

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESLERİN TIKANMA
MEKANİZMASI VE ÖNLEME ÇALIŞMALARININ ANALİZİ: SIZINTI SUYU
ÖRNEĞİ**

SENEM YAZICI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. UĞUR KURT**

İSTANBUL, 2012

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESLERİN TIKANMA
MEKANİZMASI VE ÖNLEME ÇALIŞMALARININ ANALİZİ: SIZINTI SUYU
ÖRNEĞİ**

SENEM YAZICI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. UĞUR KURT**

İSTANBUL, 2012

Bu alışma, TÜBİTAK tarafından 109 Y 285 numaralı Araştırma Projesi ile desteklenmiştir.

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESLERİN TIKANMA
MEKANİZMASI VE ÖNLEME ÇALIŞMALARININ ANALİZİ: SIZINTI SUYU
ÖRNEĞİ**

Senem YAZICI tarafından hazırlanan tez çalışması 05.01.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKÇI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Vedat UYAK

İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Öncelikli olarak tez çalışmamın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı saygı değer hocalarım Prof. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ, Doç. Dr. Yaşar AVŞAR ve tez danışmanım saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT' a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın başından sonuna kadar her aşamasında yardımlarını, desteklerini ve bilgi birikimini benden esirgemeyen saygı değer hocam Arş. Gör. Fatih İLHAN' a, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşlarım Arş. Gör. Hanife SARI ve Çevre Mühendisi Yakup AYDIN' a teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalar ve tez yazım aşamasında yaşadığım tüm sıkıntıların çözümünde yanımda olan ve manevi desteğini her zaman hissettiren değerli arkadaşım Çevre Mühendisi Lokman GÜVENÇ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca Yurtiçi Yüksek Lisans Bursiyeri olarak beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK – Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı' na teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ve her koşulda yanımda olan, destek, ilgi, anlayış ve hoşgörülerini eksik etmeyen canım anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

Aralık, 2011

Senem YAZICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1.....	18
GİRİŞ.....	18
1.1 Literatür Özeti	18
1.2 Tezin Amacı	20
1.3 Hipotez	21
BÖLÜM 2.....	22
SIZINTI SULARI.....	22
2.1 Sızıntı Suyu Oluşumu.....	22
2.2 Sızıntı Suyu Miktarı	24
2.3 Sızıntı Suyu Kirletici Özellikleri	24
2.4 Sızıntı Suyu Arıtımı	28
2.4.1 Sızıntı Suyu Geri Devri	30
2.4.2 Biyolojik Arıtma	30
2.4.3 Fiziksel/ Kimyasal Arıtma	31
2.4.4 Sızıntı Suyunun Membran Proseslerle Arıtımı	31
2.4.4.1 Elektrodiyaliz Membran Sistem ile Arıtma Uygulamaları	32
2.4.5 Diğer Yöntemler	33
BÖLÜM 3.....	35
MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ	35
3.1 Membran Sistemlerin Tarihsel Gelişimi.....	35
3.2 Membran Proses.....	37
3.2.1 Membran Performansı.....	39

3.2.1.1 Akı.....	39
3.2.1.2 Giderim Verimi	39
3.3 Membran Yapısı	40
3.3.1 Membranların Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması	40
3.3.2 Membranların Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması	41
3.3.3 Membranların Geometrilere Göre Sınıflandırılması	41
3.3.4 Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	45
3.3.4.1 Organik Membranlar	45
3.3.4.2 İnorganik Membranlar	46
3.4 Membran Prosesler	47
3.4.1 Mikrofiltrasyon (MF)	48
3.4.2 Ultrafiltrasyon (UF)	50
3.4.3 Nanofiltrasyon (NF)	51
3.4.4 Ters Osmoz (RO)	52
3.4.5 Gaz Ayırma	54
3.4.6 Pervaporasyon (PV)	55
3.4.7 Elektromembran	56
3.4.7.1 Elektro-Elektrodiyaliz	57
3.4.7.2 Membran Elektroliz	57
3.4.7.3 Elektrodializ	58
BÖLÜM 4	59
ELEKTRODİYALİZ TEKNOLOJİSİ	59
4.1 Elektrodializ	59
4.2 Elektrodializ İşleyiş Prensibi	63
4.2.1 ED İşleyiş Parametreleri	64
4.3 Elektrodializ İşleyişini Tamamlayıcı Faktörler	67
4.3.1 İyon Seçici membranlar	67
4.3.2 Bipolar Membranlar	72
4.3.2.1 Bipolar Membran Prosesi	73
4.3.3 Doğru Akım Kaynağı	75
4.3.4 Elektrotlar	75
4.3.5 Çözücüler ve Elektrolitler	77
4.3.6 Elektrodializ Hücresi	77
BÖLÜM 5	80
MEMBRAN PROSESLERDE TIKANMA MEKANİZMASI	80
5.1 Membran Tıkanıklığını Etkileyen Faktörler	80
5.2 Konsantrasyon Polarizasyon	81
5.3 ED Membranlarda Tıkanma Mekanizması	86
5.3.1 ED Membranlarda Sınır Akım Yoğunluğu ve Derişim Polarizasyonu	87
5.4 Membran Yüzeyinde Birikime Neden Olan Türler	88
5.4.1 Organik Maddeler	88
5.4.2 Kolloidal Parçacıklar	88
5.4.3 Biyolojik Organizmalar	89
5.4.4 Silika	89

5.5	Membran Yüzeyinde Tıkanma Tipleri	90
5.5.1	Tam Tıkanma.....	90
5.5.2	Kümülatif Tıkanma	90
5.5.3	Tahribatlı Tıkanma	91
5.5.4	Tersinir ve Tersinir Olmayan Tıkanma	91
5.6	Membran Sistemlerde Tıkanma Kontrolü ve Önleme Çalışmaları	93
5.6.1	Ön Arıtma.....	93
5.6.2	Membran Temizleme.....	95
5.6.2.1	Hidrolik Temizleme	96
5.6.2.2	Mekanik Temizleme	97
5.6.2.3	Kimyasal Temizleme.....	97
5.6.2.4	Elektriksel Temizleme	99
5.6.3	Membran Modifikasyonu	99
5.6.4	Tıkanma kontrolü Sağlayan İndeksler	100
5.7	Elektrodiyaliz Bipolar Membran Sistemlerde Tıkanma Mekanizması ve Kontrolü Üzerine Yapılmış Çalışmalar	102
BÖLÜM 6.....		104
MATERYAL METOD		104
6.1	Sızıntı Suyu Temini	105
6.2	Ön Arıtma Prosesi	106
6.2.1	Elektrokoagülasyon Prosesi	107
6.2.2	Ultrafiltrasyon + İyon Değişiriciler ve Mikrofiltrasyon + İyon Değişiriciler.....	108
6.3	Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) Reaktörü	109
6.3.1	EDBM Sistem İşletme Şartlarının Belirlenmesi	114
6.3.1.1	Akım	115
6.3.1.2	Sıcaklık.....	116
6.3.1.3	Debi	116
6.3.1.4	Membran Sayısı.....	116
6.3.1.5	Süre	117
6.4	Ölçüm ve Analiz Yöntemleri.....	118
BÖLÜM 7.....		119
DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR		119
7.1	Ön Arıtma.....	119
7.1.1	Elektrokoagülasyon, Santrifüj + Ultrafiltrasyon ve Kimyasal Koagülasyon Arıtma Sonuçları	119
7.1.2	Ultrafiltrasyon + ID ve Mikrofiltrasyon + ID Arıtma Sonuçları	120
7.2	Ön Arıtılmış Sızıntı Suyunun Elektrodiyaliz Bipolar Membran Proses ile Arıtımı	126
7.2.1	EK ile Ön Arıtılmış Sızıntı Suyunun EDBM' ye Beslenmesi	126
7.2.2	UF + ID 5 ile Ön Arıtılmış Sızıntı Suyunun EDBM' ye Beslenmesi.....	127
7.3	Elektrodiyaliz Bipolar Membran Proses Arıtma Sonuçları.....	130
7.4	EDBM Sistem Tıkanma Mekanizması Tanımı.....	134
7.4.1	İyon Seçici Membran Özellikleri.....	134

7.4.2	Membranlar Üzerinde Taramalı Elektron Mikroskobu ve Yarı Kantitatif Element Analizleri	136
7.4.2.1	Anyon Seçici Membran SEM ve Elemental Analiz Sonuçları.....	136
7.4.2.2	Kasyon Seçici Membran SEM ve Elemental Analiz Sonuçları.....	140
7.4.2.3	Bipolar Membran SEM ve Elemental Analiz Sonuçları	144
7.5	Kirlenmiş Membranları Temizleme Çalışmaları	147
7.5.1	Kutupları Ters Bağlama ve Fiziksel Temizleme	147
7.5.2	Asit ile Temizleme	150
BÖLÜM 8		153
SONUÇ ve ÖNERİLER		153
KAYNAKLAR		157
ÖZGEÇMİŞ		165

SİMGE LİSTESİ

Ca ⁺²	Kalsiyum
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
Mg ⁺²	Magnezyum
NH ₄ ⁺	Amonyum
Na ⁺	Sodyum
K ⁺	Potasyum
Fe ⁺²	Demir
Mn ⁺²	Mangan
Cl ⁻	Klorür
SO ₄ ⁻²	Sülfat
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat
TN	Toplam Azot
TKN	Toplam Kejhdaht Azotu
NH ₃ -N	Amonyak-Azotu
TP	Toplam Fosfor
HNO ₃	Nitrik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
NH ₃	Amonyak
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TÇK	Toplam Çözünmüş Katılar
TOK	Toplam Organik Karbon

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASM	Anyon Seçici Membran
BM	Bipolar Membran
ED	Elektrodiyaliz
EDBM	Elektrodiyaliz Bipolar Membran
EED	Elektro-elektrodiyaliz
EK	Elektrokoagülasyon
ID	İyon değıştirici
KK	Kimyasal Koagülasyon
KSM	Katyon Seçici Membran
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı
NF	Nanofiltrasyon
PV	Pervaporasyon
RO	Ters Osmoz
S	Santrifüj
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
VP	Vakum Pervaporasyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyuna geçiş durumları, A: doğrudan çözünme, B: biyolojik ayrışma, C: kimyasal çözünme [14]	23
Şekil 2.2	Sızıntı suyu arıtımında kullanılan yöntemler	29
Şekil 3.1	Membran ayırma prosesi	37
Şekil 3.2	Membran proseslerde giriş ve çıkış akımları	38
Şekil 3.3	Tüp şeklindeki membran modülü [56]	42
Şekil 3.4	Hollow fiber membran modülü [56].....	42
Şekil 3.5	Spiral sarımlı membran modülü [54].....	43
Şekil 3.6	Doğal gazlardan helyumun ayrılması için Stern ve ark. tarafından yapılan ilk plaka-çerçeve membran modülü [56]	44
Şekil 3.7	Membran proseslere genel bakış	48
Şekil 3.8	Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi.....	49
Şekil 3.9	Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi	51
Şekil 3.10	Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi.....	52
Şekil 3.11	Osmoz ve ters osmozun şematik anlatımı	53
Şekil 3.12	Ters osmoz membran ayırma prosesi	54
Şekil 3.13	Amonyak reaktörü atık gaz akımından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş membran sisteminin basitleştirilmiş akış şeması [61]	55
Şekil 3.14	Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi [61]	55
Şekil 3.15	Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi [63].....	57
Şekil 3.16	Bir katyon seçici membran kullanılarak kostik soda ve klor üretim prensibi [63].....	57
Şekil 4.1	İlk elektrodializ cihazı [64]	59
Şekil 4.2	Elektrodializ prosesinde; a: elektriksel akım olmadığında, b:elektriksel akım uygulandığında iyon dağılımları (katyon, anyon), A:anyon seçici membran, K:katyon seçici membran[64]	60
Şekil 4.3	Elektrodializ sistemin işleyiş prensibi K; katyon seçici membran, A; anyon seçici membran.....	63
Şekil 4.4	Hücre çiftine uygulanan dirençler [49]	65
Şekil 4.5	İyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği [67], [75].....	66
Şekil 4.6	Çeşitli iyon derişimleri için iyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği [67], [75]	66
Şekil 4.7	İyon seçici membranların tarihsel gelişim süreci[76]	68
Şekil 4.8	Bir katyon seçici membran modeli [58].....	69

Şekil 4.9	Katyon ve anyon seçici membranlarda kullanılan iyon seçici gruplar [73].....	71
Şekil 4.10	EDBM sistemlerin gelişim kronolojisi [81].....	73
Şekil 4.11	Bipolar membran ve EDBM: BP, bipolar membran; A, anyon seçici membran; C, katyon seçici membran; M+, katyon; X-, anyon; H+, hidrojen iyonu; R, OH veya CH ₃ O. (a) bipolar membran ve fonksiyonları; (b) asit ve baz üretimi; (c) asit üretimi; (d) baz üretimi [81]	75
Şekil 4.12	Membran ve spacer arası çözelti giriş ve çıkışlarını gösteren bir elektrodializ hücresi [93]	78
Şekil 4.13	Elektrodializde çözelti dağıtıcı iki spacer [58].....	79
Şekil 5.1	Membran yüzeyinde kirlilik artışı ile akıda meydana gelen azalma [95] ..	81
Şekil 5.2	Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri [48].....	82
Şekil 5.3	Kararlı hal koşulları altında konsantrasyon polarizasyon etkisi [80]	83
Şekil 5.4	Elektrodializ sırasında katyon seçici membranının her iki yüzeyinde laminar sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C, iyon derişimi, b ve m alt indisleri yığın çözeltiyi, c ve d üst indisleri ise derişik ve seyreltik akımı ifade eder) [73]	87
Şekil 5.5	Tersinir ve tersinir olmayan tıkanma [112]	91
Şekil 5.6	Geri yıkamanın akı değişimine etkisi [73].....	96
Şekil 5.7	Silt yoğunluk indeksi deney düzeneği.....	101
Şekil 6.1	Çalışmanın genel akış diyagramı.....	104
Şekil 6.2	Sızıntı suyu anyon-katyon diyagramı.....	106
Şekil 6.3	Elektrokoagülasyonun gerçekleştiği kesikli reaktör	107
Şekil 6.4	Ham sızıntı suyuna uygulanan ön arıtma prosesi, HSS+KF+UF+ID+ID+ID+ID+ID (A: ultrafiltrasyon membranı, ID: iyon değiştirici)	108
Şekil 6.5	Elektrodializ bipolar membran reaktörün şematik gösterimi	110
Şekil 6.6	Elektrodializ bipolar membran reaktör	110
Şekil 6.7	EDBM sistem fonksiyonel parçaları 1, 2: elektrotlar, 3, 5: spacer ve membran yapıları, 4: ayar vidası	111
Şekil 6.8	İyon seçici membranların resimleri K; katyon seçici, A; anyon seçici, B; bipolar membran.....	111
Şekil 6.9	EDBM hücresinde kullanılan membranların büyüklükleri (mm)	111
Şekil 6.10	Spacer resimleri: (1 nolu spacer farklı yönlerde yerleştirilerek asit, baz ve tuz (atıksu) spacer olarak kullanılırken, 2 nolu spacer ED hücresi başında ve sonunda end spacer olarak kullanılır.).....	112
Şekil 6.11	EDBM proses asit, baz, atıksu giriş ve çıkış akımları ile membran ve spacer dizilişleri	112
Şekil 6.12	EDBM hücresi membran ve spacer sıralanışı	113
Şekil 7.1	EK, S + UF, KK ön arıtma verimlerinin karşılaştırılması [115]	119
Şekil 7.2	Ön arıtma prosesleri için anyon değişimi	121
Şekil 7.3	Ön arıtma prosesleri için katyon değişimleri.....	122
Şekil 7.4	Ham sızıntı suyu ve 3 numaralı ön arıtma prosesine ait katyon değişimleri	124
Şekil 7.5	HSS, 2 ve 3 numaralı ön arıtma sonuçları.....	124
Şekil 7.6	2 ve 3 numaralı ön arıtma verimleri	125

