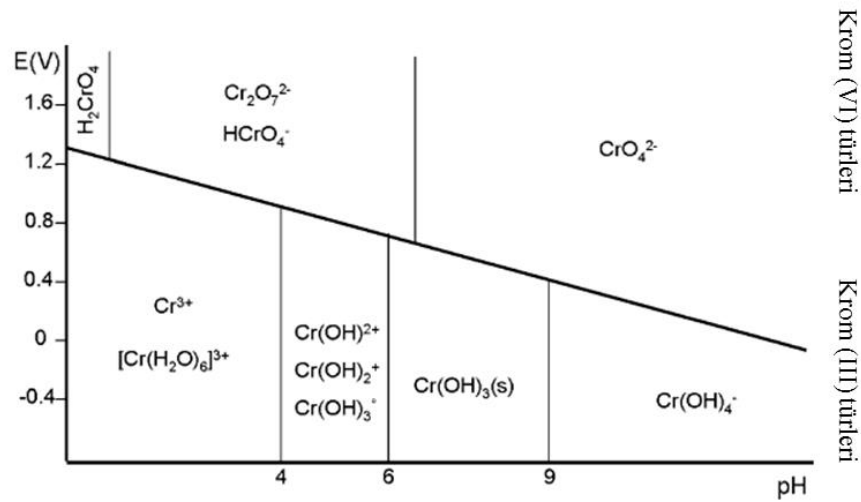
50 mg/L derişime sahip Cr (VI) ve Ni²⁺ iyonları için yapılan besleme çözeltisi pH değişikliği deneyinde krom iyonu için pH=2; 3; 3,75 ve 4,59 (orijinal pH) değeri için, nikel iyonu içinse pH=2; 3; 4 ve 5,67 (orijinal pH) değerleri için incelemeler yapılmıştır.

Giderim verimi grafiğine bakıldığı zaman pH'ın artmasıyla birlikte genel olarak giderimde bir artış gözükmemektedir ancak pH=3 değerinde maximum bir giderime ulaşılmıştır. pH değerinin 2 olduğu deneyde 90.dakikada pH değeri 2,28'e çıkmış; 3 olduğu durumda 90.dakika sonra pH değeri 2,27'ye düşmüş; 3,75 olduğu durumda 90.dakikada pH değeri 2,48'e düşmüş; 4,59 olduğu durumda pH değeri 2,59'a düşmüştür. pH=3 değerinde besleme çözeltisinde hidrojen iyonlarının varlığı daha fazladır. Yani bu durumda H⁺ iyonlarının değil de Cr (VI) iyonlarının daha fazla taşındığının göstergesidir (Bkz. Şekil 7.21). Zaten akım verimi grafiğine bakıldığı zaman bu durum da doğrulanmaktadır. pH değerinin 3 olduğu deneyde akım verimi en yüksek seviyededir (Bkz. Şekil 7.23) ve enerji tüketimi de ortalama bir seviyede olmakla birlikte pH değerinin 3,75 ve 4,59 olduğu durumdakine yakın ama pH=2 değerinden de daha düşüktür (Bkz. Şekil 7.22). Giderim veriminin en yüksek olduğu pH=3 değerinde akı da doğal olarak en üst seviyededir. pH değişimiyle giderim miktarının değişimindeki farklılık hidrojen iyonundan kaynaklı olabilir. Çünkü pH ayarlamak için sisteme asit yüklemesi yapılmaktadır ve bu durumda hidrojen iyonunun miktarının değişkenlik göstermesine yol açmakla birlikte iletkenliği de etkilemektedir. Bunun sonucunda pH değişikliklerinde sadece krom ve nikel iyonları değil hidrojen iyonları da taşınabilmektedir ve böylece giderim verimi artış ya da azalışı farklılık göstermektedir. Bunun haricinde dikromat türlerinin varlığı da sistemi etkileyebilmektedir. Farklı krom (VI) türleri vardır ve bunlar belli pH değerlerinden ve redoks tepkimelerinden

etkilenmektedirler. Krom (VI) sadece yüksek pH değerlerinde mevcuttur. Şekil 7.60'ta krom (VI) türleri verilmiştir (Unceta vd., 2010). Krom (VI) sulu çözeltilerde kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$), hidrojen kromat (HCrO_4^-), dihidrojen kromat (kromik asit, H_2CrO_4), hidrojen dikromat (HCr_2O_7^-), trikromat ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) ve tetrakromat ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) formlarında bulunur. Hidrojen dikromat (HCr_2O_7^-), trikromat ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) ve tetrakromat ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$), krom derişiminin 1 molariteden büyük olduğu ve pH değerinin sıfırdan küçük olduğu çözeltilerde bulunurlar (Tandon vd., 1984). Dikromat ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$) ve hidrojen kromat (HCrO_4^-) ikisi birlikte, bir kaynağa göre pH=2-6 arasında (Tandon vd., 1984), başka bir kaynağa göre de pH=0,7-6,5 arasında bulunur (Unceta vd., 2010) (Bkz. Şekil 7.60). Buna göre pH=3 değerinde maximum olan krom (VI) iyonunun gideriminin pH=4,59 değerine kadar azalıp artmasını (Bkz. Şekil 7.25) Şekil 7.60'ta da gösterildiği gibi krom (VI) formlarının varlığına bağlayabiliriz. Dolayısıyla pH=3-4,59 aralığında ortamda hidrojen kromat iyonları da bulunabilir. Aşağıdaki denklemler ile bu durum açıklanabilir. Besleme çözeltilisine konulan sülfürik asit suda çözüldüğü zaman Denklem (7.1)'de gösterildiği gibi hidronyum iyonu açığa çıkar. Asit ortamında da dikromat iyonu hidronyum iyonunda çözünerek Denklem (7.2)'de verildiği gibi kromik asit (H_2CrO_4) açığa çıkar (Anonim, 2021). Kromik asitin denge reaksiyonu aşağıda gösterildiği (Denklem (7.3) ve (7.4)) gibi iki aşamada gerçekleşir. Denge reaksiyonlarının pKa değerleri de yanında verilmiştir (Sanchez-Hachair ve Hofmann, 2018). Henderson-Hasselbalch denklemine göre pH değerinin hesabı Denklem (7.3) için Denklem (7.5)'te verilmiştir (Symons vd., 2017). Denkleme göre ürünlerin derişiminin girenlerin derişimine oranı maximum 1 ya da minimum -1 olmak durumundadır (Anonim, 2021). Sonuç olarak bu durumda Denklem (7.3)'ün pH değeri 2 ye yakındır. pH değerinin düşük olması da ortamdaki hidrojen dikromat iyonunun çokluğunu temsil etmektedir. Bu da Unceta vd., ve Tandon vd.'nin da demiş olduğu pH aralığını doğrulamaktadır. Yani dikromat iyonu ile hidrojen kromat iyonu aynı pH aralığında birlikte bulunmaktadırlar. Besleme çözeltilisinden alınan numune ile yapılan analizlerde değişen pH değerlerinde dikromat iyonunun azalıp artması hidrojen kromatın varlığından kaynaklanabilir. Daha ayrıntılı açıklamak gerekirse difenilkarbazid metodu krom (VI) türüne bağlı olmaksızın sadece Cr^{6+} ile kompleks oluşturmaktadır. Krom (VI) asit varlığında 1,5-difenilkarbazid ile birleşerek, Cr^{3+} - difenilkarbazone kompleksi oluşuyor ve mor renkli bir çözelti meydana geliyor. Bu durum sadece krom (VI) varlığında oluyor (Sandell, 1978). Sonuç olarak, pH=3 değerinde yüksek olan giderim veriminin pH=4'te azalıp, pH=4,59 değerinde az da olsa artmasının bir diğer sebebi ortamda bulunan diğer bir krom (VI) türü olan hidrojen kromat olabilir.