Şekil 7.7	EK ile ön arıtılmış sızıntı suyu için 1 membran ile işletilen EDBM sistem akı-zaman grafiği	127
Şekil 7.8	UF + ID 5 ile ön arıtılmış sızıntı suyu için 1 membran takımı ile işletilen EDBM sistem akı – zaman grafiği.....	129
Şekil 7.9	UF + ID 5 ile ön arıtılmış sızıntı suyu için 4 membran takımı ile işletilen EDBM sistem akı – zaman grafiği.....	129
Şekil 7.10	Ön arıtma prosesleri ve membran sayılarına bağlı akı düşüşleri	130
Şekil 7.11	EDBM ile 4. çalışma iletkenlik sonuçları	131
Şekil 7.12	EDBM ile 4. çalışma pH sonuçları	132
Şekil 7.13	EDBM ile 4. çalışma sonuçları	132
Şekil 7.14	En optimum EDBM prosesi (1 membran – 25 V) akım değişimi	132
Şekil 7.15	UF + ID 5 ve EDBM prosesleri arıtma sonuçları	133
Şekil 7.16	Anyonik membran FTIR analiz sonucu	134
Şekil 7.17	Katyonik membran FTIR analiz sonucu.....	135
Şekil 7.18	Bipolar membran (kahverengi katman) FTIR analiz sonucu.....	135
Şekil 7.19	Bipolar membran (şeffaf katman) FTIR analiz sonucu	136
Şekil 7.20	Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (a)	137
Şekil 7.21	Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (b)	138
Şekil 7.22	Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (c).....	138
Şekil 7.23	Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (d)	139
Şekil 7.24	Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (a)	141
Şekil 7.25	Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (b)	142
Şekil 7.26	Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (c)	142
Şekil 7.27	Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (d)	143
Şekil 7.28	Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (a).....	145
Şekil 7.29	Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (b)	145
Şekil 7.30	Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (c).....	146
Şekil 7.31	Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (d)	146
Şekil 7.32	Fiziksel temizlemenin akı değişimine etkisi	149
Şekil 7.33	Fiziksel temizleme prosesi boyunca iletkenlik değişimi	149
Şekil 7.34	Fiziksel temizleme prosesi boyunca akım değişimi	149
Şekil 7.35	Asit ile temizlemenin akı değişimine etkisi.....	151
Şekil 7.36	Asit ile temizleme prosesi boyunca akım değişimi.....	151
Şekil 7.37	Asit ile temizleme prosesi boyunca iletkenlik değişimi	151

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Sızıntı suyu kompozisyonu [22], [23], [24] 26
Çizelge 2.2	Dünyanın çeşitli bölgelerindeki büyük depo sahalarının tipik sızıntı suyu karakteristiği [25] 27
Çizelge 2.3	Türkiye'nin bazı illerinde sızıntı suyu karakterizasyonu [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32] 28
Çizelge 3.1	Membran proseslerin ticari gelişim süreci [47] 36
Çizelge 3.2	Membranların geometrik yapılarına göre karşılaştırılması [46], [50], [56] 44
Çizelge 3.3	Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri [57] 45
Çizelge 3.4	Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılmaları [48]..... 47
Çizelge 4.1	En çok kullanılan elektrot malzemeleri [91]..... 76
Çizelge 5.1	Membran prosesler üzerine konsantrasyon polarizasyon etkisi [73]..... 85
Çizelge 5.2	Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltmak için uygulanan yöntemler [80] 85
Çizelge 5.3	Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri [3] 92
Çizelge 5.4	Tıkanmaya neden olan kirlilikler ve kontrol yöntemleri [47]..... 93
Çizelge 5.5	Farklı membran proseslere göre farklı membran kirliliği kontrol metotları [73] 95
Çizelge 5.6	Temizleme kimyasallarına genel bir bakış [95] 97
Çizelge 5.7	Farklı kirleticiler için temizleyici kimyasallar [73] 98
Çizelge 6.1	Bu çalışmada kullanılan orta yaşlı sızıntı suyuna ait karakterizasyon değerleri 105
Çizelge 6.2	Orta yaşlı sızıntı suyuna ait katyon – anyon değerleri 106
Çizelge 6.3	EDBM prosesinde kullanılan çözeltiler 113
Çizelge 6.4	EDBM sisteminde kullanılan iyon seçici membranların özellikleri..... 114
Çizelge 6.5	Tuzlu su ile EDBM çalışma setleri 114
Çizelge 6.6	EDBM sistem membran sayısı ve yerleşimi..... 117
Çizelge 6.7	Deneysel çalışmalarda yapılan analiz yöntemleri 118
Çizelge 7.1	Alternatif ön arıtma çalışmaları 121
Çizelge 7.2	Orta yaşlı sızıntı suyu için yapılan optimizasyon çalışmalarına ait çalışma seti 131
Çizelge 7.3	Arıtma Sonuçları 133
Çizelge 7.4	Anyon seçici membranlar üzerindeki kirleticilerin yüzdesel dağılımı ... 140
Çizelge 7.5	Katyon seçici membranlar üzerindeki kirleticilerin yüzdesel dağılımları 143

Çizelge 7.6	Bipolar membran üzerindeki kirleticilerin yüzdesel dağılımı	147
-------------	---	-----

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESLERİN TIKANMA
MEKANİZMASI VE ÖNLEME ÇALIŞMALARININ ANALİZİ: SIZINTI SUYU
ÖRNEĞİ**

Senem YAZICI

Çevre Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT

Elektrodiyaliz bipolar membran (EDBM) prosesi, atıksu arıtımında kullanımı giderek artan bir membran teknolojidir. EDBM prosesi, aynı anda arıtım ve geri kazanım sağlayan bir elektrokimyasal prosestir. Bu proseste, anyon, katyon seçici ve bipolar membranlar kullanılabilir. Bipolar membran kullanımı ile atıksu arıtımı yanısıra asit ve baz üretimi de elde edilebilmektedir. EDBM prosesin en önemli problemi, diğer membran prosesler gibi iyon seçici membranların tıkanmasıdır. Bu çalışmada, iyon seçici membranların tıkanma mekanizmasını belirlemek ve önlemek için EDBM reaktörü ön arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyu ile işletilmiştir. Orta yaşlı sızıntı suyu, ultrafiltrasyon prosesi ve ardından 5 kademeli iyon değiştiriciler ile ön arıtılmıştır. Böylece EDBM sisteme zarar verebilecek partiküller, iyonik kirleticiler ve sertliğe neden olan bileşikler ve % 40 KOİ giderilmiştir. EDBM prosesi ile % 73 KOİ ve % 86 iletkenlik giderimi sağlanmıştır. Membranlar üzerinde kirlenmeye neden olan yapıları belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda membranlar üzerinde oksijen ve kalsiyum elementlerinin kirlenmeye neden olduğu belirlenmiştir. Bu kirliliklerin giderimi için 3 farklı temizleme çalışması yapılmıştır. Bunlar kutupları ters bağlama, fiziksel ve kimyasal temizlemedir. En iyi verim fiziksel temizleme ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodiyaliz, iyon seçici membranlar, tıkanma, temizleme, sızıntı suyu.

**ANALYSIS OF FOULING MECHANISM AND PREVENTION WORKS OF
ELECTRODIALYSIS WITH BIPOLAR MEMBRANE PROCESSES: LEACHATE
SAMPLE**

Senem YAZICI

Department of Environmental Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Uğur KURT

Electrodialysis with bipolar membrane process is a membrane process, which the applications for wastewater treatment is increasing. EDBM process is an electrochemical process that provides treatment and recovery at the same time. In this process, ion exchange (anion, cation – exchange and bipolar) membranes can be used. Besides the wastewater treatment applications by bipolar membrane; the production of acid and base can be also acquired. The most important problem of EDBM process, like other membrane processes, is fouling of the ion exchange membranes. In this study, EDBM reactor was operated with a pre-treated middle-aged leachate water to determine and prevent the fouling mechanism of the ion exchange membranes. The pre-treatment of middle-aged leachate water is achieved by ultrafiltration process and subsequently 5 stage ion exchanger. Thus, particles, ionic contaminants and components caused hardness which that can damage the EDBM system and 40 % of COD were removed. 73 % of COD and 86 % of conductivity have been removed by EDBM process. In order to determine the structures causes pollution, SEM analysis's were carried out on membranes. As a result of these analysis's, it is determined that elements of oxygen and calcium caused the pollution. 3 different cleaning studies were carried out for the removal of these pollution. These are the opposite binding of poles, the physical and chemical cleaning. The best yield was obtained by physical cleaning.

Key words: Electrodialysis, ion-exchange membranes, fouling, cleaning, leachate.

1.1 Literatür Özeti

Nüfus artışı ile giderek artan su tüketimi, aynı oranda atıksu oluşumuna sebep olmaktadır. Günümüzde atıksu arıtımında kullanılan konvansiyonel arıtma teknolojilerine alternatif olarak değerli madde kazanımı, maksimum çevre koruma, tekrar kullanılabilir su üretimi ve daha az atıksu oluşumu sağlayan ileri arıtma teknolojileri uygulamaları artış göstermektedir.

Son dönemlerde atıksu arıtım prosesi olarak uygulanan ileri arıtma teknolojilerinin başında membran sistemler gelmektedir. Membran sistemler gün geçtikçe farklı kaynaklardan oluşan atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Bu amaçla sıkça kullanılan membran proseslerin başında mikrofiltasyon, ultrafiltasyon, nanofiltasyon ve ters osmoz gibi basınçlı membran sistemleri yer almaktadır. İleri arıtma teknolojilerinden membran sistemlerin tercih edilme nedenleri arasında daha az alana ihtiyaç duymaları, istenilen şekilde tasarlanabilmeleri, düşük enerji ile çalıştırılabilmeleri, sürekli veya kesikli işletilebilmeleri, yüksek saflıkta ürün eldesi ve fiziksel koşullardan fazla etkilenmemeleri sayılabilir.

Klasik membran proseslere nazaran bir başka ileri arıtma teknolojisi de elektrodializ membran sistemlerdir. Elektrodializ (ED) sistemler ile kompleks yapıda arıtımı zor atıksular ilave bir kimyasala ihtiyaç duyulmadan verimli olarak arıtılabilmektedirler. Elektrodializ, elektriksel alan etkisi altında iyon seçici membranlar arasından geçirilen bir iyonik çözeltinin katyon ve anyonlarına ayrılmasını sağlayan elektrokimyasal bir

prosestir. ED sistemlerde performansı belirlemek için kullanılan parametre iletkenliktir. ED proseslerde kullanılan membran yapıları katyon ve anyon seçici membranlar ile bipolar membranlardır. ED, özellikle basınçlı membran proseslerin en yüksek giderim oranına sahip ters osmoz prosesinde olduğu gibi kirletici parametrelerden suyu uzaklaştırarak daha konsantre bir atık oluşumuna neden olmaz. Tam aksine sudaki kirletici parametreleri ayırarak atıksudan asit ve baz geri kazanımı sağlamaktadır. İyon transferi sağlayan anyon ve katyon seçici membranlar arasına yerleştirilen bir yüzü katyon bir yüzü anyon seçici tabakalardan oluşan bipolar membran ile su, H^+ ve OH^- iyonlarına ayrılabilir. Bipolar membranlar, hidrojen ve hidroksil iyonlarının sırasıyla anyonik ve katyonik türler ile bir araya gelmesi sonucu asit ve baz üretimini sağlamaktadırlar.

Dolayısıyla elektrodializ membran sistemler; deniz suyu arıtımında [1], endüstriyel atıksulardan konsantre ve saf asit üretiminde [2], yeraltı sularının desalinasyonunda [3], sitrik asit üretiminde [4], salsilik asit üretimi [5], içme sularının yüksek oranda demineralizasyonunda [6] kullanımının yanısıra son yıllarda evsel ve endüstriyel kaynaklı sızıntı suyu arıtımında da [7], [8] uygulanmaya başlanmıştır.

Elektrodializ sistemlerde diğer membran sistemler gibi en önemli kısıtlayıcı unsur tıkanmadır. Çözelti içerisinde membran por çapından daha büyük parçacıklar membrandan geçemez ve membran yüzeyinde birikime neden olur. Meydana gelen bu birikim tıkanma olarak adlandırılır. Tıkanma sonucu akıda düşüş, membran seçiciliğinde ve arıtma veriminde azalma görülür. Bu kapsamda işletilen membran prosese ve suya bakılarak yüzeyde birikime neden olan kirletici bileşenler belirlenmeye çalışılır. Literatürde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara bakıldığında; kalsiyum ve magnezyum tuzları [9], [10], organik maddeler [11] ve kolloidal parçacıkların ED membran sistemler için tıkanmaya neden olan bileşenler olduğu görülür. Membran yüzeyindeki birikimi gidermek için yapılan çalışmalar arasında membran yüzey modifikasyonu [12], ses dalgaları kullanımı [13], kutupların ters bağlanması [7] ve çeşitli kimyasallar ile geri yıkama yapılması gibi teknikler sıralanabilir.

Sızıntı suları, katı atık depo sahalarında bir dizi kimyasal, fiziksel ve biyolojik reaksiyonlar ile dışardan gelen yağmur suları etkisi sonucu atıklardan süzülerek

oluşmaktadır. Gerçekleşen bu reaksiyonlar neticesinde, sızıntı suları oldukça fazla organik ve inorganik kirlilik içermektedir. Kirlilik boyutunun yüksek seviyelerde olması sızıntı sularının arıtım ve geri kazanım alternatiflerinin değerlendirilmesini öne çıkarmıştır. İçerdiği inorganik ve çözünebilen madde türevlerinin fazla oluşu, bu atıksu tipinin elektrodializ sistemler ile arıtılabilirliği açısından önem taşımaktadır. Sızıntı suyunda iyonik kuvvetin yüksek olması, elektrodializ sistemde daha düşük elektriksel gerilim kuvvetleri ile verimli çalışmasını sağlayarak, elde edilecek asidik ve bazik solüsyonların yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına neden olacaktır. Ancak sızıntı sularının elektrodializ prosesler ile arıtım çalışmaları yeni yeni hız kazanan bir teknolojidir. Literatürde, biri tehlikeli biri endüstriyel muhtevaya sahip iki farklı sızıntı suyu elektrodializ proses ile işletilmesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Endüstriyel atıklardan kaynaklanan sızıntı suları için yapılan çalışmada kireç ile ön arıtma ardından ED prosesi ve nihai olarak RO sistemi uygulanmış, % 96,3 KOİ giderimi sağlanmıştır [7]. Tehlikeli içeriğe sahip sızıntı suları için yine kireçle ön arıtma yapıldıktan sonra uygulanan ED prosesi ile elektriksel iletkenlik 5490 mS/ m' den 139 mS/ m' ye, KOİ 1700 mg/ L' den 385 mg/ L' ye indirgenmiştir [8].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, elektrodializ bipolar membran (EDBM) sistemi öncesinde orta yaşlı sızıntı suyu ön arıtma alternatifleri incelenecek ve çeşitli ön arıtma alternatifleri ile EDBM proses çalıştırılıp tıkanma periyotları analiz edilecektir. Bunun sonucunda EDBM proses öncesi uygun ön arıtma prosesi belirlenecektir. Akabinde ön arıtılmış sızıntı suyu EDBM prosese beslenip, EDBM sistemde kullanılan anyon ve katyon seçici ile bipolar membranlarda meydana gelen kirlenme ve buna bağlı tıkanma mekanizması ortaya konulacaktır. Membran yapıları üzerinde meydana gelen kirlenmeyi giderebilmek için çeşitli temizleme işlemleri yapılacaktır. Böylece iyon seçici membranlar yüzeyinde kirlenmeye neden olan yapılar belirlenerek, bu yapıların önleme ve giderim çalışmaları gerçekleştirilecektir.

1.3 Hipotez

Literatürde belirtildiği gibi elektrodializ bipolar membran sistemleri iyonik türler içeren çözeltilerin anyon ve katyonlarına ayrılmasını, aynı zamanda bipolar membran sayesinde iyonik çözeltiden asit ve baz üretimi sağlayan bir elektrokimyasal süreçtir. EDBM sistemde üç çeşit membran kullanılmaktadır. Bunlar anyon ve katyon seçici ile bipolar membranlardır. Anyon seçici membranların anyonik türlere karşı seçiciliği nedeniyle bu membran yapısı üzerinde anyonik türlerin (sülfat, klorür vb.), katyon seçici membranların katyonik türlere karşı seçiciliği nedeniyle bu membran yapısında katyonik türlerin (kalsiyum, magnezyum vb.) birikime neden olduğu literatür araştırmaları sonucunda elde edilmiştir. Sistemde kullanılan bir başka membran yapısı olan bipolar membranlar seçicilik özelliğine sahip değildir, sadece hidrojen ve hidroksil iyonlarını ayırmaya yararlar. Bu nedenle bipolar membran üzerinde birikim olmadığı yine araştırma sonuçlarına bağlı olarak ortaya konmuştur. EDBM sistemin bu özelliklerine bakılarak, kompleks bileşenlerden oluşan ön arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyu EDBM prosesi ile arıtılarak, sistem içinde kullanılan membranlar üzerinde birikime neden olan türler incelenecek, tıkanma mekanizması ortaya konulacak, tıkanma periyodunu önleyici ve giderici çalışmalar gerçekleştirilecektir.

SIZINTI SULARI

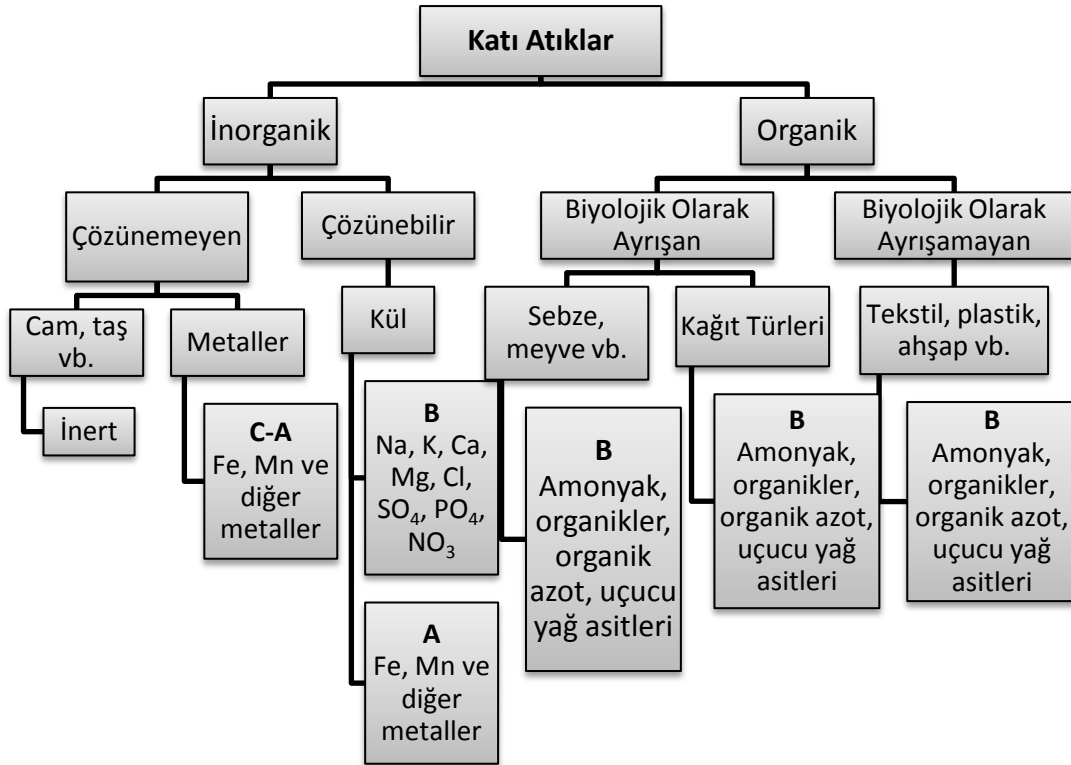
2.1 Sızıntı Suyu Oluşumu

Sızıntı suyu, depo sahasında depolanan atığın içerisindeki suyun ve yağmur sularının atık içerisinde süzülerek çözünmüş ve askıdaki maddeleri ekstrakte etmesi sonucu oluşur [14]. Depo yerlerinde oluşan ve evsel atıksuların 100 mislinden daha kirletici olabilen bu sızıntı sularında her türlü kirleticiye üst düzeyde rastlanabilmektedir [15].

Yağış ile gelen suların sızıntı suyu oluşumuna katkısı büyüktür. Bu sebeple düzenli depolama alanlarına yağış sızlamalarının önlenmesi ile sızıntı suyu oluşumu azaltılabilmektedir. Düzenli depolamada sızıntı suyunun oluşumu, depolama hücrelerinde atıkların sıvı içeriğinin sıkışma sonucunda süzülmesiyle oluşur. Bu oluşum sırasında atığın genel su içeriğine atıklarda bulunan çözünmüş maddelerin de girmesi, oluşan sızıntı suyunu daha da kompleks bir hale getirir. Ayrıca depo hücrelerinde olduğu bilinen anaerobik duruma bağlı olarak çözünemeyen organiklerin bir kısmı çözünebilir forma dönüşerek sızıntı suyu bileşimine katkıda bulunabilmektedir. Atığın çözünmüş madde içeriği, ayrışabilirliği ve atığın genel karakteristik özellikleri, sızıntı suyu bileşiminin oluşumunda birinci derecede etkilidir. Ayrıca depo sahasının durumu ve meteorolojik faktörler de sızıntı suyu oluşumunda etkin rol oynarlar. Sızıntı suyu oluşumunda redoks reaksiyonlarının etkisi de büyüktür. Katı atık muhtevasına bağlı olarak meydana gelen sızıntı suyu bileşenleri Şekil 2.1' de gösterilmiştir [16].

Sızıntı suyunun oluşumunun yanı sıra miktarı da önem taşımaktadır. Sızıntı suyunun miktarı depolama alanının özelliklerini içermesinin yanında genel anlamda atık bileşimi, depolama tekniği, depo sahasına dışarıdan giren suyun özellikleri, örtü tabakasının

permeabilitesi ve topoğrafik özellikleri ve atık içerisindeki fiziko-kimyasal reaksiyonlarla yakından ilişkilidir [14].



Şekil 2.1 Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyuna geçiş durumları, A: doğrudan çözünme, B: biyolojik ayrışma, C: kimyasal çözünme [14]

Sızıntı suyunun bileşenlerini temel anlamda üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

- Depo sahalarında anaerobik ayrışmalar sırasında oluşan sızıntı suyu,
- Depo sahasına dökülen ve sıkıştırılan katı atığın su içeren bileşiklerinin sıkıştırılmasından oluşan sızıntı suyu,
- Depo sahası yüzeyine düşen yağış kontrol altına alınmamışsa, depo sahası kütesinden geçerek oluşturduğu sızıntı suyu, olarak ifade edilebilir [16].

2.2 Sızıntı Suyu Miktarı

Genel olarak bakıldığında sızıntı suyu miktarı bölgeye düşen yağış miktarı ile doğru orantılıdır. Hatta daha gerçekçi bir tabirle sahaya giren su miktarıyla sızıntı suyu miktarı orantılıdır. Ayrıca sızıntı suyu miktarı, sıkıştırma şekline ve bölgenin buharlaşma miktarına da önemli ölçüde bağlıdır. Sızıntı suyu miktarının ve kirletici içeriğinin düşük olması için dikkat edilmesi gerekli bazı hususlar vardır. Bunlardan birkaçı aşağıda verilmiştir;

- İyi sıkıştırma ekipmanı (kompaktör)
- Atıkların ince tabakalar halinde serilmesi
- Dipteki 2 m' lik atık (çöp) tabakasının aerobik şekilde bozuşmasını bekledikten sonra sıkıştırılıp üstüne yeni atıkların (çöplerin) dökülmesi [17].

2.3 Sızıntı Suyu Kirletici Özellikleri

Sızıntı suyu genel olarak yüksek oranda organik kirlilik içeren, koyu renkli, kompleks yapıda bir kirleticidir. Kompleks bir yapıda olmasının nedeni, kirletici içeriğinin bölgede yaşayan insanların genel özelliklerine bağlı olması ve farklı kirletici kaynaklardan etkilenmesidir. Sızıntı suyu için genel kirletici parametreleri sıralamak yerine parametrelerin birbirlerine oranını vermek daha doğru bir tanımlama olacaktır.

Sızıntı suyunun karakteristiğini etkileyen başlıca parametreler şunlardır;

- Katı atık kompozisyonu
- Depolama alanı hidrojeolojik yapısı
- Depo alanının meydana gelen fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler
- Depo yaşı
- Sıcaklık
- pH
- Redoks potansiyeli
- Stabilizasyon derecesi
- Depolama alanı işletme koşulları

- Mevsimsel değişimler

Sızıntı suundaki kirleticiler dört grup altında incelenebilir.

- Çözünmüş organik maddeler; KOİ, TOK
- Uçucu yağ asitleri (UYA), fulvik ve hümkik asitler
- İnorganik makro bileşenler; kalsiyum (Ca^{+2}), magnezyum (Mg^{+2}), amonyum (NH_4^+), sodyum (Na^+), potasyum (K^+), demir (Fe^{+2}), mangan (Mn^{+2}), klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-)
- Evsel ve endüstriyel kimyasallardan kaynaklanan ve genellikle 1 mg/l'den daha düşük konsantrasyonlarda mevcut olan ksenobiyotik organik bileşikler (XOC). Bu bileşikler aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler ve pestisitler gibi bileşikler ihtiva ederler [14].

Sızıntı suyunu karakterize eden ana parametreleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- a. Toplam Organik Karbon (TOK) : Sızıntı suyu içerisinde bulunan karbonlu bileşiklerin tamamını belirten bir parametredir. Özellikle KOİ ile belirlenemeyen organik kirliliği de tanımlayanbilen bir parametredir.
- b. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) : Sızıntı suyu içerisinde bulunan biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin bir göstergesidir. Bu parametre ile zamanla organik kirliliğin değişim periyodu tahmin edilebilir.
- c. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) : Gerek atıksularda ve gerekse sızıntı sularında kirlilik potansiyelini belirlemede en sık kullanılan parametredir. Su içerisinde bulunan organik kirliliği ifade etmekte kullanılmaktadır.
- d. Azot Bileşikleri: Sızıntı suyunda gidermenin en zor olduğu parametrelerin başındadır. Oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunması, giderimini daha da zorlaştırmaktadır.
- e. Uçucu Yağ Asitleri: Sızıntı sularının karakteristiği için önemli bir parametredir. Depo alanı içinde gerçekleşen biyolojik aktivitelerin boyutunu belirleyebilmek amacıyla önemlidir [18].
- f. Metaller ve Ametaller: Sızıntı suyu; alkali ve toprak alkali metaller (Na, Mg, K, Ca), zehirli olmayan metaller (Mn, Fe), zehirli ağır metaller (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg,

Co) ihtiva eder. Ağır metaller, enzimlerin aktif yüzeylerini kapatarak enzim faaliyetlerine engel olmakta bunun sonucunda reaksiyon hızını düşürerek inhibisyona neden olmaktadır [19].

- g. Ksenobiyotik organik bileşikler (XOC); evsel ve endüstriyel kimyasallardan kaynaklanmakta olup genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (genellikle 1 mg/L den düşük). Bu bileşikler aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler ve pestisitlerden oluşmaktadır [20].

Çizelge 2.1 Sızıntı suyu kompozisyonu [22], [23], [24]

Parametre	Genç	Orta	Yaşlı
Yıl	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
KOİ (mg/ L)	>10000	4000-10000	<4000
BOİ ₅ / KOİ	0,5-1	0,1-0,5	<0,1
Organik Bileşenler	% 80 UYA	% 5-30 UYA+HA+FA	HA+FA
Amonyak Azotu (mg/ L)	<400	400	>400
Ağır Metaller (mg/ L)	>2	<2	<2
Biyolojik Bozunabilirlik	Önemli	Orta	Düşük

Ayrıca sızıntı suyunun karakterizasyonu ve kirlilik potansiyelini ortaya koyabilmek için KOİ/ TOK, BOİ/ TOK ve SO_4^{2-}/ Cl^- gibi oranlara ihtiyaç duyulmaktadır. SO_4^{2-}/ Cl^- oranı ile Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP) ters orantılı olup, depo sahasında anaerobik ayrışmanın gerçekleştiği safhada ORP en düşük seviyededir. Sızıntı suyu depo yaşı arttıkça KOİ/TOK oranı azalma durumundadır. Depo yaşı genç sızıntı suyunda KOİ/TOK oranı 3,3 iken yaşlı depo yaşına sahip olanlarda 1,16'ya düşmektedir [14], [21]. Bu durum sızıntı suyunda zamanla karbonlu maddelerin değiştiği ve kirlilik türlerinde farklılıklar olduğunu göstermektedir. BOİ/TOK oranı da KOİ/TOK oranı ile benzer şekilde depo yaşı arttıkça azalmaktadır. Sızıntı suyunu başlıca karakterize eden parametrelerin dışında yukarıda sayılan oransal parametreler ile sızıntı suyu kompozisyonunda değişimler görülmektedir. Bu değişimler dikkate alınarak sızıntı suyu kompozisyonu parametre aralıkları Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Sızıntı suyu karakterinin bölgelere göre değişim gösterebileceği daha önce de bahsedilmişti. Bu çerçevede dünyanın çeşitli ülkelerinde sızıntı suyu profili Çizelge 2.2’ de derlenmiştir.

Çizelge 2.2 Dünyanın çeşitli bölgelerindeki büyük depo sahalarının tipik sızıntı suyu karakteristiği [25]

Parametre	Birim	Güneydoğu Asya	Güney Afrika	İngiltere
pH	-	6,0–8,4	7,5–8,3	7,4–8,5
KOİ	mg/l	1600–13000	1400–6000	2600–8500
BOİ ₅	mg/l	-	300–700	90–3000
TOK	mg/l	400–10000	-	400–3400
Amonyak Azotu	mg/l	1200–3000	900–3000	1100–2500
Klorür	mg/l	2500–6300	1200–4000	1700–5200
Alkalinite (CaCO ₃)	mg/l	8000–40000	3000–12000	7000–17000
İletkenlik	µS/cm	14000–42000	10000–30000	14000– 30000
Nitrat	mg/l	< 1–1	< 0.1–1,3	< 0.3–2
Nitrit	mg/l	< 1 – < 2	< 0.1–1,4	< 0.1–2
Sülfat	mg/l	< 5–1200	< 0.6–400	< 5–150
Fosfat P	mg/l	2–50	1–25	4–20
Sodyum	mg/l	1500–3000	800–2500	1700–4000
Magnezyum	mg/l	60–500	75–400	17–150
Potasyum	mg/l	1000–3000	550–1600	750–1700
Kalsiyum	mg/l	50–3000	50–200	40–420
Krom	µg/l	200–2500	80–300	40–2200
Mangan	µg/l	250–17500	12–900	70–2200
Demir	µg/l	1000–20000	2500–20000	3000–72000
Nikel	µg/l	400–1500	80–120	150–3000
Bakır	µg/l	< 50–400	< 50	20–80
Çinko	µg/l	150–1500	30–200	30–330
Kadmiyum	µg/l	< 50	< 1 – < 10	< 10–20
Kurşun	µg/l	< 300 – <1000	< 4–56	< 40–600
Arsenik	µg/l	-	7.5–62	2–24
Civa	µg/l	-	< 50	< 0.1

Çizelge 2.3 Türkiye'nin bazı illerinde sızıntı suyu karakterizasyonu [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32]

Parametre	İstanbul (Avrupa)	Kütahya	Diyarbakır	Bursa (Hamitler)	Sivas	Samsun (Yılanlıdere)	İstanbul (Odayeri)
KOİ	18565	20400	8500-19200	8042	2350	11000	22300
BOİ ₅	10550	15000	5700-10800	3877	-	6400	-
İletkenlik* (mS/ cm)	-	-	-	-	10,51	18,56	-
AKM	-	400	-	607	-	-	-
Alkalinite	-	16500	-	-	-	-	-
pH*	8,00	7,3	6,5-7,5	7,71	8,36	7,95	8
Sülfat	-	-	-	-	-	2279	-
Klorür	5300	-	-	2549	5484	1092	-
Toplam Azot	-	-	-	2348	-	-	-
TKN	2500	2950	-	-	-	-	-
Nitrat	-	-	5-47	13	-	21,10	-
Amonyum	-	2700	1100-2150	1681	310	-	3750
Amonyak-N	2220	-	-	-	-	1247	-
Kalsiyum	245	-	-	-	-	-	36
Magnezyum	415	680	-	-	-	-	220
Sodyum	-	-	-	-	-	-	3328
Potasyum	-	-	-	-	-	-	1785
Demir	-	-	600-720	-	-	1,44	-
Toplam Fosfat	8	-	8-18	-	10,25	23,37	-
Toplam Fosfor	-	43	17-24	-	-	-	-

¹*:pH ve iletkenlik dışındaki tüm parametreler mg/ L birimindedir.