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCrO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{CrO}_4]} \quad 7.5$$

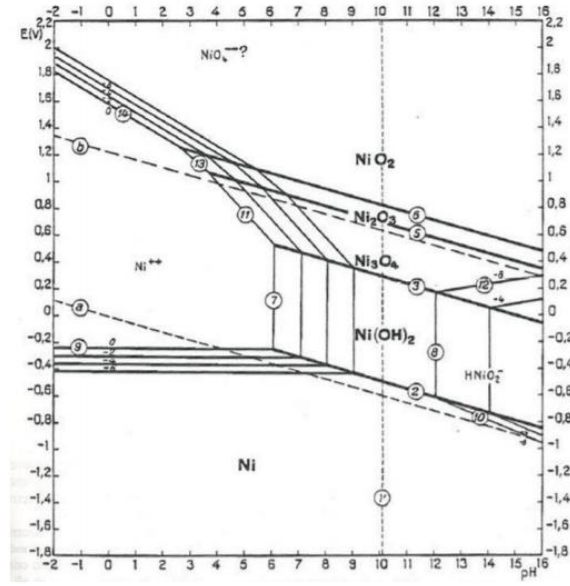


Şekil 7.60 pH ve potansiyelin bir fonksiyonu olarak kimyasal krom türleri

Nikel iyonu için de benzer durumdan söz edilebilir. Her pH değeri için zamanla giderim miktarı artmıştır (Bkz. Şekil 7.26). Enerji tüketimi ve akım verimi de yine her pH değeri için zamana bağlı olarak artmıştır. Çünkü her pH değerinde kendi içinde de pH değeri değiştiği için ortamdaki iyon hareketliliği kullanılan enerji ve oluşan akım verimini etkilemektedir (Bkz. Şekil 7.27, Şekil 28). Enerji tüketiminin azalan pH değeri ile arttığı gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde ortamdaki hidrojen iyonundan dolayı da iletkenlik fazladır. İletkenliğin fazlalığı akımın artmasına sebep olmuştur. Sabit gerilim altında artan akım da kullanılan enerji miktarını arttırmıştır. pH düştükçe akım veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi de düşen pH ile birlikte asitliğin artması yani yine hidrojen iyonları miktarının artması ve akımın büyük çoğunluğunun bu iyon tarafından kullanılmasıdır (Gering ve Scamehorn, 1988). Ayrıca her iki iyonda da akım verimliliğinin azalmasının bir diğer sebebi düşük pH değerlerinde çözeltiliye eklenen sülfürik asitten dolayı ortamda H^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının da varlık göstermesi ve buna bağlı olarak akım değerlerinin yüksek çıkmasıdır. pH=3 değeri en yüksek giderim verimini göstermektedir. Enerji tüketimi,

pH=4 ve 5,67 değerlerinde düşük olsa bile giderim verimindeki yüksek farklılıktan dolayı pH=3'ün en uygun değer olduğu gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.30). Optimum değer olan pH=3 değerinden sonra giderimde bir düşüş olmuştur. Düşük pH değerlerinde hidrojen iyonları da daha fazla bulunmaktadır. Bu nedenle, ortadaki Ni^{2+} iyonları hidrojen iyonlarıyla rekabet halinde olduğu için düşük pH değerinde giderim daha azdır (Li vd., 2021). Ayrıca hidrojen iyonunun mobilitesi (3,756) metal iyonlarından ($Ni^{2+} = 0,267$; $Cr^{3+} = 0,240$; $Cu^{2+} = 0,288$) çok daha fazla olduğu için pH azaldıkça membrandan geçişi de daha kolaydır (Kreysa vd., 2014). Bernardes vd., sentetik atıkların pH değerlerinin ED hücresinde arıtarak değerlendirdikleri testlerde de nikel iyonlarının düşük pH değerlerinde hidrojenle rekabetlerinden dolayı ayrımlarının daha az olduğunu vurgulamışlardır. Bunlara ek olarak pH değeri 5 olan atık sularda nikel çökmesi olma ihtimaline karşılık manyetik karıştırıcı ile çalkalama önerilmektedir (Bernardes vd., 2014).

Nikel (Ni^{2+}) iyonunun katotta belli miktarlarda bulunduğu görülmüştür (özellikle pH 3 değerinde 48 mg/L). pH parametresine bakmak için katot bölmesinin pH değerleri ölçüldüğünde 10 ve üzerinde değerler gözlenmiştir. Bazik ortamda katotta su molekülünün indirgenmesiyle OH^- iyonu açığa çıkar. Katota geçen nikel (II) iyonları hidroksit ile birleşerek çöker (Brett ve Brett, 1993). Nikel iyonu bazik ortamda oluşan hidroksit iyonu ile reaksiyona girerek çökme oluşturabilir ve bunun sonucunda nikel indirgenmek yerine nikel (II) hidroksit oluşturabilir. Nikel indirgenmek yerine çözünürlük sınırlarını aşan hidroksit (OH^-) iyonu ile birleşmiş olabilir. Şekil 7.61'de verilen 25 °C'de nikel-su sistemi için potansiyel pH denge diyagramı nikel (Ni^{2+}) iyonunun 6-7 aralığında, $Ni(OH)_2$ kimyasalının da 9-12 pH aralığında var olduğunu göstermektedir (Anderson vd., 2016).



Şekil 7.61 25 °C'de nikel-su sistemi için potansiyel pH denge diyagramı.

Sonuç olarak pH=3 değerine bakıldığı zaman giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi açısından karşılaştırılınca krom ve nikel iyonlarının giderimi için uygulanabilirlik açısından en uygun değer olduğu gözlenmiştir.

7.2.5. Besleme çözeltisi hız değişiminin (debi) etkisi

Besleme çözeltisi hız değişiminin etkisine 50 mg/L Cr (VI) ve Ni²⁺ iyonları için bakılmıştır. Sonuçlara bakıldığı zaman her iyonda da iki farklı hız değişimi için zamanla giderim veriminde artış gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.31, Şekil 7.36). Enerji tüketimi de zamana bağlı olarak artmıştır (Bkz. Şekil 7.32, Şekil 7.37). Nikel iyonunda her iki hız için giderim verimi arasındaki fark çok olmadığı için enerji tüketimi de birbirine yakındır. Ancak kromda düşük debide daha yüksek bir enerji elde edilmiştir. Her iki iyonda da giderim verimi debi artışı ile birlikte azalmıştır (Bkz. Şekil 7.35, Şekil 7.40). Akış hızı çözeltinin sistem içerisinde kalma süresini ifade eder. Debi (akış hızı) arttıkça iyonların içeride tutulma süreleri azalacağından dolayı membranlar arasında iyon transferi olmadan sıvı olduğu gibi çıkar. Bu nedenle de ayrılamayan iyonlar giderim veriminin azalmasına sebep olur (Sadrzadeh vd., 2007; Sadrzadeh ve Mohammadi, 2008). İyonların sudaki difüzyonu da bu durumu etkileyebilir. Nikeli sudaki difüzyonu $0,661 \times 10^{-9}$ m²/s, kromatın sudaki difüzyonu da $1,132 \times 10^{-9}$ m²/s (Kreysa vd., 2014). Dikromat iyonunun sudaki difüzyonu da kromat iyonu gibi düşükse şu yorum da yapılabilir. Çözeltinin hücre içerisinde kalma süresi

ifadesiyle bağlantılı olarak diyebiliriz ki düşük difüzyon konsantrasyonuna aktarımı azaltır. Bunun tam tersi olarak yüksek difüzyona sahip iyonlar (nitrat, florür gibi) membranda kalış süresini avantaja çevirebilirler (Aliaskari ve Schäfer, 2021). Hız artışıyla beraber azalan akım ile beraber akım yoğunluğundaki artış derişim polarizasyonu olayını az da olsa azalttığını göstermektedir (Gherasim vd., 2014).

Enerji tüketimi nikel gideriminde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak (Gherasim vd., 2014) hız artışıyla beraber artmıştır (Bkz. Şekil 7.40). Bunun tam tersi olarak krom gideriminde ise, azalan akım yoğunluğuna (Gherasim vd., 2014) bağlı olarak azalmıştır (Bkz. Şekil 7.35).

Akım verimi de nikel iyonunda debinin artmasıyla azalırken, krom iyonunda artmıştır. Bu durumda da iyon transferindeki artışın akım yoğunluğundaki artışa oranla daha fazla ya da daha az olmasından kaynaklanıyor olabilir (Gherasim vd., 2014).

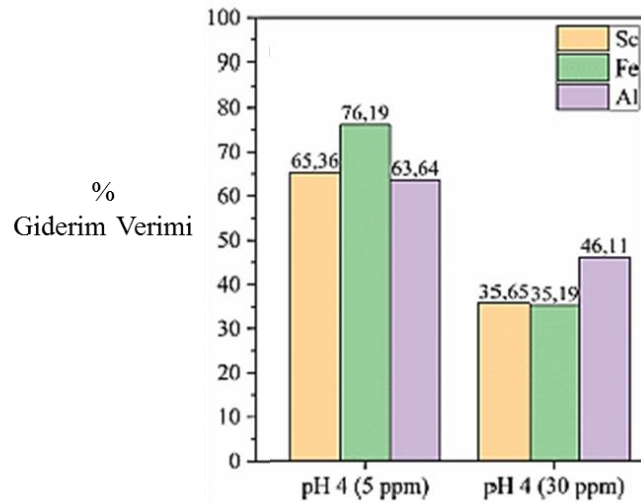
Krom için en yüksek giderim 40,3 mL/dk debide gözlenmiştir ancak 50,38 mL/dk debide enerji tüketimi daha düşük ve akım verimi daha yüksektir. Bu durumda optimum çalışma hızı 50,38 mL/dk olarak gözükmektedir. Her ne kadar 40,3 mL/dk debide giderim verimi yüksek olsa da süre artırılarak 20 volt ve 50,38 mL/dk debi ile iyi bir giderim elde edilebilir. Nikel iyonu içinse 40,3 mL/dk debi uygun gözükmektedir.

7.2.6. Besleme çözeltisi derişim değişiminin etkisi

Derişimin etkisi Cr (VI) ve Ni²⁺ çözeltileri için 50, 100, 120 ve 150 mg/L değerleri için incelenmiştir.

Sonuçlara göre Cr (VI) ve nikel iyonları çözeltilerine 100 mg/L derişimde zamana bağlı olarak giderim verimi, enerji tüketimi ve akım verimi artmıştır (Bkz. Şekil 7.42, Şekil 7.50). Akı da doğal olarak zaman bağlı bir şekilde artmıştır (Bkz. Şekil 7.43, Şekil 7.51). Diğer derişim değerleri içinde her iki iyon için aynı durumlar gözlenmiştir. Ancak derişim miktarı arttıkça giderim veriminde azalma gözükmektedir, akım veriminde ve enerji tüketiminde artış gözükmektedir. Bunun nedeni ortamdaki Cr (VI) iyonlarının çok olması ile açıklanabilir. Akım veriminin yüksekliği de ortamdaki iyonun çok olduğunu göstermektedir. İyonlar akımı taşıdığı için akım verimi de yüksek çıkmaktadır. Bu deney

için kullanılan 90 dakikalık deneyde derişimin yüksek olmasının verimi etkilediği görülmektedir. Derişimin artması iletkenliğin arttığını da göstermektedir ancak buna rağmen giderim verimi azalmıştır. Derişim polarizasyonu da giderim veriminin azalmasında etkili olabilir. Membranların sınırlı ayırma kapasitesi de bu durumu etkileyebilir. Çünkü derişim arttıkça iyon fazlalığı direnç oluşturarak kirliliğe sebebiyet verebilir ve bu durumda da ED hücresinde ters etki oluşarak membranlarda birikme ve tabakalaşma oluşabilir ve giderim verimi azalır (Bkz. Şekil 7.48, 7.56) (Sadrzadeh ve Mohammadi, 2008). Bunun yanında derişim artmasıyla beraber karşı iyon rekabeti oluşumu da artmıştır. Ortamdaki iyon çokluğu ve bunun yanında da diğer iyonların varlığından dolayı asıl giderilmesi gereken iyonlar yerine karşı iyon taşınımı giderim verimini azaltmış olabilir. Li vd., yapmış olduğu çalışmada da Şekil 7.62’de gösterildiği gibi karşı iyonların varlığından dolayı giderim verimi azalmıştır (Li vd., 2021). Nataraj vd., krom (VI) gideriminin elektrodiyaliz yöntemiyle kesikli geri döngülü bir şekilde yapmış oldukları çalışmada da artan derişim değerleri ile giderimin azaldığı gözükmemektedir (Nataraj vd., 2007). Yani nikel ve krom farketmeksizin düşük derişimlerde giderim verimi çok daha yüksektir.



Şekil 7.62 Derişim değişiminin giderim verimine etkisi.

Her ne kadar tüketilen enerji her iki iyonda da 120 mg/L derişimde düşük de olsa derişimin artışıyla kullanılan enerjide artmaktadır. Derişim arttıkça ortamda yoğun bir iyon söz konusudur. Ayrıca akım yoğunluğu da derişim ile birlikte artmıştır. Bu durumda bu iyonları uzaklaştırmak için gereğinden fazla enerji harcanması beklenen bir durumdur. Birçok çalışmada da derişim miktarı artışı ile enerji tüketimi artışı gözlenmiştir (Kabay vd., 2008; Gherasim vd., 2014).

Akım verimi her iki iyon içinde derişimin artmasıyla artmıştır. Bu durumda çözeltilerin elektriksel direncinin azalması akım verimini arttırmış olabilir. Bunlara ek olarak 50 mg/L – 150 mg/L derişimleri için iyon transferindeki artış miktarı akım yoğunluğundaki artış miktarından çok daha fazladır (Bkz. Çizelge 7.33 – Çizelge 7.40). Bunun bir sonucu olarak akım verimi artmış olabilir (Gherasim vd., 2014).

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Modern dünyanın getirdiği koşullar neticesinde sürekli değişim içinde olan endüstride yeni bir yöntem olan elektrodializ süreci önemli bir alan kaplamaktadır. Elektrodializ, doğru akım uygulanması ile oluşan potansiyel farkın ve bunun yanında derişim farkının etkisi ile içerdiği anyon ve katyon değişim membranları yardımıyla iyonların kazanılmasında ya da giderilmesinde uygulanan membran bazlı bir süreçtir. Elektrodializ sisteminde, iyonların taşınımı, pH, derişim, sıcaklık, iletkenlik, akı, akım yoğunluğu, akım, gerilim gibi değişkenlere bağlıdır (Nataraj vd., 2007). Günümüzde içme suyu üretilmesinden, ağır metal giderimine kadar birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektrodializ ile ilgili de çok fazla çalışmalar yapılmıştır. Her çalışma kendi içerisinde farklı durumlardaki parametreleri inceleyerek karşılaştırmalar yapmıştır. Bunun sonucunda da bu sürecin hangi durumlarda daha verimli uygulanabileceğine dair önerilerde bulunulmuştur. Bu tez çalışmasında da krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarından oluşan sentetik atık suyun elektrodializ yöntemiyle kesikli geri döngülü sistemle arıtıla bilirlikleri incelenmiştir. Bu bağlamda gerilimin etkisi, besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı değişiminin etkisi, besleme çözeltisi pH değişiminin etkisi, besleme çözeltisi hız (debi) değişiminin etkisi ve besleme çözeltisi derişim değişiminin etkisi incelenmiştir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda bazı hesaplamalar yapılarak optimum parametreler altında elektrodializ yönteminin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Sınırlayıcı akım yoğunluğu, elektrodializ sürecinin çalışma süresine ve koşullarına göre değişiklik gösterir (Nataraj vd., 2007). Önemli bir parametredir, çünkü bize akım ve iyon taşınımı ile ilgili bilgiler sunar. Sınırlayıcı akım yoğunluğunu görmek için belli gerilim değerlerinde akım değerleri ölçülmüştür ama çalıştığımız gerilim değeri maksimum 30 volt için sınırlayıcı akım değeri saptanmamıştır (Bkz. Şekil 7.57, Şekil 7.58).