2.4 Sızıntı Suyu Arıtımı

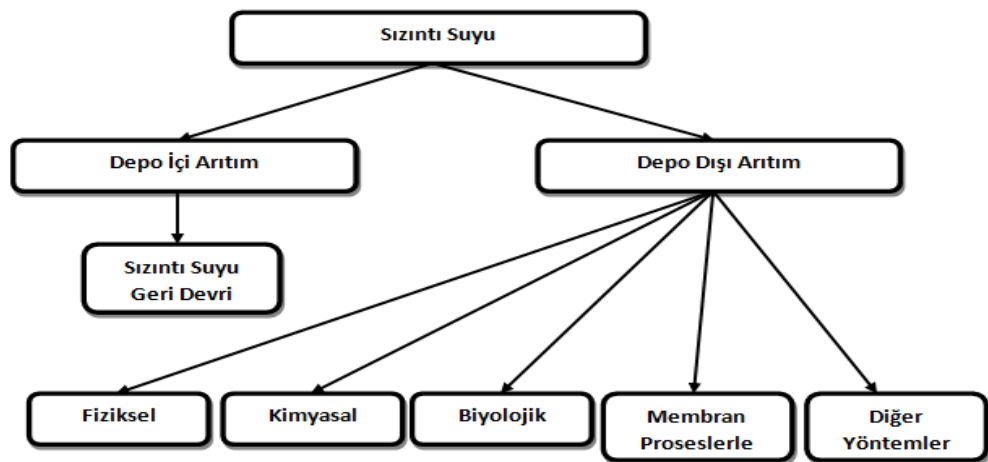
Etkin bir sızıntı suyu yönetiminin en önemli basamağı sızıntı sularının arıtımıdır. Sızıntı suları için arıtma yöntemi seçimi kolay değildir. Sızıntı sularının arıtılmasında bilinen biyolojik (aerobik ve anaerobik) veya kimyasal (kimyasal çöktürme, oksitleme, adsorpsiyon, ters osmoz) arıtma yöntemleri tek başlarına yeterli gelmemektedir. Deşarj limitlerinin sağlanması için bu proseslerin birkaçının ardışık olarak kullanıldığı birleşik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır [33].

Sızıntı suyu arıtımında hızlıca değişen sızıntı suyu yapısı ve miktarı, geniş bir yelpazede yer alan kirleticilerin giderimine ve enerji tüketimine dikkat edilmelidir [34]. Sızıntı suyu arıtma metodu olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılabilir. Sızıntı suyu arıtma metodunun belirlenmesinde depo yaşı önemli bir faktördür. Yaşlı sızıntı suyunda biyolojik olarak parçalanabilecek maddelerin az bulunması, bu yapıdaki yaşlı sızıntı sularının kimyasal yöntemler ile arıtılmasını gerektirmektedir [35]. Depo yaşı ile sızıntı suyunda bulunan organik kirliliğin azalmasına, mikrobiyolojik olarak dirençli bileşiklerin son ürünleri ile hidrolize olabilen organiklerin fermantasyonunun neden olduğuna inanılır [36].

Seçilecek arıtma metodu; teknik uygulanabilirlik, atıksu deşarj standartları, maliyet, ihtiyaçlar ve çevresel etki bakımından değerlendirilmelidir.

Sızıntı suyu arıtımında kullanılan kimyasal prosesler; koagülasyon-flokülasyon, kimyasal çöktürme, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyonlar biyolojik prosesler; anaerobik, aerobik ve anoksik proseslerin birleşimidir [37], [38], [39], [40]. Fiziko-kimyasal prosesler ise biyolojik olarak giderilemeyen kirleticilerin giderimini biyolojik prosesler ile beraber gerçekleştirmektedir [41].

Sızıntı suyu içerdiği yüksek kirlilik sebebiyle arıtımı zor ve pahalıdır. Bu koşullar potansiyel kirliliği gidermede yeni teknolojilerin geliştirilmesi için araştırma yapılmasını zorunlu kılmaktadır [42].



Şekil 2.2 Sızıntı suyu arıtımında kullanılan yöntemler

2.4.1 Sızıntı Suyu Geri Devri

Sızıntı suyunun depo sahasına geri devrettirilerek arıtılması uzun süreden beri uygulanan bir metottur. Bu yöntemde depo alanı, sızıntı suyu arıtımı için hazır biyolojik reaktör olarak kullanılmaktadır. Depo alanı taban geçirimsizliğinin sağlanması, geri devir ve gaz yönetim sisteminin oluşturulmasının ardından reaktöre dönüştürülebilir. Bu şekilde alt yapısı hazırlanmış deponiler, atıkların hızlandırılmış biyokimyasal dönüşümü ve sızıntı suyunun etkin arıtımı için uygundur [43].

Sızıntı suyu geri devir uygulamasının avantajları;

1. Sızıntı suyu kirletici konsantrasyonlarının ve sızıntı suyu miktarının azaltılması, sızıntı suyu toplama ve arıtma maliyetinin azaltılması,
2. Depo gazı oluşumunun hızlandırılması,
3. Daha etkili bir ayrışmanın sonucu olarak atıkların daha fazla sıkışmasının sağlanması,
4. Depo sahasında meydana gelecek çökmelerin daha hızlı gerçekleşmesi,
5. Depolamanın tamamlanmasından sonraki izleme süresi ve izleme maliyetinin azaltılması, şeklinde özetlenebilir [14].

2.4.2 Biyolojik Arıtma

Sızıntı sularının arıtımında en çok kullanılan arıtma yöntemi biyolojik arıtmadır. Sızıntı suyu biyolojik arıtma verimi en çok BOİ/ KOİ parametresine bağlıdır. Özellikle genç depo sahaları sızıntı suları, yüksek oranda biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik maddeler içermektedir ve bu maddelerin biyolojik arıtma ile gideriminde yüksek verim elde edilmektedir [43].

Sızıntı suyunun biyolojik arıtımında aerobik ve anaerobik yöntemler kullanılmaktadır. Genel olarak zayıf sızıntı sularına aerobik biyolojik arıtma, kuvvetli sızıntı sularına anaerobik biyolojik arıtma uygulanmaktadır. Sızıntı suyu arıtımında aerobik biyolojik arıtma metotlarından en yaygın olarak kullanılanları aktif çamur, havalandırılmalı lagünler, damlatılmalı filtre ve döner disklerdir [43].

Sızıntı suyunda aerobik mi yoksa anaerobik biyolojik arıtımın karşılaştırılması düşünülürse her ikisinin de belli üstünlükleri söz konusudur. Hidrolik alıkonma süreleri benzer olmalarına karşın anaerobik arıtmada gaz eldesi sağlanarak ekonomik bir üstünlük sağlanırken, aerobik arıtmada ise havalandırma ek bir maliyet getirmektedir. Bu nedenle her ne kadar anaerobik daha mantıklı gibi görünse de yine de tesis dizaynından önce ayrıca bir arıtılabilirlik çalışması ve karşılaştırma yapılması daha uygun olacaktır. Biyokimyasal arıtma olarak, aerobik ve anaerobik arıtmanın her ikisinin uygulanması söz konusudur. Ancak anaerobik arıtma gerek ağır metallerle olan toleransı, gerekse ağır metalleri gidermesi yönünden büyük ölçüde üstünlük sağlamaktadır [16].

2.4.3 Fiziksel/ Kimyasal Arıtma

Son 20 yıldan beri, fiziksel ve kimyasal arıtma proseslerinin ham sızıntı suyu ve biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyu üzerine etkileri araştırılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal arıtma prosesleri sadece biyolojik olarak parçalanabilecek organik maddeleri düşük olan yaşlı depo sahası sızıntı sularında veya biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyunu iyileştirmede kullanılır. Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon, granüler filtrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve kırılma noktası klorlaması kullanılan başlıca fiziksel ve kimyasal proseslerdir [44].

Bu yöntemlerden, kimyasal yumaklaştırma ve çöktürme yöntemi ile Fe, Zn, Cr gibi ağır metaller ve amonyum giderimi sağlanmaktadır. Kimyasal oksidasyon yöntemi ise sızıntı suyu arıtımında önemli bir arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi ile % 10 - 70 KOİ ve metal giderimi sağlanmaktadır. Adsorpsiyon metodu, biyolojik veya kimyasal arıtmadan sonra uygulandığında % 30 - 70 KOİ giderimi elde edilmektedir [43].

2.4.4 Sızıntı Suyunun Membran Proseslerle Arıtımı

Son yıllarda her alanda olduğu gibi sızıntı suyu arıtımında da membran teknolojilerin kullanımı giderek artış göstermiştir. Konvansiyonel sızıntı suyu arıtma yöntemlerine göre daha az alana ihtiyaç duyması, sürekli işletilebilir olması, çok yüksek kirlilik

yüklerini karşılayabilmesi gibi avantajları vardır. Bu avantajlar çerçevesinde genelde kullanılan membran prosesler mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO)'dur. Bu proseslerde belli miktarlarda sızıntı suyu besleme yapıp süzüntü ve konsantre olmak üzere 2 farklı kanaldan çıkış suyu elde edilir. Sızıntı suyu arıtma verimi süzüntü suyu kalitesine göre değişmektedir.

Sızıntı sularının arıtımında en çok kullanılan membran proses RO'dur. Yüksek oranda kirlilik giderimi ile iyi kalitede bir süzüntü elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak membran proseslerin kullanımını kısıtlayan tıkanma problemi ters osmoz sisteminde de görülmektedir. Bu sebeple ham sızıntı suyunda bulunan katı partiküllerin ve metal hidroksitlerin membran prosese verilmeden önce biyolojik arıtım, iyon değiştirme veya aktif karbon ünitelerinden geçirilerek ön arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir.

Membran teknolojilerin sızıntı suyu arıtımındaki avantajlarının yanı sıra proses çıkışında oluşan konsantre akımın kontrolü problem teşkil etmektedir. Yüksek oranda kirlletici içeren bu konsantre akımın bertarafı önem arz etmektedir.

Tam da bu noktada bir başka membran yapısı ile sızıntı suyu arıtımına alternatif sistem olan elektrodializ membran sistemi devreye girmektedir. Elektrodializ membran prosesler elektriksel alan etkisi altında iyon seçici membranların seçicilik özelliği ile sızıntı suyunda bulunan anyonik ve katyonik yapıdaki iyonların birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Elektrodializ membran sistemler, beslemenin yapıp çıkış kanallarında süzüntü ile beraber değişik alanlarda kullanılabilecek asidik ve bazik özellikteki yan ürünlerin elde edilebildiği bir prosestir. Böylece bu proses ile hem sızıntı suyu geri kazanımı hem de yeni ürün elde edilebilir.

2.4.4.1 Elektrodializ Membran Sistem ile Arıtma Uygulamaları

J.J. Schoeman, A. Steyn ve M. Makgae [7], yapmış oldukları çalışmada endüstriyel içerikli katı atık sızıntı suları üzerinde elektrodializ ile arıtma verimini değerlendirmişlerdir. 10-80 g/ L gibi yüksek oranda organik içerik ve fenol, sülfat, krom, kadmiyum gibi kimyasalları içeren sızıntı suyunda öncelikle soda külü ve kostik soda kullanılarak ön arıtma yapılmıştır. Sızıntı suyunda katyon bileşenlerinden baryum,

magnezyum ve kalsiyum ön arıtma ile giderilmiştir. Bunun yanında ön arıtma ile iyi bir KOİ giderimi sağlanmamıştır. Elektrodializ sistemi 900 saatin üzerinde çalıştırılmıştır ve değişik zaman aralıklarında voltaj düşüşüne bağlı olarak sistem mekanik, kimyasal ve kutupların ters bağlanması yöntemleri ile temizlenmiştir. ED sisteminde kullanılan anyon seçici membranlar üzerinde organik kirlenme takip edilmiştir. ED prosesi ile yaklaşık olarak % 49 KOİ giderimi sağlanmıştır. ED prosesin arkasından daha iyi kalitede bir su elde edebilmek için RO sistemi yerleştirilmiştir ve RO çıkışında % 96,3 KOİ giderim verimi ile iyi kalitede su elde edilmiştir.

Japie J. Schoeman [8], yapmış olduğu çalışmada sızıntı suyuna kireç ile ön arıtma uygulayarak sertlik, demir, mangan, baryum, stronsiyum ve organik giderimi sağlamıştır. Buna ilaveten düşük bir KOİ giderimi olmuştur. Daha sonra ön arıtma yapılmış sızıntı suyunda kesikli elektrodializ sistemi çalıştırılmıştır. Elektrodializ sisteminde farklı akım yoğunlukları kullanılarak anyonik membranlara tıkanma testi uygulanmıştır. 100-120 mA/ cm² akım yoğunluklarında 20-40-80 mA/ cm² ye göre daha fazla tıkanma ve voltaj düşüşleri görülmüştür. Elektrodializ sonrası elektriksel iletkenlik 5490 mS/ m' den 139 mS/ m' ye, KOİ 1700 mg/ L' den 385 mg/ L' ye indirgenmiştir. Klorür giderim verimi % 98,4, sodyum giderim verimi % 98,2 ve arsenik giderim verimi % 84,4 olarak belirlenmiştir.

2.4.5 Diğer Yöntemler

Özellikle son yıllarda artan uygulamaları olan diğer bir arıtım metodu ise doğal arıtmadır. Genellikle arazide yetişen bitkiler kullanılır. Son yıllarda bu konudaki araştırmaların sayısı artsa da uygulama sayısının bu oranda olduğunu söylemek mümkün değildir. Tek başına sızıntı suyu arıtımında kullanılmamaktadır. Daha çok ilk olarak biyolojik arıtma sisteminin uygulanıp daha sonra köklü su bitkileri ile kirlilik parametrelerinin değerlerini en aza indirmek amaçlanmaktadır. Ülkemizde henüz böyle bir tesis olmamasına karşın yurtdışında bu prensiple çalışan tesisler bulunmaktadır [16].

Henüz çok yaygınlaşmayan diğer bir arıtma yöntemi de buharlaştırmadır. Temel prensip atık suyun buharlaştırılması ile uçucu bileşiklerin ortamdan giderilmesidir.

Yalnız buhar maliyetinin çok yüksek oluşu ve KOİ'yi gidermesine karşın yok etmemesi başlıca dezavantajlarıdır. Sonuç olarak deşarj edilebilecek bir su kalitesine erişilemez. Buharlaştırma oldukça yeni bir sistemdir özellikle ters osmoz prosesinden çıkan konsantre akımın arıtımında yeni bir tekniktir [16].

MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

3.1 Membran Sistemlerin Tarihsel Gelişimi

Günümüzde su ve atıksu arıtımında alternatif bir teknoloji olarak tercih edilen membran sistemler osmoz olayının ilk olarak 1748 yılında Fransız fizikçi Jean Antoine Nollet tarafından ortaya konması ile gelişim sürecine girmiştir [45]. Nollet bir şarap fıçısının ağız kısmına hayvan derisi gererek, fıçıyı suya batırmış ve yapmış olduğu çalışmada suyun fıçı içine geçerken şarabın suya geçmediğini görerek osmoz olayını keşfetmiştir [46].

İlk sentetik membran Fick tarafından 1855 yılında nitro selülozdan yapılmıştır. 1861 yılında Graham sentetik membranlar ile ilk elektrodializ deneylerini gerçekleştirmiştir. Sonraki 30 yıl boyunca Traube ve Pfeffer osmotik basınç ve osmoz arasındaki ilişkiyi açıklamak üzere yapay membranlar hazırlamışlardır. 1906 yılında Bechold ilk olarak “ultrafiltrasyon” terimini kullanmıştır. Mikro gözenekli filtreler Zigmondy tarafından 1910 yılında geliştirilmiştir. İlk ticari gelişim 1927 yılında Almanya’da Sartorius firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Ters osmoz (RO) çalışmaları ilk olarak 1920’ lerde gözlenmiştir. 1945’ lere kadar mikro gözenekli membranlar öncelikli olarak mikroorganizma ve partikül gideriminde kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı sonrasında, Juda ve McRae iyon seçici membranları kullanarak elektrodialize (ED) öncelik etmişlerdir. Daha sonra ED sistemler ticari olarak tuzlu su desalinasyonunda kullanılmıştır. 1950’ li yıllarda polimerik ve çok ince selüloz asetat malzemedan yapılan membranlar keşfedilmiştir. 1960’ lı yıllarda ise ilk olarak tübüler RO membranları daha

sonrasında t b lar membranlardan daha etkili spiral sargılı membran modülü geliştirilmiştir. Bu süreçte aynı zamanda bilim adamları yeni membran materyali ve modülleri dizayn etmişlerdir. 1970’ li yıllarda ise hollow fiber ve ince film kompozit membran modülleri geliştirilmiştir [47]. Ayrıca 1980’ li yıllarda organik membranların yanı sıra inorganik membran kullanımı ile nanofiltrasyon membranları da üretilmeye başlanmıştır [48]. 1980’ lerden itibaren ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ proseslerinin tümü dünya çapında yaygın olarak büyük tesislerde kurulmaya başlamıştır [49].