Elektriksel potansiyel fark elektrodializ süreci için önemli bir parametredir. Zamana bağlı olarak uygulanan gerilim değerleri 5-30 volt aralığındadır ve beşer beşer arttırılmıştır. Her iki iyon için başlangıç derişim değeri 50 mg/L'dir. Gerilimin artmasıyla 25 volta kadar giderim artmış daha sonra azalmıştır. Bu sonuca göre 25 volttan sonra iletkenliğin fazla olduğunu söyleyebilir, çünkü akım değerleri yüksek ve deiyonizasyon düşüktür. Krom iyonu

için 25 volt gerilim uygulanması ED süreci için uygun bulunmuştur. Bu değerde enerji tüketimi de düşüktür. Nikel iyonu için ise, 25 voltta giderim verimi yüksek olsa bile enerji tüketimi çok fazla olduğu için 20 volt gerilim uygulanması daha doğrudur. Bunlarla birlikte ayırma için uygulanacak süre de önemli bir parametredir. Bu çalışmada her iki iyon içinde %100 bir verim elde edilmediği gözlenmiştir. Bu nedenle aynı gerilim değerleri ile 90 dakikadan daha fazla bir süre uygulanırsa krom ve nikel iyonları ile sudaki diğer safsızlıklar da daha verimli bir şekilde giderilebilir. Ayrıca sistemimiz potansiyostatik (sabit voltaj) yöntem ile çalıştırılmıştır. Dışardan bağlanan güç kaynağı ile sabit gerilim altında karşılık gelen akım değerleri kaydedilmiştir. Diğer bir metot olan galvanostatik (sabit akım) yöntem de kullanılabilirdi. Yani sabit akım altında gerilim değerleri kaydedilirdi. Ancak galvanostatik yöntemde çok düşük derişimlerde yüksek voltajların gelişmesine izin vermeyebilir. Bu nedenle potansiyostatik yöntem daha uygun ve güvenilirdir (Gherasim vd., 2014).

Besleme çözeltisi pH değişiminin etkisi her iki iyon için farklı değerlerde incelenmiştir. Grafiklerde her ne kadar düzenli bir artış ya da azalış olmasa bile azalan pH değerlerinde giderim verimi iyi çok yüksek pH değerlerinde ortamdaki hidrojen iyonunun fazlalığından dolayı daha azdır. Yine de her iki iyonun optimum bir pH değerinde çalıştığı gözlenmiştir. Ayrıca iki iyonda pH değişiminden etkilenmektedirler. Ancak kendi kimyasal özelliklerinden dolayı her pH değerinde farklı durumlar sergilemişlerdir. Kromun karmaşık çözelti kimyası ve farklı kararlı türleri mevcuttur. Bu türlerin bulunduğu belli pH aralıkları vardır (Nataraj vd., 2007). Nikel iyonu ise sahip olduğu düşük mobilité ve difüzyon katsayısından dolayı sudaki hareketi ortam pH'ından etkilenebilmektedir. Çünkü belli pH değerlerindeki karşı iyonların varlığı verimi etkilediği için nikel iyonlarının sudaki yavaş hareketi giderimlerini azaltmaktadır. Sonuç olarak pH değişimi bu iyonların gideriminde ve enerji tüketiminde çok etkilidir. Anotta ve katotta gözlenen pH değişiklikleri de bu durumu göz önüne sermektedir. Bu durumda pH değerlerinin her bölmede belli bir seviyede tutulması belki giderim verimini arttırabilir. Bunun için ED hücresinin krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarının giderimi için düşük ya da yüksek pH değerlerinde değil, optimum bir pH değerinde (3) çalıştırılması daha uygundur. Bunun içinde krom ve nikelin kimyalarına göre pH koşulları önceden ayarlanabilir ve her bölme istenilen pH değerlerinde tutulabilir.

Gerek elektrolit tipi olarak gerekse iletkenlik arttırıcı olarak kullanılan kimyasallarla ilgili çok fazla bir çalışma gözlenmemiştir. Sodyum sülfat kimyasalının elektrolitlerde ve sentetik atık suda kullanılarak yapılan çalışmalarda iletkenliği büyük ölçüde arttırdığı akım değerlerinden de anlaşılmaktadır ancak yüksek dozajlarda kullanılmasının çok büyük etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bunun haricinde daha net veriler sunmak için sodyum sülfat dışında başka kimyasal kullanımının etkisi araştırılabilir. Yapılan bir çalışmada NaCl (sodyum klorür), Na₂SO₄, H₂SO₄ (sülfürik asit) ve NaNO₃ (sodyum nitrat) kimyasallarının elektrolit olarak kullanımlarının etkisi araştırılmıştır. Seçilen işlem süresinde sodyum sülfatın diğer üçüne göre daha etkili bir şekilde nitratı ayırdığı ve düşük enerji tüketimi sağladığı gözlenmiştir (Mohammadi vd., 2021).

Debi (hız), elektrodializ yönteminde önemli parametrelerden biridir. Membranlarda maddelerin birikiminden dolayı meydana gelen derişim polarizasyonu olgusunu azaltıp verimi arttırabildiği gibi, membranlarda tutulma süresini azaltarak giderim verimi olumsuz da etkileyebilir. Bu nedenle kullanılan debinin ayarı çok önemlidir. Her iyonun özelliğine göre debide değişiklik göstermektedir. Krom (VI) (dikromat) iyonunun mobilitesi nikel göre daha yüksek olduğu için düşük hızlarda kromun giderim veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yine bu yorumdan yola çıkarak debi arttıkça kromun giderim verimi nikel göre daha az olmuştur. İyon hareketliliği yüksek olan krom membranda daha az tutularak ortamdaki uzaklaşmıştır. Nikel ise bu durumun tam tersi hareket etmiştir. Enerji tüketimi, akım verimi ve giderim verimi göz önüne alındığında nikel iyonunun uzaklaştırılması için gerekli olan optimum debi 40,3 mL/dk olarak gözlenmiştir. Krom iyonunda ise, düşük hızdaki yüksek enerji tüketiminden ve düşük akım veriminden dolayı süre daha fazla tutularak 50,38 mL/dk debi kullanılabileceği gözlenmiştir.

Krom ve nikel iyonları endüstride birçok alanda farklı derişimlerde kullanılırlar. Bu nedenle her iki iyon için de 50, 100, 120 ve 150 mg/L derişim değerlerinde besleme çözeltisi kullanılarak araştırma yapılmıştır. Artan derişim ile birlikte giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Yüksek derişimlerde ya ortamdaki iyon fazlalığından (iletkenlik de fazla) ya da derişim polarizasyonundan dolayı iyonların giderimi sıkıntılı olmakla birlikte verim azalmaktadır. Bunun yanında ortamdaki iyon çokluğundan dolayı giderimi sağlamak için süre uzun tutulmakta ve bunun yanında da enerji tüketimi artmaktadır. Bu da istenmeyen bir durumdur gerek laboratuvar ölçekli sistemlerde gerekse endüstriyel faaliyetlerde. Yapılan

deney sonuçlarına göre (nikelde her ne kadar elektriksel potansiyelin yanında derişim farkı söz konusu olsa bile) 50 mg/L her iki iyon içinde uygundur. Literatür çalışmaları incelendiğinde 10 mg/L derişimde nerdeyse %100 bir giderim verimi gözlenmiştir (Nataraj vd., 2021; Li vd., 2021; Sadrzadeh vd., 2007). Sonuç olarak 50 mg/L'den daha düşük (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L) değerlerde de çalışılabileceği gözlenmiştir.

Elektrodiyaliz işleminin sonrası arıtılan su çevreye boşaltılabilir nitelikte olmalı ve bunun yanında düşük enerji tüketimi ve yüksek akım verimi sağlamalıdır (Gherasim vd., 2014). Elektrodiyaliz sürecinin uygulanabilirliği için yapılan çalışmalar doğrultusunda, başlangıçta kullanılan sentetik atık suyun kalitesi ilk koşullara göre iyileştirilmiştir. Anyon ve katyon değişim membranında meydana gelen kirlilikler bazı olguları etkilemiş olabilir. Bunun sonucu olarak giderim verimi azalmıştır. Gerilimin artması optimum değere kadar sistemi olumsuz etkilememiştir. pH olgusunun etkisi her iki iyon içinde çok önemlidir ve optimum bir değerde olmalıdır. Bunun için pH ayarlanması yapılabilir. İletkenlik artırıcı olarak kullanılan sodyum sülfatın yüksek miktarlarda kullanımının gereksiz olduğu görülmüştür. Debede her iyon için optimum olmalıdır. Derişim konsantrasyonu artışı giderim verimini olumsuz etkilemiştir. Düşük derişimlerde çalışılmasının daha uygun olduğu görülmüştür. Bunların haricinde farklı özelliklere sahip membranlar denenerek ED sürecinin işlevselliği araştırılabilir. Ayrıca birden fazla membran çifti kullanılarak giderim verimi gözlemlenebilir. Bunlara ek olarak elektrodiyaliz sürecinden önce kimyasal çökeltme gibi geleneksel yöntemin uygulanmasıyla verimin nasıl olacağı gözlenebilir. Yine de krom (VI) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarının giderimi için elektrodiyaliz yönteminin optimum koşullar altında kullanımının uygunluğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada Cr (VI) ve Ni^{2+} için giderim verimi ve enerji tüketimi üzerinde uygulanan gerilim, besleme akış hızı, pH, derişim ve destek elektrolit miktarlarının etkisi incelenmiş ve en etkili parametrenin uygulanan gerilim olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak elektrodiyaliz ile ağır metallerin uzaklaştırılması için yapılan bu çalışmada 50 mg/L Cr (VI) iyonunun 90 dakikalık süre içinde gideriminde düşük enerji tüketimi ve yüksek akım verimi açısından en uygun değerler gerilim 25 volt, pH=3, besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı 0,1 g, elektrolit çözeltileri sodyum sülfat miktarları 0,2 g, elektrolit çözeltileri akış hızı 33,58 mL/dk debi, besleme çözeltisi akış hızı 50,38 mL/dk debi