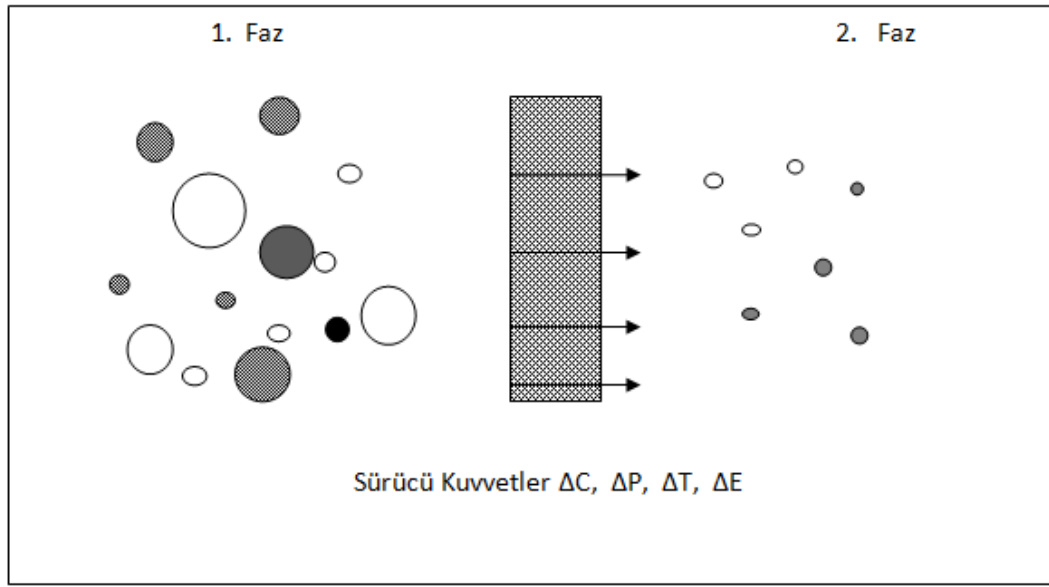
Çizelge 3.1 Membran proseslerin ticari gelişim süreci [47]

Membran Proses	�lke	Yıl	Uygulama
Mikrofiltrasyon	Almanya	1920	Laboratuvar
Ultrafiltrasyon	Almanya	1930	Laboratuvar
Hemodiyaliz	Hollanda	1950	Yapay böbrek
Elektrodializ	ABD	1955	Tuzsuzlaştırma
Ters osmoz	ABD	1965	Su desalinasyonu
Ultrafiltrasyon	ABD	1971	Makromolekül konsantrasyonu
Gaz ayırma	ABD	1979	Hidrojen geri kazanımı
Pervaporasyon	Almanya Hollanda	1982	Organik solventlerin dehidrasyonu
Nanofiltrasyon	ABD	1986	Su yumuşatma
Elektrodeiyonizasyon	ABD	1987	Demineralizasyon

Membran teknolojisindeki gelişmeyi 3 ayrı kısma ayırmak mümkündür. 1950’ li yıllar, bu sistemin ilk olarak ortaya çıktığı dönem, 1960’ lı yıllar, araştırmaların yoğunlaştığı dönem ve 1980’ li ile 1990’ lı yıllar ise özellikle membran proseslerin endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlandığı dönemdir [48].

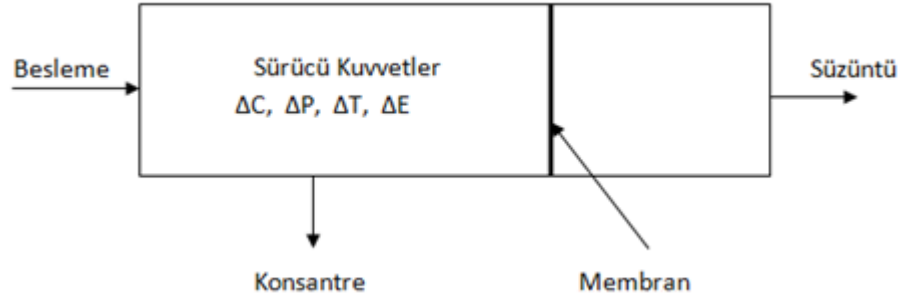
3.2 Membran Proses

Membran, iki faz arasında seçici geçirgenlik görevi gören bir ara yüzeydir. İnorganik, organik ve metal polimerlerden yapılabilen membranlar gaz ayırımı, katı-sıvı ve sıvı-sıvı ayırımı için kullanılan bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Membran seçici geçirgenliği sayesinde iki faz arasında bariyer etkisi göstererek partiküllerin, kolloidlerin, büyük moleküllerin, askıda katı maddelerin ve iyonların besleme akımından ayrılmasını sağlamaktadır. Böylelikle ayırma işlemi membranların gözenek boyutuna bağlı olarak gerçekleştirilmiş olur. Membran üzerindeki sürücü kuvvetlerin etkisi ile besleme akımındaki faz ikiye ayrılır.



Şekil 3.1 Membran ayırma prosesi

Membrandan geçen akıma süzüntü, membrandan geçemeyen akıma ise konsantre denilmektedir. Uygulanan sürücü kuvvet türüne bağlı olarak membran prosesler farklılık göstermektedir. Membranlara uygulanan sürücü kuvvetler; basınç farklılığı (ΔP), konsantrasyon farklılığı (ΔC), sıcaklık farklılığı (ΔT) ve elektriksel potansiyel farklılığı (ΔE) olarak sayılabilir.



Şekil 3.2 Membran proseslerde giriş ve çıkış akımları

1960 ve 1970' li yıllarda düşük maliyetli membran modüllerinin oluşturulmaya başlanması ile membranlar endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [47]. Son yıllarda membran teknolojisindeki ilerleme nedeniyle, membran prosesler çok çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Gıda, petrokimya, maden, kimya, otomotiv, kağıt, elektronik, biyoteknoloji en çok kullanım görüldüğü endüstrilerin başında gelmektedir.

Membranlar genel olarak;

- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu,
- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı,
- İyonik türlerin ayırımı,
- Sulardan ve diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
- Konsantre çözelti elde etmek,

gibi amaçlar için kullanılırlar [50].

Diğer arıtma teknolojileri ile karşılaştırıldığında membran teknolojilerinin bir takım avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [49]. Modüler olarak tasarlanabilmeleri, otomatik sürekli işletme halinde olabilmesi, çok yüksek konsantrasyonlu atıksu arıtımında kullanılabilmesi, taşınabilir olması, bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin her geçen gün daha da az indirgenmesi, daha küçük alan ve hacim kaplamaları, ortaya çıkan çamur hacminin daha az ve stabil olması, aşırı yüklerden ve şok yüklemelerden etkilenmemesi, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemeleri ve kimyasal ilave gereksiniminin çok az ya da hiç olmaması, az enerji kullanmaları, belirli bir boyut sınırlandırması olmaması en önemli avantajları olarak yer almaktadır. Dezavantajları

ise, membran ömrünün kısa olması ve membran kirlenmesi şeklinde sıralanabilir [51], [52], [53].

3.2.1 Membran Performansı

Membran performansı akı, alıkoyma ve seçicilik parametreleri ile ifade edilmektedir. İdeal bir membranda yüksek seçicilik veya alıkoyma ile yüksek akı veya geçirimsilik istenmektedir.

3.2.1.1 Akı

Akı; birim zamanda birim membran alanından geçen debi miktarıdır. Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ gibi birimlerle ifade edilmektedir. Membran filtrasyonunda, membrandan geçen debi, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Membrandan geçen debi miktarı, Darcy kanununa göre;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (3.1)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada;

J: Akı,

ΔP : Membrandaki basınç farkı,

μ : Akışkanın vizkozitesi,

R_m : Membranın hidrolik direncini göstermektedir [48].

3.2.1.2 Giderim Verimi

Giderim verimi, membran tarafından reddedilen, alıkonulan orandır. Membranın giderim verimi (R) ile ifade edilmektedir. R 0-1 aralığında değişen boyutsuz bir büyüklüktür. “0” tüm çözünmüş maddelerin membran yüzeyinden geçtiğini, “1” ise membran yüzeyinden hiçbir maddenin geçişine izin verilmediğini göstermektedir.

Membran sisteminde iki çeşit giderim verimi mevcuttur. Bunlar, gözlenen giderim verimi ($R_{gözlenen}$) ve gerçek giderim verimi ($R_{gerçek}$)’dir. Gözlenen giderim verimi (3.2)

eşitliği; elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile besleme akımı konsantrasyonu arasındaki giderim verimini ifade ederken, gerçek giderim verimi (3.3) eşitliği; elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir.

$$R_o(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (3.2)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (3.3)$$

Burada,

C_p : Süzüntü akımı konsantrasyonu,

C_f : Besleme akımı konsantrasyonu,

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyonu,

ifade etmektedir [48].

3.3 Membran Yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranları ayırma mekanizmalarına, morfojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak mümkündür.

3.3.1 Membranların Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması

Membranlar ayırma mekanizmalarına göre gözenekli, gözeneksiz ve sıvı membranlar olarak 3'e ayrılırlar. Ayırma işlemi gözenekli membranlarda eleme mekanizması, gözeneksiz membranlarda çözünme-difüzyon mekanizması ile gerçekleşirken sıvı membranlarda elektrokimyasal etkiler söz konusu olmaktadır. Gözenekli membranlar, izotropik ve anizotropik membranlar olarak iki sınıfta incelenmektedir.

3.3.2 Membranların Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması

Membranlar morfolojilerine göre sınıflandırıldığında 3' e ayrılırlar. Bunlar simetrik, asimetrik ve kompozit membranlardır.

Simetrik membranlar; Boşluklu ve boşluksuz membran kalınlıkları 10-200 μm arasında değişen, tek bir malzemeden üretilen homojen membranlardır.

Asimetrik Membranlar; Alt ve üst tabakaları aynı malzemeden yapılmış anizotropik membranlardır. Kalınlıkları 10-200 μm arasında değişen homojen veya heterojen yapıya sahiptirler.

Kompozit Membranlar; Asimetrik membranların en üst kısmına ince bir tabakanın yerleştirilmesi ile elde edilirler. Bu ince tabakanın kalınlığı toplam membran kalınlığının % 1'i kadardır. İnce film kompozit membranlar; ince selüloz asetat, poliamidden veya kararlılığı sağlayan başka aktif (genellikle 0,15 - 0,25 μm kalınlıkta) kompozit geçirgen tabakadan yapılmaktadır [52], [53], [54], [55].

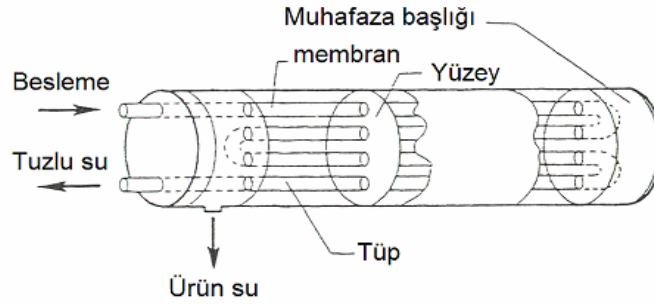
Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları simetrik veya asimetrik, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ise asimetrik veya kompozit yapıdadır [49].

3.3.3 Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması

Membranlar geometrilerine göre silindirik ve tabaka membranlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Silindirik membranlar, tüp (tubular) ve boşluklu elyaf (hollow fiber) membranlar, tabaka membranlar ise spiral sarım ve plaka-çerçeve membranlar olarak şekillenmişlerdir.

Tüp (Tubular) Membranlar: 1965'li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır [52]. 0,7-2,5 cm çaplarında ve 0,6-0,24 m uzunluklarında, küçük tüplerin büyük sağlam tüpler veya borular içine yerleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Tüpler paslanmaz çelik ya da PVC modüller içerisine yerleştirilir. Akışkana uygulanan basınç ile süzüntü akımı tüp dışına verilmekte, konsantre kısım ise ortadaki tüpten toplanmaktadır. Tüp membranların üretim maliyetleri yüksektir. Büyük alana ihtiyaç duymaları ve üretimlerinin pahalı

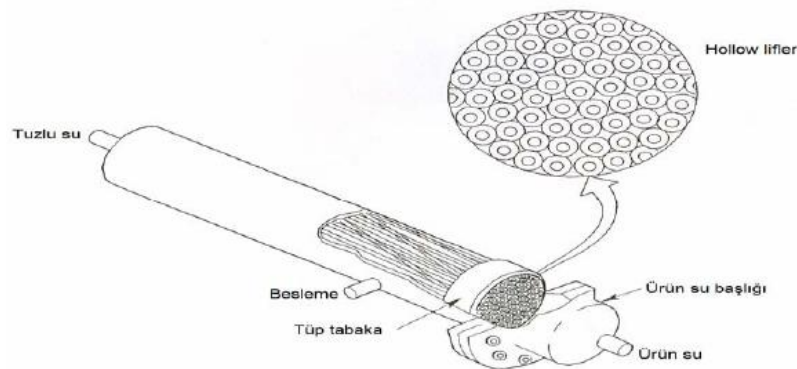
olmaları nedeniyle genellikle atıksu arıtımında kullanılmaktadırlar. Askıda katı madde konsantrasyonu ve viskozitesi yüksek sularda membran tıkanmadan uzun süre çalıştırılabilirler. Bu tip membranlarda tıkanıklığı temizleme işlemi mekanik yolla veya türbülanslı akım ile gerçekleştirilebilmektedir [50]. Tüp membranlar kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir [52].



Şekil 3.3 Tüp şeklindeki membran modülü [56]

Boşluklu Elyaf (hollow fiber) Membranlar: ilk kullanımları 1969 yılında olmuştur [50]. Besleme suyu dağıtım borusunu saran binlerce elyaf yığının meydana getirdiği bir membran şeklidir. Bu yığın paslanmaz çelik, PVC veya fiberglas malzemedan yapılmış kap içerisine yerleştirilir. Temiz su iç bölmede birikir.

Hollow fiber modül konfigürasyonunda lifler dışarıdan baskılanır ve ürün olan su bu liflerin içersinden geçmektedir. Ürün olan su bir tüp tabaka boyunca lümeninden aşağı akmaktadır. Dışarıdan baskılanan lifler içerden baskılanan liflere göre daha az mekanik kuvvetle kullanılabilir. Ayrıca lif lümenindeki basınç düşmesi, süzöntü akışının besleme akışından daha küçük olması nedeniyle azaltılmaktadır [56].

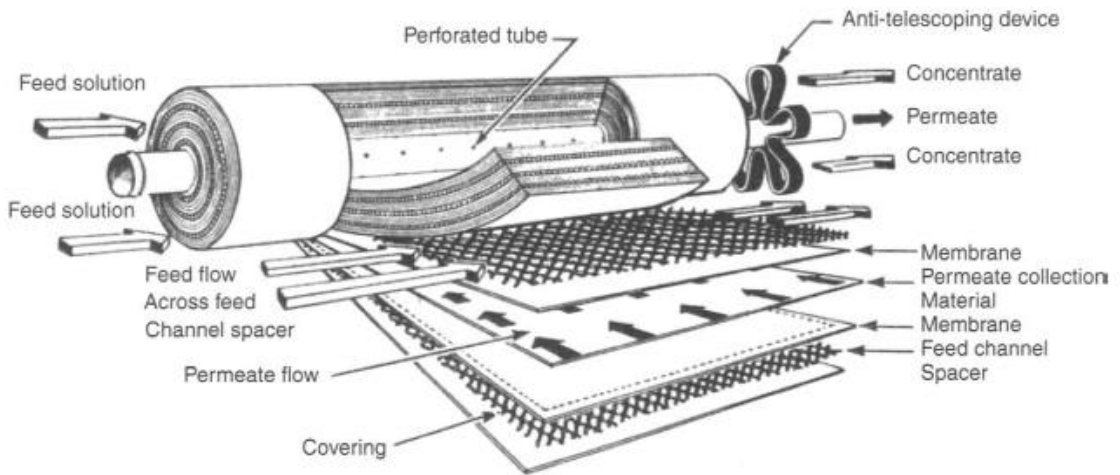


Şekil 3.4 Hollow fiber membran modülü [56]

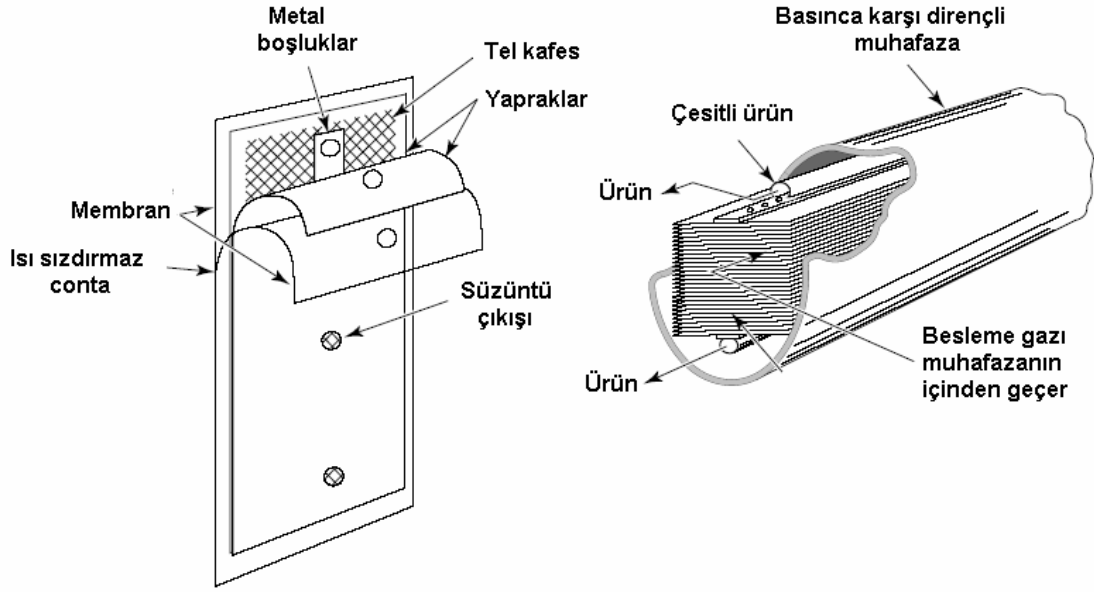
Spiral Sargılı Membranlar: Bu membran çeşidi plaka-çerçeve membranların geliştirilmesi ile ortaya konmuştur. Geliştirilen spiral sargılı membran tertibi sayesinde plaka-çerçeve membranlarda görülen birçok dezavantaj ortadan kaldırılmıştır. Böylece tübüler sistemler yerine tercih edilmeye başlanarak, kullanımı yaygınlaşmıştır.