olarak gözlenmiştir. Krom iyonunda 38,571 Wxsa/L enerji tüketimi ile %97,9 giderim olmuştur. 50 mg/L Ni²⁺ iyonu içinse, gerilim 20 volt, pH=3, besleme çözeltisi sodyum sülfat miktarı 0,1 g, elektrolit çözeltileri sodyum sülfat miktarları 0,2 g, elektrolit çözeltileri akış hızı 33,58 mL/dk debi, besleme çözeltisi akış hızı 40,3 mL/dk debi olarak gözlenmiştir. Nikel iyonunda 32,143 Wxsa/L enerji tüketimi ile %92,307 giderim olmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abou-Shady, A., Peng, C., Almeria O, J., Xu, H., Effect on pH on separation of Pb (II) and NO_3^- from aqueous solutions using electrodialysis, *Desalination*, 285, 46-53.
- Akitsu, T., 2019, *Environmental Science: Society, Nature and Technology*, Pan Stanford Publishing Pte.Ltd., CRC, p.1,7, 18, 39, 153-154.
- Al-Amshawee, S., Bin Mohd Yunus, M.Y., Mohd Azoddein, A.A., Hassell, D.G., Dakhil, I.H., vd., 2020, *Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review*, *Chemical Engineering Journal*, 380, 122231.
- Albornoz, L.L., Marder, L., Benvenuti, T., Bernardes, A.M., 2019, *Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102982.
- Aliaskari, M., Schäfer, A.I., 2021, *Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater*, *Water Research*, 190, 116683.
- An, C., Huang, G., Yao, Y., Zhao, S., 2017, *Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review*, *Science of The Total Environment*, 579, 537-556.
- Anderson, C., Essay, P., Foxworth, C., Strauss, C., Torres, A., 2016, *Hydrometallurgical recovery of materials from lithium-ion batteries*,
- Andres, L.J., Riera, F.A., Alvarez, R., Audinos, R., 1994, *Seperations of strong acid by Electrodialysis with membranes selective to monovalent ions. An approach to modelling the process*, *The Canadian Journal of Chemicals Engineering*, 72. 848-853.
- Anonim, 2020, *Nanofiltrasyon Teknolojisi*, <https://www.esc.com.tr/urun/nanofiltrasyon-teknolojisi>, erişim tarihi: 5.12.2020.
- Anonim, 2020, Ters Osmoz, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0650F71462C1ACF13#TO05>, erişim tarihi: 22.11.2020.
- Anonim, 2021, *Chromic acid*, https://en.wikipedia.org/wiki/Chromic_acid, erişim tarihi: 08.04.2021.
- Anonim, 2021, *pH and pKa Relationship: The Henderson-Hasselbalch Equation*, <https://www.thoughtco.com/the-ph-and-pka-relationship-603643>, erişim tarihi: 08.04.2021.
- Arar, Ö., Yüksel, Ü., Kabay, N., Yüksel, M., 2014, *Demineralization of geothermal water reverse osmosis (RO) permeate by electrodeionization (EDI) with mixed bed configuration*, *Desalination*, 342, 23-28.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Arola, K., Ward, A., Mättäri, M., Kallioinen, M., Batstone, D., 2019, Transport of pharmaceuticals during electro dialysis treatment of wastewater, *Water Research*, 161, 496-504.
- Aslan, M., 2016, *Membran Teknolojileri*, Yayın no:1, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, s.5, 6, 13, 77, 79.
- AWWA, 1995, *Electrodialysis and Electro dialysis Reversal*, American Water Works Association, p.1, 7, 16, 22-24.
- Bagotsky, V.S., 2006, *Fundamentals of Electrochemistry*, Second Edition, Wiley and Sons Publication, p.10.
- Baker, R.W., 2004, *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, Wiley, p.1-2, 4-6, 89, 132.
- Banks, C., McIntosh, S., Adarakatti, P.S., Baranova, E.A., Dennany, L., vd., 2019, *Electrochemistry-Volume 15*, Royal Society of Chemistry, p.58-59.
- Basile, A., Cassano, A., Rastogi, N.K., 2015, *Advance in Membrane Technologies for Water Treatment-Materials, process and applications*, Elsevier, p.27, 189.
- Beier, S.P., 2014, *Electrically Driven Membrane Processes*, Bookboon, p.9-11, 18, 19, 23-25.
- Belafi-Bako, K., Gubicza, L., Mulder, M., 2000, *Integration of Membrane Processes into Bioconversion*, Science+Business Media, Chapter 1: Fundamentals of membrane processes, p.3-4, 6, 10, 12, 34-35.
- Bernardes, A.M., Rodrigues, M.A.S., Ferreira, J.Z., 2014, *Electrodialysis and Water Reuse*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.25, 26, 68, 133-135, 137.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O., 1993, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, p.130-131, 334.
- Bui, X.-T., Chimchaisri, C., Fujioka, T., Varjani, S., 2019, *Water and Wastewater Treatment Technologies*, Springer, p.82, 369-370, 510.
- Caetano, A., De Pinho, M.N., Drioli, E., Muntau, H., 1995, *Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment*, Environmental Science and Technology-Volume 1, Kluwer Academic Publishers, p.1, 2, 25-27, 31, 45, 50, 52-54, 104, 133.
- Castaneda, L.F., Walsh, F.C., Nava, J.L., De Leon, C.P., 2017, Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and application, *Electrochimica Acta*, 258, 1115-1139.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Charcosset, C., 2012, Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals, Elsevier Science Publishers B.V., p.102, 106, 107.
- Chen, X., Chen, G.Q., Wang, Q., Xu, T., Kentish, S.E., 2020, Transforming salty whey into cleaning chemicals using electro-dialysis with bipolar membranes, *Desalination*, 492, 114598.
- Dai, Z., Ansaloni, L., Deng, L., 2016, Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review, *Green Energy & Environment*, 1, 102-128.
- Dalane, K., Dai, Z., Mogseth, G., Hillestad, M., Deng, L., 2017, Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 39, 101-117.
- Dara, S., Lindstrom, M., English, J., Bonakdarpour, A., Wetton, B., vd., 2017, Conversion of saline water and dissolved carbon dioxide into value-added chemicals by electro-dialysis, *Journal of CO₂ Utilization*, 19, 177-184.
- Das, A.K., Bhushan, M., Shahi, V.K., 2019, Cation exchange membrane based on side chain grafted sulfonic acid with poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for electro-electro-dialysis, *Journal of Membrane Science*, 580, 134-142.
- De Belder, A.N., 2003, Dextran, Amersham Biosciences, p.9, 11.
- De Q.Santiago Santos, G., De Salles Pupo, M.M., Vasconcelos, V.M., Eguiluz, B.K.I., Banda, G.R.S., 2018, Chapter 4: Electroflotaion, *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, 77-118.
- Denkhaus, E., Salnikow, K., 2002, Nickel essentiality, toxicity and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 35-56.
- Dos Santos, C.S.L., Reis, M.H.M., Cardoso, V.L., De Resende, M.M., 2019, Electro-dialysis for removal of chromium (VI) from effluent: Analysis of concentrated solution saturation, 7, 103380.
- Duan, X., Wang, C., Wang, T., Xie, X., Zhou, X., Ye, Y., 2018, A polysulfone-based anion Exchange membrane for phosphoric acid concentration and purification by electro-electro-dialysis, *Journal of Membrane Science*, 552, 86-94.
- Eckenfelder, W.W., 2000, *Industrial Water Pollution Control*, Third Edition, Mc Graw Hill, p.109-110, 112.
- Ertürk, E., Carus, E., Görgülü, A., 2019, Pure water production technology by electrodeionization method in dark factories scope, *Procedia Computer Science*, 158, 222-226.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eykamp, W., 1995, Chapter 1 Mikrofiltration and ultrafiltration, Membrane Science and Technology, 2, 1-43.
- Fan, J., Hunter, L., 2009, Engineering Apparel Fabrics and Garments, Woodhead Publishing in Textiles: Number 96, CRC Press, p.291.
- Ferreira, L.C., Ferreira, L.C., Cardoso, V.L., Filho, U.C., 2019, Mn (II) removal from water using emulsion liquid membrane composed of chelating agents and biosurfactant produced in loco, Journal of Water Proces Engineering, 29, 10792.
- Fidaleo, M., Moresi, M., 2006, Electrodialysis applications in the food industry, Advances in Food and Nutrition Research, 51, 265-360.
- Fu, F., Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewater: A Review, Journal of Environmental Management, 92, 407-418.
- Gering, K.L., Scamehorn, J.F., 1988, Use of electrodialysis to remove heavy metals from water, Separation Science and Technology, 23(14-15), 2231-2267.
- Gherasim, C.-V., Krivcik, J., Mikulasek, P., 2014, Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 256, 324-334.
- Güvenç, A., Karabacakoğlu, B., 2005, Use of electrodialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater, Desalination, 172, 7-17.
- Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C., MacDougall, B.R., 2015, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 471(2174).
- Halling-Sorensen, B., Jorgensen, S.E., 1993, The Removal of Nitrogen Compounds from Wastewater, Elsevier Science Publishers B.V., p.347.
- Hassan, G.K., Massanet-Nicolau, J., Dinsdale, R., Jones, R.J., Abo-Aly, M.M., El-Gohary, F.A., Guwy, A., 2019, A novel method for increasing biohydrogen production from food waste using electrodialysis, Internal Journal of Hydrogen Energy, 44, 14715-14720.
- Hoek, E.M.V., Tarabara V.V., 2013, Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Wiley, Chapter: Introduction, p.2., Chapter: Inorganic membrane filtration, modeling microfiltration and ultrafiltration, p.3., Chapter: Gas separation membranes, p.20., Chapter: Thin films and membranes with hierarchical porosity, p.21., Chapter: CO2 capture, p.4-5., Chapter: Surface modification of membranes, p.1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jaegher, B.D., Larumbe, E., Schepper, W.D., Verliefe, A., Nopens, I., 2020, Colloidal fouling in electrodialysis: A neural differential equations model, *Separation and Purification Technology*, 249, 116936.
- Jang, J., Kang, Y., Han, J.-H., Jang, K., Kim, C.-M., vd., 2020, Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradients power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes, *Desalination*, 491, 114540.
- Jose, C., Briand, L.E., Michlig, N., Repetti, M.R., Benedetich, C., vd., 2021, Isolation of ibuprofen enantiomers and racemic esters through electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 618, 118714.
- Jusoh, N., Sulaiman, R.N.R., Othman, N., Noah, N.F.M., Rosly, M.B., vd., 2020, Development of vegetable oil-based emulsion liquid membrane for downstream processing of bio-succinic acid, *Food and Bioproducts Processing*, 119, 161-169.
- Kabay, N., Arar, Ö., Samatya, S., Yüksel, Ü., Yüksel, M., 2008, Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 107-113.
- Kananova, N., Machuca, L., Tvrznik, D., 2014, Determination of limiting current density for different electrodialysis modules, *Chemical Papers*, 68(3), 324-329.
- Kanavova, N., Machuca, L., 2014, A novel method for limiting current calculation in electrodialysis modules, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 58, 125-130.
- Karabacakoğlu, B., Tezakıl, F., Güvenç, A., 2014, Removal of hardness by electrodialysis using homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes, *Desalination and Water Treatment*, 54(1), 8-14.
- Khayet, M., Matsuura, T., 2011, *Membrane Distillation Principles and Applications*, Elsevier Science Publishers B.V., p.1, 2, 9, 17, 19.
- Kontturi, K., Murtomaki, L., Manzanares, J.A., 2008, *Ionic Transport Processes*, Oxford University Press Inc, p.152.
- Koyuncu, İ., 2018, Su/Atık su arıtımı ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları- Cilt 1: Membran Teknolojileri ve Su Arıtma, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 1. Baskı, Yıldızlar Ofset Matbaacılık Yayıncılık Reklam İç ve Dış Ticaret Limited Şirketi, Bölüm 1: s.14, 17-18., Bölüm 2: s.50., Bölüm 3: s.64, 66, 70, 74, 79.
- Kreysa, G., Ota, K.-I., Savinell, R., 2014, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer Science+Business Media New York, p.1126.
- Laksminarayanaiah, N., 1965, Transport phenomena in artificial membranes, *Chemical review*, 65 (5), 491-565.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, C., Ramasamy, D.L., Sillanpää, Repo, E., 2021, Separation and concentration of rare earth elements from wastewater using electro dialysis technology, Separation and Purification Technology, 254, 117442.