Spiral sargılı membranların yapısına bakıldığında, iki membran arasında gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülür. Bu malzemelerin her biri tüp üzerine sarılır ve bu tüp üretilen suyu toplamaktadır. Membranlar 5, 10, 20 cm'lik standart çap ve 15-150 cm uzunluğunda üretilirler. Bu membranların yapımında selüloz asetat, poliamid ve kompozit poliamid yapılı malzemeler kullanılmaktadır.

Spiral sarımlı membran modüllerinde besleme akışı silindirik modülün yüzeyinden ve sandaviç şeklindeki membranın bir kenarı boyunca ilerlemektedir. Bu modülde su membranda geçer ve daha sonra modülün merkezine ulaşınca kadar sarmal bir yapı boyunca ilerlediği su kanalından geçer. Burada ise su, ürün su toplama tüpündeki küçük deliklerden akar ve ürün su tahliyesinden dışarı alınır. Tuzlu su çözeltisi ise modülden geçemez ve modülün karşıt ucundaki tuzlu su tahliyesinden dışarı alınır. Besleme kanalı boşlukları polipropilen ağlarından yapılmaktadır ve uygulamalara bağlı olarak dizayn edilmektedir [56].



Şekil 3.5 Spiral sarımlı membran modülü [54]



Şekil 3.6 Doğal gazlardan helyumun ayrılması için Stern ve ark. tarafından yapılan ilk plaka-çerçeve membran modülü [56]

Plaka-Çerçeve Membranlar: Büyük dairesel veya kare plaklar bir araya getirilerek oluşturulmuştur. Kirlenen membranların değiştirilmesi güç ve membranların işletilmesi zordur. Alternatifleri ile karşılaştırıldığında yüksek maliyetlere yol açması sebebiyle kullanımı giderek azalmıştır.

Çizelge 3.2 Membranların geometrik yapılarına göre karşılaştırılması [46], [50], [56]

Parametreler	Tüp (Tubular)	Plaka-Çerçeve	Spiral Sarımlı	Boşluklu Elyaf (Hollow Fiber)
Paketleme Yoğunluğu	Düşük	→	→	Çok Yüksek
İlk yatırım	Yüksek	→	→	Düşük
Kirlenme Eğilimi	Düşük	→	→	Çok Yüksek
Temizleme	İyi	→	→	Kötü
İşletme Maliyeti	Yüksek	→	→	Düşük
Membran Değişimi	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Yüksek basınçta işletmeye uygunluk	Çok az	Evet	Evet	Evet

3.3.4 Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Mühendislik alanında kullanılan membranlar kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik membranlar olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar.

3.3.4.1 Organik Membranlar

Organik membranların ana üretim maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 çeşit polimer, membran üretiminde kullanılmaktadır. Ancak membran proses yapısı ve kullanım süresine bağlı olarak her çeşit polimer membran üretiminde kullanılmamaktadır. Ticari olarak üretilen membran çeşitleri Çizelge 3.3' te verilmektedir [57].

En çok tercih edilen polimer membran türlerinin başında selüloz organik membranlar gelmektedir. Biyolojik bozunmaya, sıcaklığa, asit ve alkali hidrolize karşı hassasiyet göstermelerinin yanı sıra klora karşı dirençli olmaları su arıtımında tuzsuzlaştırma, yumuşatma, dezenfeksiyon ve durultma işlemlerinde kullanımlarını yaygınlaştırmıştır.

Çizelge 3.3 Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri [57]

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Alumina	*		
Selüloz esterler	*		
Selüloz nitrat	*		
Poliamid, alifatik (naylon)	*		
Polikarbonat	*		
Polyester	*		
Polipropilen	*		
Politetrafloroetilen (PTFE)	*		
Polivinilklorür (PVC)	*		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	*		
Selüloz	*	*	
Seramik bileşikler	*	*	
Poliakrilonitril (PAN)	*	*	
Polivinil alkol (PVA)	*	*	
Polisülfon (PS)	*	*	*
Polietersülfon (PES)	*	*	*
Selüloz asetat (CA)	*	*	*
Selüloztriasetat (CTA)	*	*	*
Poliamid (PA)	*	*	*
CA ve CTA karışımı	*	*	*

Selüloz Asetat membranlar RO, NF ve UF uygulamalarında kullanılır. Materyalin pH ve sıcaklıkla ilgili olan pek çok sınırlaması vardır. İşletme pH aralığı 6 – 8' dir. 40 °C' a kadar işletme sıcaklığında kullanılabilir. CA' nın avantajı düşük fiyatı ve daha az tıkanma oluşumu sağlayan hidrofilik olma özelliğidir. Klor karşı toleransı iyidir (en fazla 2 mg/l' ye kadar). CA' nın doğal bir zayıflığı ise mikroorganizmalar tarafından yenilebilir olmasıdır. Bu nedenle klorlanmış bir su kaynağı ile çalıştırılması gereklidir. En çok kullanılan ve satılan membran grubudur [46].

Selüloz Tri – Asetat (CTA) membranların optimum işletme pH aralığı 4 – 8' dir. Bakterilere karşı dirençli ve klor karşı toleransı iyidir. Klorlanmış bir su kaynağı ile çalıştırılması membran ömrünü uzatır [46].

Selüloz esterlerden daha iyi seçiciliğe, kimyasal ve termal dayanıklılığa sahip poliyamidler tuzsuzlaştırma proseslerinde kullanılan ikinci önemli polimer membran türüdür.

Poliakrilonitriller (PAN), çoğunlukla hemodiyaliz ve ultrafiltrasyon membranlarında kullanılırlar. RO'da kullanılmama sebebi selüloz ve poliyamidlere göre daha az suyu sevmeleridir (hidrofilik).

Yaygın kullanıma sahip olan polisülfonlar (PS) ve polietersülfonlar (PES), adsorpsiyon eğilimleri kısmen yüksek, kimyasal, mekanik ve termal stabiliteleri ise yüksek membran türleridir. Bu polimerler hidrofilik yapıdadırlar.

Kimyasal ve termal stabilitelerine bağlı olarak bazı (hidrofobik) suyu sevmeyen polimerler makroporoz membranlar olarak kullanılabilirler. Bunları Politetrafloroetilen (PTFE), Polikarbonat (PC), Polipropilen (PP) olarak sıralamak mümkündür [55].

3.3.4.2 İnorganik Membranlar

İnorganik membranlar organik membranlara göre kimyasal, termal ve mekanik açıdan daha dayanıklı malzemelerdir. Geniş pH aralığında çalıştırılabilirler (0,5-13). 10-14 yıl kadar uzun kullanım süreleri söz konusudur. Kimya endüstrisinde yüksek derecede sıcaklığa sahip akışkanların arıtımında, ilaç ve süt endüstrisinde kullanım alanı

bulmaktadır. Çok kolay kırılabilmeleri ve pahalı olmaları organik membranlara göre dezavantajlarıdır. Metalik, cam ve seramik inorganik membranların ana üretim malzemeleri olarak sıralanabilir [46], [48], [55].

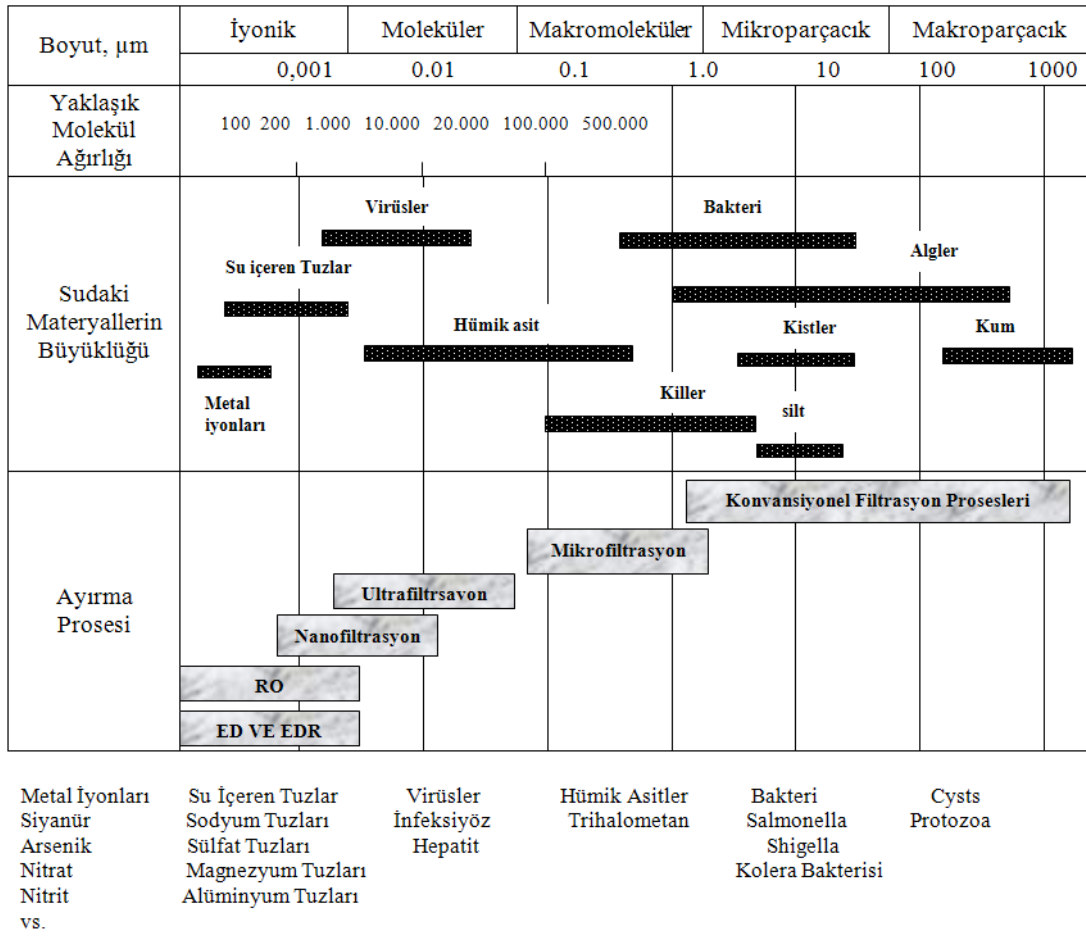
3.4 Membran Prosesler

Membran prosesler deniz ve kuyu suyu arıtım uygulamalarında ilk olarak kullanılırken, gelişen ve değişen endüstri ile değişik kullanım alanları bulmuştur. Kullanım alanlarına bağlı olarak yüksek sıcaklık ve kimyasallara dayanıklı, geniş pH aralıklarında, yüksek akıya sahip çalışmalarda da kullanılabilen membran prosesler geliştirilmiştir. İlk uygulamalar yüksek maliyetli iken, yeni geliştirilen membran sistemler fiziksel arıtma yöntemleri (adsorpsiyon, solvent ayırımı, distilasyon, kristalizasyon, gaz ayırımı vb.) ile kıyaslanabilecek hale gelmiştir.

Membran prosesler uygulanan farklı sürücü kuvvetler, ayırma mekanizmaları ve kullanım alanlarına bağlı olarak çeşitlenmektedir. Bu prosesler; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodiyaliz (ED), gaz ayırma (GS), pervaporasyon (PV)'dur.

Çizelge 3.4 Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılmaları [48]

Membran Prosesi	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ultrafiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Basınç
Nanofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ters Osmoz	Sıvı	Sıvı	Basınç
Gaz ayırma	Gaz	Gaz	Basınç
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon Farkı
Osmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon Farkı
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Basınç
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	Elektriksel Potansiyel Fark
Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/ Basınç
Termo-osmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç

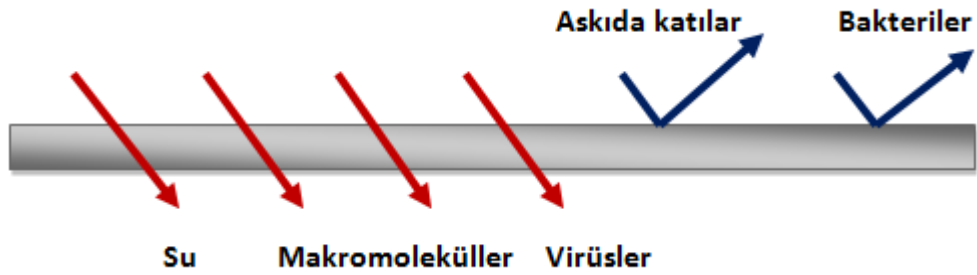


Şekil 3.7 Membran proseslere genel bakış

3.4.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon membranları çözeltilerdeki mikron ve daha büyük boyutlardaki partiküllerin geçişini engellemektedirler [55]. Mikrofiltrasyon membranları, gözenek çapı $0,1 \mu\text{m}$ ' den $10 \mu\text{m}$ ' ye kadar olan koloidal maddeleri ve bakterileri tutabilmektedirler [58]. Membran direnci düşük olduğundan, 0-2 bar basınç farkı ile işletilen sistemlerdir [48], [54]. Mikrofiltrasyon membranlarında ayırma mekanizması olarak eleme yöntemi kullanılmaktadır [17]. Mikrofiltrasyonda, akım membran yüzeyine paralel veya dik olarak uygulanmaktadır ve besleme akımındaki maddelerin membran yüzeyinde ve gözeneklerde birikmesi sonucu akıda azalma meydana gelmektedir. Bu birikim membran yüzeyinde direnç artışına yol açarak konsantrasyon polarizasyona ve tıkanmaya sebep olmaktadır. Bu etkiler sonucu membran filtrasyonu zamanla ekonomik olmadığında, aynı zamanda akı değeri giderek düşüş gösterdiğinde, çözüm olarak membran temizlenmeli, yenilenmeli veya membrandaki akış modu

incelenmelidir [48], [55]. Dik akışlı filtrasyon, basınç altında besleme akımının membran yüzeyine dik olarak geldiği prosestir. Membran yüzeyinden geçemeyen partiküllerin zamanla yüzeyde birikim yaparak, bir kek tabakası oluşturduğu görülür. Bu kek tabakası da membran yüzeyinde direnci arttırır, akı azalır ve zamanla filtrasyon ekonomik olmayan bir konuma gelmiş olur [55]. Membran yüzeyindeki birikim kek tabakası oluşumuna neden olmaktadır. Kek tabakası oluşumunu önlemek için çapraz akış kullanılabilir. Çapraz akışlı filtrasyon işleminde akım membran yüzeyine paralel ilerleyerek diğer tarafa geçmektedir. Membran üzerindeki tutularak tıkanmaya sebep olan materyaller, sürüklenme hızı ile membran üzerinden koparak sürüklenmektedir. Membran yüzeyinde materyalin tutulma eğilimi az olurken, membran ömrü daha uzun olmaktadır. Böylece çapraz akışlı filtrasyon, tutulan materyalin membranı tıkaması düşük olduğundan avantajlıdır [60].