- Li, J., Zhu, J., Wang, J., Yuan, S., Lin, J., vd., 2017, Charge-assisted ultrafiltration membranes for monovalent ions separation in electro dialysis, Journal of Applied Polymer Science, 135 (24), 45692.
- Li, Z., Mao, S., Yang, Y., Sun, Z., Zhao, R., 2021, Controllable synthesis of a hollow core-shell Co-Fe layered double hydroxide derived from Co-MOF and its application in capacitive deionization, Journal of Colloid and Interface Science, 585, 85-94.
- Liu, F., Zhang, G., Zhang, H., Mo, J., 2008, Performance evaluation of electrodeionization process based on ionic equilibrium with plate and frame modules, Desalination, 221, 425-432.
- Liu, Z., Zhang, L., Li, L., Zhang, S., 2019, Separation of olefin/paraffin by electro dialysis, Separation and Purification Technology, 218, 20-24.
- Losiewicz, B., Dercz, G., Popczyk, M., 2015, Electrode materials, Solid State Phenomena, 228, 3-15.
- Maheshwari, K., Agrawal, M., 2020, Advances in capacitive deionization as an effective technique for reverse osmosis reject stream treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 104413.
- Manahan, S.E., 2007, Environmental Science and Technology: A Sustainable Approach to Green Science and Technology, Second Edition, CRC Press, p.115, 308-309.
- Manahan, S.E., 2010, Environmental Chemistry, Ninth Edition, CRC Press, p.497-498, 688.
- Manahan, S.E., 2013, Fundamentals of Environmental and Toxicological Chemistry: Sustainable Science, Fourth Edition, CRC Press, p.76.
- Manahan, S.E., 2017, Environmental Chemistry, Tenth Edition, CRC Press, p.136.
- Marcano, J.G.S., Tsotsis, T.T., 2002, Catalytic membranes and Membrane Reactors, Wiley, p.1.
- Merbel, N.C., Hageman, J.J., Brinkman, U.A., 1993, Membrane-based sample preparation for chromatography, Journal of Chromatography, 634, 1-29.
- Min, K.J., Kim, J.H., Park, K.Y., 2021, Characteristics of heavy metal separation and determination of limiting current density in a pilot-scale electro dialysis process for plating wastewater treatment, Science of the Total Environment, 757, 143762.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mohammadi, R., Ramasamy, D.L., Sillanpää, M., 2021, Enhancement of nitrate removal and recovery from municipal wastewater through single- and multi-batch electro dialysis: Process optimisation and energy consumption, 498, 114726.
- Mohammadi, T., Razmi, A., Sadrzadeh, M., 2004, Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electro dialysis, *Desalination*, 167, 379-385.
- Mohanty, K., Purkait, M.K., 2011, *Membrane Technologies and Applications*, CRC Press, Chapter 1: p.1-2., Chapter 2: s.19., Chapter 4: s.58., Chapter 15: s.255-256., Chapter 23: s.428.
- Mulder, M., 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, p.271, 273.
- Mulder, M., 1994, Energy requirements in membrane separation processes, *Membrane Processes in Separation and Purification*, 445-475.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition*, Kluwer Academic Publishers, p.5, 6, 12, 15-16, 282, 284-286, 293-294, 303, 307, 364, 365.
- Nagy, E., 2019, Chapter 15-Nanofiltration, *Basic equations of mass transport through a membrane layer (second edition)*, 417-428.
- Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., 2007, Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination*, 217, 181-190.
- Pandey, S., 2017, A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment, *Journal of Molecular Liquid*, 241, 1091-1113.
- Parulekar, S.J., 1998, Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electro dialysis, *Journal of Membrane Science*, 148, 91-103.
- Perez-Herranz, V., Guinon, J.L. and Garcia-Anton, J., 2000, A new technique for the visualization of the concentration boundary layer in an electro dialysis cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (7), 809-816.
- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., 1999, Analytical applications of separation techniques through membranes, *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.
- Porter, M.C., 1991, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publication, Reprint Edition, p.502, 507, 508.
- Rizvi, A., Parveen, S., Khan, S., Naseem, I., 2020, Nickel toxicology with reference to male molecular reproductive physiology, *Reproductive Biology*, 20, 3-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rotta, E.H., Bitencourt, C.S., Marder, L., Bernardes, A.M., 2019, Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 573, 293-300.
- Rosly, M.B., Jusoh, N., Othman, N., Rahman, H.A., Noah, N.F.M., vd., 2019, Effect and optimization parameters of phenol removal in emulsion liquid membrane process via fractional-factorial design, *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 268-278.
- Rosly, M.B., Jusoh, N., Othman, N., Rahman, H.A., Sulaiman, R.N.R., vd., 2020, stability of emulsion liquid membrane using bifunctional diluent and blended nonionic surfactant for phenol removal, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 148, 107790.
- Rottiers, T., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B., Van der Bruggen, B., Pinoy, L., 2014, Influence of the type of anion membrane on solvent flux and back diffusion in electrodialysis of concentrated NaCl solutions, *Chemical Engineering Science*, 113, 95-100.
- Sadrzadeh, M., Razmi, A., Mohammadi, T., 2007, Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis, *Desalination*, 205, 53-61.
- Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., 2008, Sea water desalination using electrodialysis, *Desalination*, 221, 440-447.
- Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., 2009, Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation, *Desalination*, 249, 279-285.
- Sanchez, M.L., 2008, *Causes and Effects of Heavy Metal Pollution*, Nova Science Publishers, p.344.
- Sanchez-Hachair, A., Hofmann, A., 2018, Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV-visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry, *Comptes Rendus Chimie*, 21, 890-896.
- Sandell, E.B., 1978, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, *Chemical Analysis a Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Application*, Fourth Edition, New York Wiley, p.191-195, 46.
- Schorr, M., 2011, *Desalination Trend and Technologies*, Intech Open Access Publishers, p.4.
- Scott, K., Hughes, R., 1996, *Industrial Membrane Separation Technology*, Springer Science + Business Media, p.21, 185, 186, 187, 218.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sen, T.K., 2018, Air, Gas and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents, CRC Press, p.40.
- Shah, S.R., Wriqth, N.C., Nepsky, P.A., Winter V, A.G., 2018, Cost-optimal design of a batch electro dialysis system for domestic desalination of brackish groundwater, Desalination, 443, 198-211.
- Shaposhnik, V.A. and Kesore, K., 1997, An early history of electro dialysis with permselective membranes, Journal of Membrane Science, 136, 35-39.
- Shen, P.K., Wang, C.-Y., Jiang, S.P., Sun, X., Zhang, J., 2016, Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies, CRC Press, p.590.
- Shih, M-C., 2005, An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes, Desalination, 172, 85-97.
- Spellman, F.R., 2003, Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, Lewis Publishers, Chapter 10: Basic water chemistry-10.6.5: Metal.
- Strathmann, H., 1994, Electro dialytic membrane processes and their practical application, Environmental Oriented Electrochemistry, 495-533.
- Strathmann, H., 2001, Membrane separation processes: current relevance and future opportunities, AIChE Journal, 47, 1077-1087.
- Strathmann, H., 2004, Assessment of electro dialysis water desalination process costs.
- Strathmann, H., 2010, Electro dialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination, 264, 268-288.
- Symons, R., Chatterji, R., Whenan, K., Horvath, R., Thomas, P.S., 2017, Blood gas analysis and instrumentation, Reference Module in Biomedical Sciences.
- Tado, K., Sakai, F., Sano, Y., Nakayama, A., 2016, An analysis on ion transport process in Electro dialysis desalination, Desalination, 378, 60-66.
- Tanaka, Y., 2007, Ion Exchanges Membranes Fundamentals and Applications, Membrane Science and Technology Series-12, Elsevier Science Publishers B.V., p.17, 59, 321.
- Tandon, R.K., Crisp, P.T., Ellis, J., Baker, R.S., 1984, Effect of pH on chromium (VI) species in solution, Talanta, 31(3), 227-228.
- Tivari, A., Kuralay, F., Uzun, L., 2017, Advanced Electrodes Materials, Wiley, p.3.
- Tvrzник, D., 2017, Effect of electrode area on demineralization performance and the distribution of current density in an industrial-scale Electro dialysis stack, Desalination, 412, 49-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Unceta, N., Séby, F., Malherbe, J., Donard, O.F.X., 2010, Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(3), 1097-1111.
- Valero, F., Barcelo, A., Arbos, R., 2011, Electrodialysis technology – theory and applications, *Desalination Trends and Technologies*, 1:1-20.
- Van Oss, C.J., 2008, The extended DLVO theory, *The Properties of Water and Their Role in Colloidal and Biological Systems*, 31-48.
- Walsh, F.C., Pletcher, D., 1993, *Industrial Electrochemistry*, Second Edition, Springer Science + Business Media LLC, p.92.
- Wang, C., Li, T., Yu, G., Deng, S., 2021, Removal of low concentration of nickel ions in electroplating wastewater by combination of electrodialysis and electrodeposition, *Chemosphere*, 263, 128208.
- Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammas, N.K., 2011, Membrane and Desalination Technologies, *Handbook of Environmental Engineering-Volume 13*, Humana Press, p.2, 5-8, 49-50, 281, 658.
- Ward, A.J., Arola, K., Thompson Brewster, E., Mehta, C.M., Batstone, D.J., 2018, Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis, *Water Research*, 135, 57-65.
- Wei, P., Xia, A., Liao, Q., Sun, C., Huang, Y., vd., 2018, Enhancing fermentative hydrogen production with the removal of volatile fatty acids by electrodialysis, *Bioresource Technology*, 263, 437-443.
- Wendt, H., Kreysa, G., 1999, *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.194, 195.
- Wesley, W.A., 1952, The electrochemistry of nickel, *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(5), 957-965.
- Wiley-VCH, 2007, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Chapter: Ion Exchangers, p.21.
- Winston ho, W.S., Sirkar, K.K., 1992, *Membrane Handbook*, Springer Science+Business Media, Chapter 20: p.257-258.
- Wu, W., Shabhag, S., Chang, J., Rutt, A., Whitacre, J.F., 2015, Relating electrolyte concentration to performance and stability for NaTi₂(PO₄) / Na_{0,44}MnO₂ aqueous sodium-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6), A803-A808.
- Xu, T., 2005, Ion Exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science, Review*, 263, 1-29.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yaşa, E., 2010, Ters Osmoz (TO) Su Arıtma Tekniği ve Muhtelif Kullanım Alanları, http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/3a23ae85df37f66_ek.pdf?dergi=1045, erişim tarihi: 22.11.2020.
- Yunfeng, S., Zhongwei, Z., 2018, Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electro dialysis techniques, Separation and Purification Technology, 206, 335-342.
- Zahakifar, F., Kesthkar, A.R., Zamani S.E., Moosavian, M.A., 2020, Use of response surface methodology for optimization of thorium (IV) removal from aqueous solutions by electrodeionization (EDI), Progress in Nuclear Energy, 124, 103335.
- Zhang, Xu., Han, X., Yan, X., Chen, X., Jin, Z., vd., 2019, Continues synthesis of high purity KNO_3 through electro dialysis metathesis, Separation and Purification Technology, 222, 85-91.
- Zhang, Z., Zhang, W., Chehimi, M.M., 2021, Membrane Technology Enhancement for Environmental Protection and Sustainable Industrial Growth, Springer International Publishing, p.92, 93.
- Zheng, H., Gong, X., Yang, Y., Yang, J., Yang, X., vd., 2017, Concentration of nitrogen as new energy source from wastewater by electrodeionization, Energy Procedia, 142, 1421-1426.