Şekil 3.8 Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi

Mikrofiltrasyon membranların seçimi de önemlidir. Seçilecek membran malzemesi, temizleme işleminde kullanılan kimyasal maddeye karşı dirençli olmalı, besleme akımı ile membrana gelen maddelerin bu malzemeye adsorpsiyon eğilimi olmamalı, geniş pH aralığında çalıştırılabilmesi ve çeşitli kimyasallara karşı dayanıklı olmalıdır [55].

Zamanla önemi daha da artan su geri kazanımı konusunda RO ve NF membranları ile yapılan çalışmalar artmaktadır. Bu membranların kullanımı için gerekli ön arıtma işlemlerinde mikrofiltrasyon prosesi kullanılarak daha fazla verim elde edilmektedir [48]. Ayrıca MF membranları, endüstride, sterilizasyon, meyve suları, şarap ve bira ham maddelerinin ayırımı, saf su üretimi, fermentasyon, yağ - su karışımlarının arıtımı için de kullanılmaktadır [48].

3.4.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon yüksek moleköl ağırlığına sahip çözünmüş maddeleri, mikroorganizmaları ve askıdaki maddelerin sıvıdan uzaklaştırılmasını sağlayan bir fiziksel ayırma işlemidir. Delik çapı 1-100 nm arasında değişen UF membranları 1-10 bar basınç aralığında işletilmektedir [53].

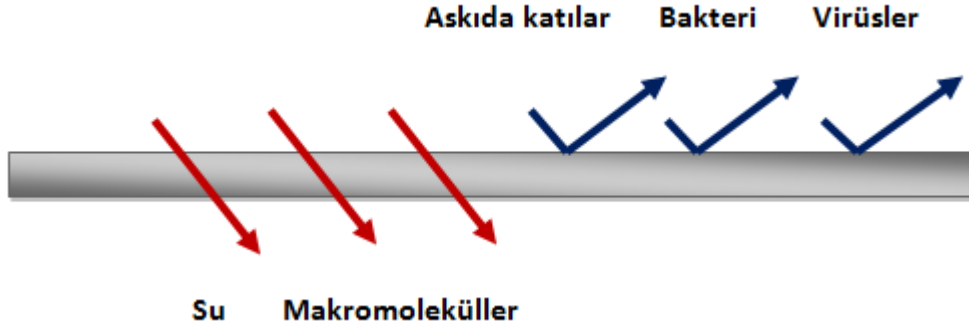
UF ile tutulma olayı moleküler büyüklüğe, moleköl şekline ve yüke göre karakterize edilmektedir. Ancak iyonik olmayan maddelerin de UF membranları ile tutulduğu gözlemlenmektedir. Maddelerin iyonize olma seviyeleri, moleküler ağırlık engelleme sınırı MWCO (Molecular Weight Cut Off) ile ifade edilmektedir. Belli bir MWCO değerinin altındaki maddeler UF membranları ile tutulamamaktadır. Her bir membran için belirlenen MWCO değeri farklı olmasının yanı sıra, moleküler ağırlıkları 1000-1000000 D (Dalton=kg/kmol) arasında değişen maddeler tutulabilmektedir [53].

Membranlarda üst tabakadaki direnç alt tabakaya göre daha büyüktür. UF membranların geçirimsilik katsayısı (k), mikrofiltrasyonun geçirimsilik katsayısından daha düşüktür. Geçirimsilik katsayısı membran malzemesine bağlı olarak değişmektedir [60].

UF membranları MF membranları gibi çapraz akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Bu sayede kimyasal madde kullanımında ve membranın temizleme işlemlerinde avantaj sağlanmaktadır [54].

UF membranlar;

- İlaç endüstrisi
- Kimya endüstrisi (yağ-su karışımları, boya geri kazanımı)
- Tekstil endüstrisi
- Deri endüstrisi
- İçme suyu arıtımında
- RO ve NF öncesinde ön arıtma amaçlı olarak kullanılmaktadır [59].



Şekil 3.9 Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi

3.4.3 Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon membranları gözenek çapı açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranları arasında yer almaktadır. Ters osmoza göre daha düşük basınçlarda işletilirler ancak su kalitesi ters osmoza oranla daha düşüktür. NF membranları 10-20 bar basınç altında işletilirler. NF membranlarda MWCO değeri 100-300 D aralığında değişmektedir. Nanofiltrasyon membranların önemli bir özelliği iyon seçici olmalarıdır. Çift değerlikli Ca^{+2} , CO_3^{-2} gibi iyonların giderimini, tek değerlikli Na^+ , Cl^- gibi iyonlara göre daha yüksek oranda gerçekleştirirler. Buna ilaveten NF membranları ile herbisitler, insektisitler, pestisitler gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin de yüksek oranda giderimi sağlanmaktadır [48], [56].

Nanofiltrasyon membranların giderim mekanizması, ters osmoz gibi çözünme-difüzyon modeline göre işlemektedir.

Nanofiltrasyon teknolojisi kuyu sularında TÇK ve nitrat gideriminde, atıksularının geri kazanılmasında, renk ve TOK gideriminde, organik madde gideriminde ve tuzlu peynir sularının arıtımında kullanılmaktadır [48], [60].

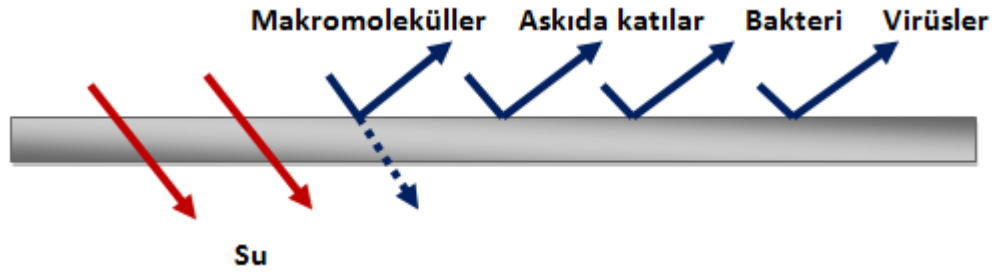
Nanofiltrasyon membranlarının ters osmoz ile karşılaştırıldığında;

- Her ikisi de çoğunlukla asimetrik biçimde üretilmektedir.
- NF membranları yüksek NaCl konsantrasyonlarında ve düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlayabilmektedir.

- NaCl tutma oranları geniş aralıklarda değişebilmekte fakat RO membranlarına göre düşük olmaktadır [46].

NF membranlarının özellikleri, belli başlı kullanım alanları doğurmuştur:

1. Tek değerlikli iyonlar geçerken, çok değerlikli anyonların alıkonması;
 - Proses ve içme sularının yumuşatılması
 - İyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma kademesi
2. Tek değerlikli tuzlar geçerken, organik bileşiklerin tutulması;
 - İçme suyu arıtımı
 - Kağıt ve tekstil endüstrisi atıksularının renk giderimi
 - Peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması
 - Tensid içeren atıksulardaki tuzların giderimi
3. Sulu çözeltilerde düşük ve yüksek molekül ağırlıklı maddelerin birbirinden ayrılması;
 - Şarabın alkolün giderimi
 - Biyolojik arıtma öncesi parçalanması zor maddelerin atıksudan ayrılması [46].



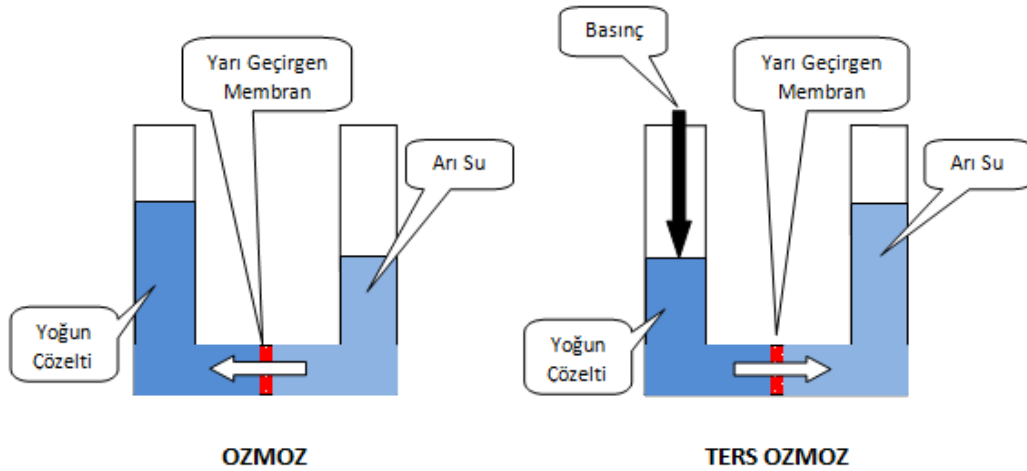
Şekil 3.10 Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi

3.4.4 Ters Osmoz (RO)

Ters osmoz en yaygın kullanılan membran proseslerin başında gelmektedir. Ters osmoz, çok düşük moleküler ağırlığa sahip inorganik tuzların ve küçük organik moleküllerin çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [55]. RO membranları çözünmüş bütün inorganik ve organik maddelerin sulardan giderimi sağlayan, çözünme-difüzyon modeline göre çalışan bir mekanizmadır [48]. Ters osmozu anlayabilmek için öncelikle osmoz olayını anlamak gerekmektedir. Osmoz: İki farklı

konsantrasyondaki çözeltinin yarı geçirgen bir bariyer (membran) ile ayrılması sonucu seyreltik bölümden daha konsantre bölüme doğru sıvı geçişi boyunca gerçekleşir. Her iki tarafta konsantrasyonlar eşit oluncaya kadar osmoz olayı devam eder. Ters osmoz ise konsantre bölüme basınç uygulanarak, gerçekleşen osmoz olayının tersine çevrilmesini sağlamaktadır. Böylece yeterli basınç altında konsantre bölümden seyreltik bölüme yarı geçirgen membran sayesinde su geçişi sağlanmış olur.

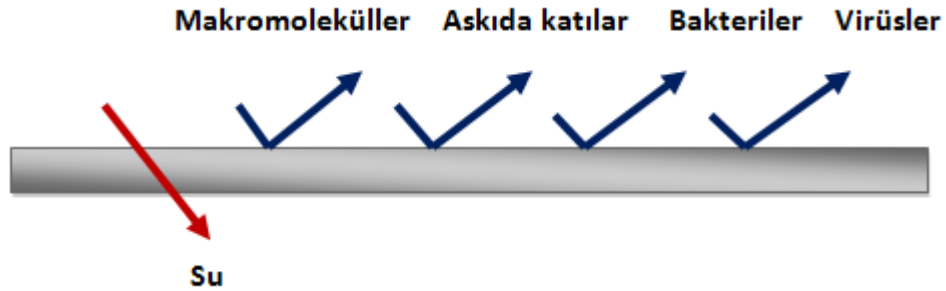
Genelde kullanılan RO membranları asimetrik veya kompozit yapıdadır. RO sistemlerinde kullanılacak membranların yüksek sıcaklık, uzun çalışma periyodu, yüksek klor konsantrasyonu, kimyasal ve biyolojik etkilere ve geniş ölçüde değişen pH aralıklarına karşı dirençli olması gerekmektedir. RO membranları açık yapılı poroz veya yoğun ve yüksek dirençli nanporoz membranlar olarak tanımlanabilmektedir. İnce, yoğun ve yüksek dirençli membran tabakası kullanımından dolayı yüksek basınç (30-100 bar) uygulamalarına dayanabilmektedir [48], [55].



Şekil 3.11 Osmoz ve ters osmozun şematik anlatımı

Ters osmoz sistemlerle katyon ve anyon gibi iyonik yapılı ve boyutları 0,0001-0,001 μm olan suda çözünür halde bulunan maddeleri gidermek mümkündür. RO membranların gözenek çapları oldukça küçük olduğundan tıkanma riskleri yüksektir. Tıkanmayı önlemek adına RO öncesinde iyi bir ön arıtma gerekmektedir.

RO ilk olarak deniz ve kuyu suyu arıtımında kullanılmakla birlikte, tekstil endüstrisinde renk gideriminde, elektro kaplama endüstrisinde metal geri kazanımı, mezbaa atıksularının arıtımı, gıda endüstrisinde geri kazanım, sızıntı suyu arıtımı, kağıt endüstrisinde renk giderimi, madencilikte uygulanmaktadır [48].

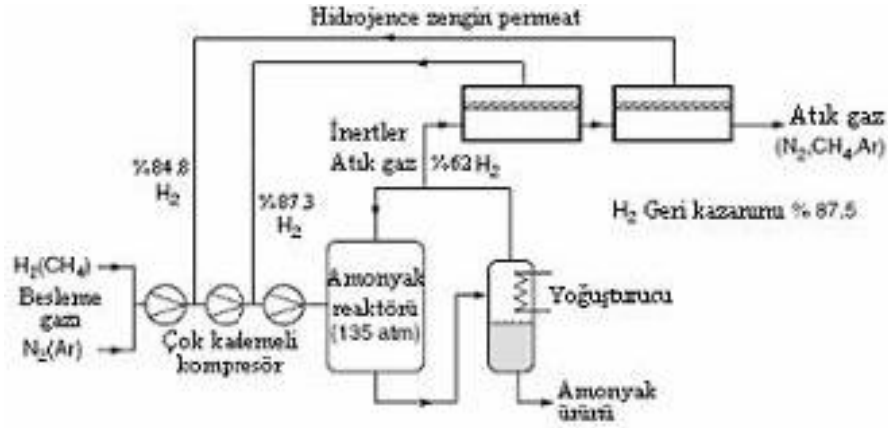


Şekil 3.12 Ters osmoz membran ayırma prosesi

3.4.5 Gaz Ayırma

Gaz geçirgenliği gaz boyutunun küçülmesi ve çözünürlüğünün yükselmesi ile artış göstermektedir. Gözenekli, gözeneksiz ve asimetric membran türlerinde gaz ayırma performansı değişmektedir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Asimetric membranlar ise ayırıcı ince bir üst tabaka ve daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur. Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO_2 ve H_2S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya CH_4 veya NH_3 ' den H_2 ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargılı modüllerdir. Bir amonyak tesisi atık gaz akımından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş tipik bir membran sistemi Şekil 3.13' da gösterilmiştir [61].

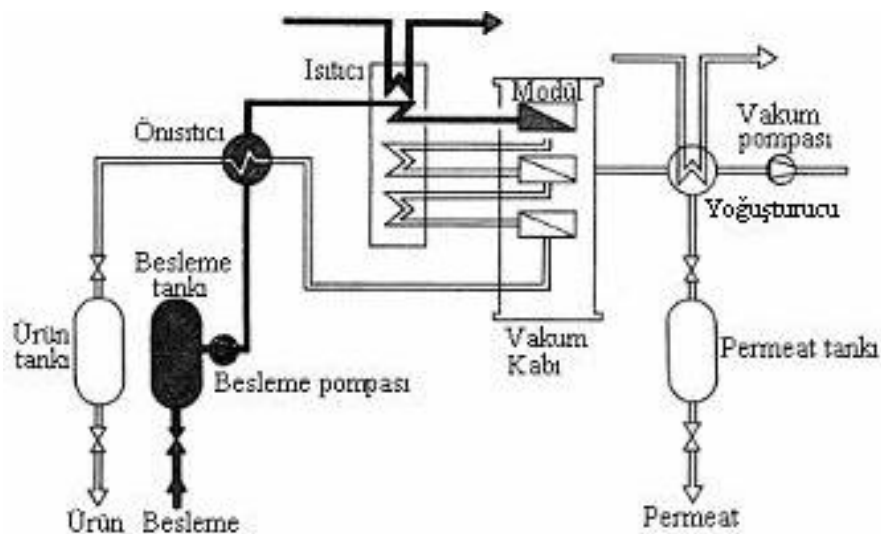
Membranların gaz ayırmada kullanılmasının düşük yatırım maliyeti, düşük enerji tüketimi ve kolay işletme gibi avantajları bulunduğundan petrokimya ve kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır [62].



Şekil 3.13 Amonyak reaktörü atık gaz akımından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş membran sisteminin basitleştirilmiş akış şeması [61]

3.4.6 Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon prosesi polimerik membranların kullanıldığı ve konvansiyonel ayırma tekniklerine oranla fazlaca enerji maliyeti gerektiren bir işlemdir. Organik-su, organik-organik karışımlarının ayrılmasında ve bu karışımlardan bileşik geri kazanımında kullanılan bir prodestir. PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. PV temiz teknoloji olarak adlandırılır ve üç alt kategoriye ayrılmaktadır.



Şekil 3.14 Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi [61]

- Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması
- Sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması
- Organik karışımların ayrılması [61].