EK AÇIKLAMALAR**Ek****Sayfa**

Ek Açıklamalar-A: Örnek Hesaplamalar

149

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar-A: Örnek Hesaplamalar

Geri kazanım yüzdesi:

Çizelge 7.5'ten alınan 50 mg/L Cr (VI) çözeltisi için, 25 volt gerilim uygulandığı zaman 90.dakikadaki giderim verimi denklem (6.3) ile hesaplanmıştır. Örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Giderim Verimi (GV)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100$$

$$\% \text{ GV} = \frac{(50,000 - 1,050)}{1,050} * 100 = \% 97,9$$

Enerji tüketimi:

Çizelge 7.5'ten alınan 50 mg/L Cr (VI) çözeltisi için, 25 volt gerilim uygulandığı zaman 90.dakikadaki enerji tüketimi denklem (6.4) ile hesaplanmıştır. Akım değerlerinin ortalaması alınmıştır. Örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$\text{Enerji Tüketimi (ET)} = \frac{W * t}{V} = \frac{\text{watt} * \text{saat}}{\text{hacim(L)}} = \frac{\text{akım} * \text{gerilim}}{\text{hacim}} = \frac{i * V}{L}$$

$$i \text{ (Akım ortalaması)} = \frac{(0,11 + 0,15 + 0,14 + 0,13 + 0,10 + 0,07 + 0,02)}{7} = 0,10286 \text{ amper}$$

$$ET = \frac{0,10286 \text{ amper} * 25 \text{ (V)} * 90 \text{ dk} * \frac{1 \text{ saat}}{60 \text{ dk}}}{100 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} = 38,571 \frac{\text{watt} * \text{saat}}{\text{L}}$$

Akım Verimi:

Çizelge 7.5'ten alınan 50 mg/L Cr (VI) çözeltisi için, 25 volt gerilim uygulandığı zaman 90.dakikadaki akım verimi denklem (6.5) ile hesaplanmıştır. Akım değerlerinin ortalaması alınmıştır. Örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$\text{Akım Verimi (\% AV)} = \frac{z F Q_f (C_i - C_0)}{N I} * 100$$

$$I (\text{akım ortalaması}) = \frac{0,11+0,15+0,14+0,13+0,10+0,07+0,02}{7} = 0,10286 \text{ amper}$$

$$Q_f = 40,3 \frac{\text{mL}}{\text{dk}} * \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ mL}} * \frac{\text{dk}}{60\text{s}} = 6,72 * \frac{10^{-7} \text{ m}^3}{\text{s}}$$

$$C_i - C_0 = \frac{(50-1,050)\text{mg}}{\text{L}} * \frac{\text{L}}{0,001\text{m}^3} * 1 \text{ mol} \frac{\text{dikromat}}{215,992\text{g}} * \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} = 0,2265 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\% \text{ AV} = \frac{(2) \left(96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \right) \left(6,72 * \frac{10^{-7} \text{ m}^3}{\text{s}} \right) \left(0,2265 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)}{(1)(0,10286 \text{ amper})} * 100 = 28,558$$

Akı:

Çizelge 7.5'ten alınan 50 mg/L Cr (VI) çözeltisi için, 25 volt gerilim uygulandığı zaman 90.dakikadaki akım verimi denklem (6.6) ile hesaplanmıştır. Örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$J = (C_i - C_f) \frac{Q}{n A}$$

$$C_i - C_f = \frac{(50-1,050)\text{mg}}{\text{L}} * 1 \text{ mol} \frac{\text{dikromat}}{215,992\text{g}} * \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} = 2,266 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$Q = 40,3 \frac{\text{mL}}{\text{dk}} * \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{\text{dk}}{60\text{s}} = 6,7167 * 10^{-4} \left(\frac{\text{L}}{\text{s}} \right)$$

$$J = \left(\left(2,266 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) * \frac{6,7167 * 10^{-4} \left(\frac{\text{L}}{\text{s}} \right)}{(1)(1,4 * 10^{-5} \text{ m}^2)} \right) = 0,0108 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$