3.4.7 Elektromembran

İyon seçici membranların ve sürücü kuvvet olarak elektriksel potansiyel farkın kullanıldığı sistemlere elektromembran proses denilmektedir. Elektromembran prosesin temel prensibi iyon seçici membranların seçiciliği üzerinedir. Polimer matrisler ile fikslenmiş elektriksel yüklü grupları içeren bu membranlar elektriksel alan etkisi altında zıt yüklü iyonların geçişine izin vermektedir. Bu sistemlerde geçiş iyonlarına bağlı olarak katyon ve anyon seçici membranlar bulunmaktadır. Elektromembran prosesler;

- Elektro-elektrodiyaliz
- Membran elektroliz
- Elektrodiyaliz

şeklinde 3 farklı yapıya ayrılabilir [63].

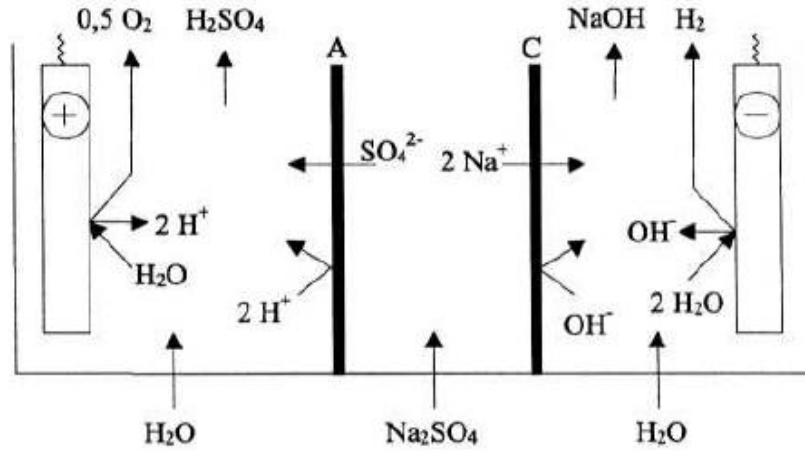
İyon seçici membranların kullanıldığı donan diyaliz ve difüzyon gibi sistemlerde sürücü kuvvet konsantrasyon farkıdır. Elektromembran proseslerde ise sürücü kuvvet elektriksel potansiyel farktır [63].

Elektromembran prosesler birçok alanda uygulanarak çevrenin korunumu ile doğrudan alakalı olarak faydalar sağlamaktadır. Önemli uygulama alanları;

- Atık gazlardan ve atıklardan zararlı kimyasalların giderimi,
- Değerli bileşenlerin atıklardan geri kazanımı ve yeniden kullanımı,
- Daha düşük enerji gereksinimi ile çevre kirliliğini azaltan yeni üretim teknolojilerinin gelişimi olarak sıralanabilir [63].

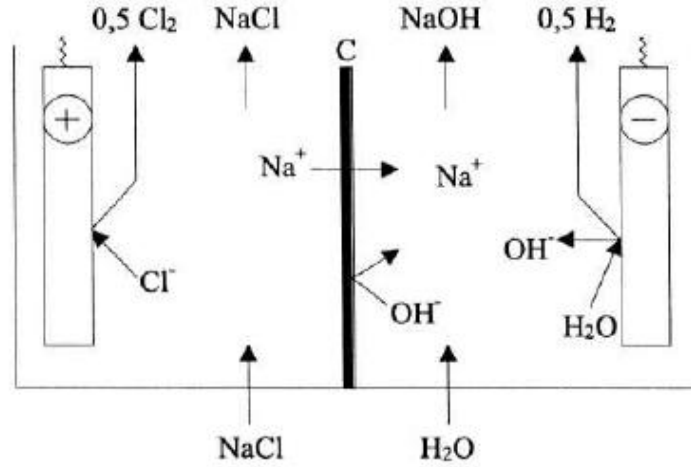
3.4.7.1 Elektro-Elektrodiyaliz

Elektro-elektrodiyaliz (EED), elektroliz ve elektrodiyaliz sistemleri özelliklerinin kombine edildiği bir tekniktir. EED ürünleri, iyon seçici membranların seçici geçirgenliği ve elektrot reaksiyonlarının bir sonucu olarak anot ve katot bölümlerinde oluşur [63].



Şekil 3.15 Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 ve NaOH üretimi sağlayan 3 bölmeli bir EED prosesi [63]

3.4.7.2 Membran Elektroliz



Şekil 3.16 Bir katyon seçici membran kullanılarak kostik soda ve klor üretim prensibi [63]

Membran elektroliz klor ve kostik soda üretimi sağlayan önemli bir prodestir. Membran elektroliz endüstriyel uygulama alanına 1970' lerin ortalarında civa-katot ve diyafram

yöntemlerine alternatif olarak girmiştir. 1990'da tuzlu sudan yaklaşık olarak % 20 NaOH ve Cl₂ üretimi sağlamayı başarmıştır [63].

3.4.7.3 Elektrodiyaliz

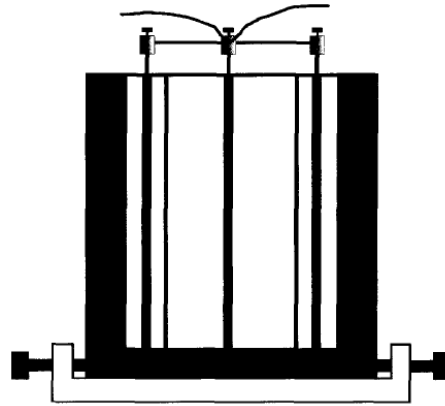
Elektrodiyaliz, elektriksel yüklü membranlar sayesinde sulu çözeltilerden ve diğer yüksüz bileşenlerden iyonik türleri ayırmaya yarayan bir elektrokimyasal ayırma prosesi olarak tanımlanmaktadır [63]. Elektrodiyaliz detaylı olarak bölüm 4' te anlatılmıştır.

ELEKTRODİYALİZ TEKNOLOJİSİ

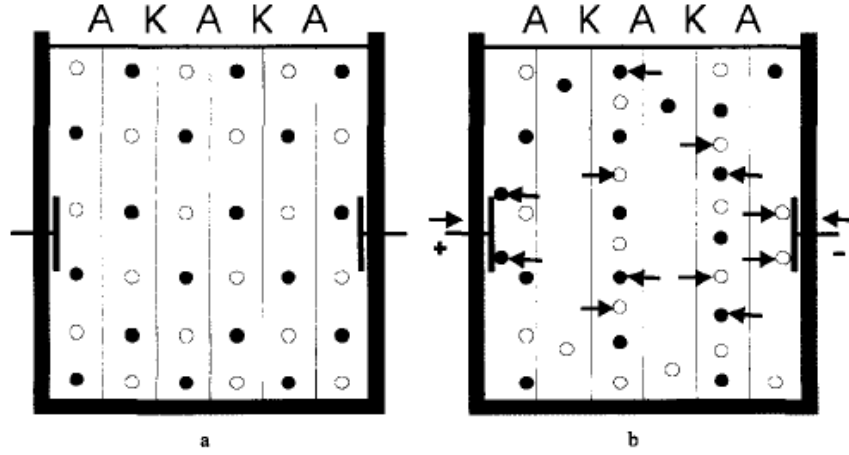
4.1 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz dünya çapında çok sayıda sistemde yer alan kanıtlanmış bir teknolojidir. Avrupa'da ise toplam tesis kapasitesi ile ters osmoz ve damıtma proseslerini tuzsuzlaştırma işlemlerinde geride bırakmaktadır [64].

Genel anlamda ED, elektriksel alan etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı elektrokimyasal ayırma süreci olarak, diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir prosestir [65]. Bu iki sürecin birlikte kullanımı ilk kez 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından şeker çözeltisinin demineralizasyonunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1' de görülen ilk elektrodiyaliz cihazında karbon ve permanganattan yapılmış elektrotlar kullanılmış ve sistemin elektrik akımı doğrudan dinamo ile sağlanmıştır [64].



Şekil 4.1 İlk elektrodiyaliz cihazı [64]



Şekil 4.2 Elektrodializ prosesinde; a: elektriksel akım olmadığında, b:elektriksel akım uygulandığında iyon dağılımları (● katyon, anyon○), A:anyon seçici membran, K:katyon seçici membran[64]

Şekil 4.2’ de elektrodializ prosesinde elektriksel akıma bağlı olarak iyon hareketlerinin nasıl gerçekleştiği belirtilmiştir. Elektrik akımı uygulanmadığında (Şekil 4.2a) anyon ve katyonlar cihaz bölmelerine homojen olarak yayılmışlardır. (Şekil 4.2b)’ de elektriksel akım uygulandığında ise simetrik çekim ile katyonlar katoda, anyonlar anoda doğru hareket etmişlerdir [64].

Günümüze kadar pek çok bilim adamı tarafından yapılan çalışmalarla ED yönteminde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve iyon değişim membranlarındaki yenilikler sayesinde bugünün en önemli süreçleri arasında yerini almıştır [66].

Bir giderim mekanizması olması yanı sıra ED aynı zamanda geri kazanım prosesi olarak çok daha yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. ED dünya çapında işlem gören sistemlerde kullanılan iyi gelişmiş bir teknolojidir ve geniş olarak saflaştırmada, ayırmada, kimyasal, petrokimyasal ve metalürjik süreçlerden değerli bileşenlerin geri kazanımında kullanılmaktadır [67].

ED prosesi 20 yıldan daha fazla bir süredir demineralizasyon işlemlerinde uygulanmaktadır [68].

ED prosesleri masa tuzu ve deniz suyunun tuzsuzlaştırılmasında kullanımının yanı sıra çevresel ve biyoteknolojik endüstrilerde de uygulanmaktadır [69].

Elektromembran proseslerde kullanılan tuz konsantrasyonu, sıcaklık, pH, iyonik kuvvet gibi parametreler elektromembran sistemlerde verim performansını etkilemektedir [70].

ED yöntemi, tuzlu ve acı sulardan içilebilir düzeyde su elde edilmesi, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi, ağır metal geri kazanımı, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, atık sulardan çeşitli iyonların uzaklaştırılması; organik bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması gibi çalışmalar için kullanılabilmektedir. ED sistemleri enerjinin verimli bir şekilde kullanılması, iyon değiştirici reçinelerde yapılan rejenerasyon aşamasına gerek duyulmaması ve işletme kolaylığı gibi bazı üstünlükleri sebebi ile diğer arıtma sistemlerine alternatif olarak tercih edilebilmektedir [71].

Arıtım proseslerinin atıksu tipine bağlı olarak avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. ED prosesi, yapılan çalışmalar dikkate alındığında birçok avantajla diğer arıtım proseslerinden sıyrılmaktadır. Ayrıca bir prosesin avantaj ve dezavantajlarını iyi bilmek, olası sorunların oluşumundan önce tahmin edilmesi ve önlenmesine olanak sağlar. Bu açıdan kullanılacak olan proseslerin avantaj ve dezavantajları iyi bilinmelidir. ED prosesinin en fazla karşılaştırıldığı proses olan ters osmoza ve diğer arıtım yöntemlerine göre avantaj ve dezavantajlarından bazıları aşağıda verilmiştir [72].

ED Prosesinin Avantajları;

- Bu proses öncesinde küçük ve basit bir ön arıtım yeterli olabilmektedir,
- Düşük basınçlarda işletilebilir,
- Yüksek basınçlı pompalara gerek olmamasının yanı sıra proses çok sessiz, basit ve sorunsuzdur.
- Membran koruyucu (antiscalant) gerekli değildir,
- Proses esnasında sürekli olarak olumsuzluklar giderildiği için membranın ömrü uzundur.
- Eşdeğer proseslere oranla işletme ve bakım maliyeti daha düşüktür.
- Birçok iyon formu üzerinde oldukça etkilidir.
- Yoğun içerikli sularda da oldukça etkindir (10000 mg/L TDS)

- Ters osmoz gibi diğer yöntemlerin aksine ürün miktarı giriş suyunun %90' ını bulmaktadır. Aynı şekilde yine ters osmozun aksine konsantre kısım da %10 gibi oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır.
- Ters osmoza oranla yaklaşık 5 kat daha fazla uzun ömürlüdür (ters osmoz 1-2 yıl, ED ise 8-10 yıl)
- Ters osmoza oranla konsantre kısmın iki ayrı şekilde toplanabilmesi ve geri kazanımını kolaylaştırması söz konusudur.

ED Proseslerinin Dezavantajları;

- Elektrik tüketimi,
- Bu konuda yetişmiş elemanın azlığı
- Mikroorganizmalar ve çoğu antropojenik organik kirleticiler üzerinde çok etkin olmayışı,

ED, sahip olduğu bazı üstünlükleri nedeniyle çoğu uygulamada ters ozmos, iyon değişimi ve diyaliz gibi diğer ayırma süreçleri ile rekabet halindedir. Bu üstünlükleri; yüklü bileşenler için yüksek seçicilik sağlaması, yüksek ürün geri kazanma oranına sahip olması, besleme suyu bileşenlerini en az değişikliğe uğratması, besleme suyu için kimyasal madde gerektirmemesi ve düşük enerji ve yatırım maliyeti ile sürekli işlem yapabilmesi olarak sıralanabilir [73]. Tüm bu üstünlükler göz önüne alındığında her geçen gün kullanım alanının artması beklenmektedir.

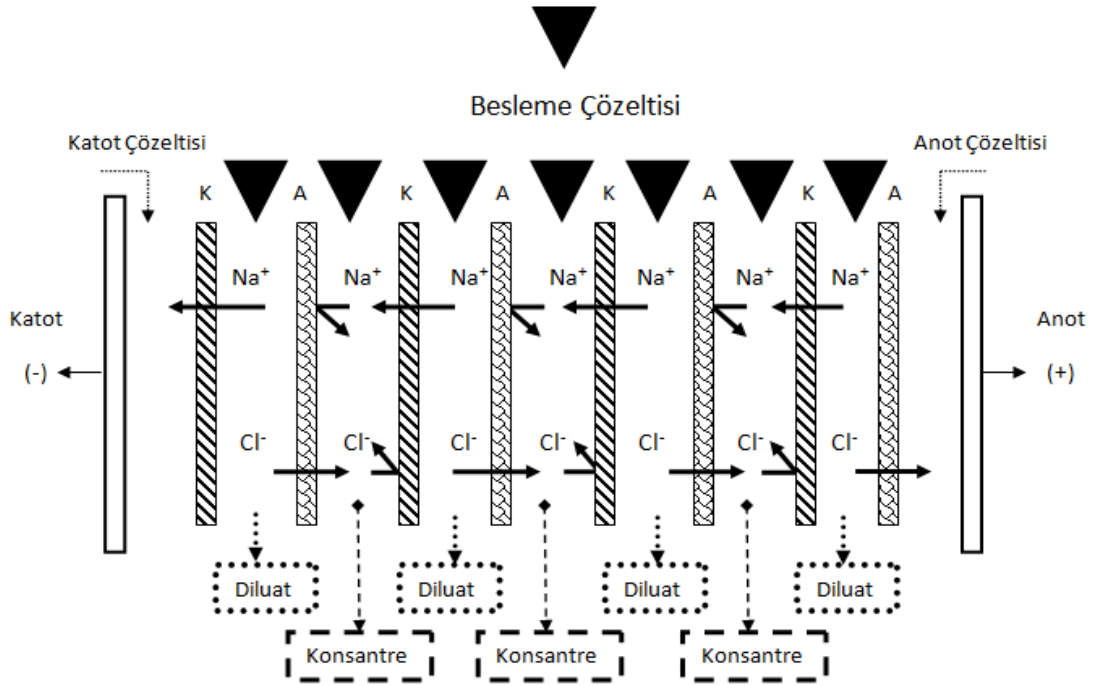
Elektrodiyalizin başlıca kullanım alanları;

- Kısmen tuzlu sulardan tuz giderimi,
- Deniz suyundan yemeklik tuz elde edilmesi
- Peynir altı sularından minerallerin alınması
- İnorganik ve organik asit elde edilmesi
- Amino asit üretimi
- Amino asit tuzlarından NaCl giderilmesi
- İçme suyundan nitrat giderimi
- Meyve sularının asitinin alınması

- Deterjan ve hidrolize edilmiş bitkisel proteinlerin tuzsuzlaştırılması [62]
- İçme sularının yüksek ölçekte demineralizasyonu [6]
- Tek, çift ve üç değerlikli iyonların atıksulardan ayrılması prosesleridir [74].

4.2 Elektrodiyaliz İşleyiş Prensibi

İyon seçici membranları kullanan elektrodiyaliz, genelde sürücü kuvvet olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının etkisi altında çalışmaktadır [58]. Elektrodiyaliz hücresi anot ve katot arasına yerleştirilmiş bir dizi katyon ve anyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Sulu tuz çözeltisi gibi iyonik bir çözelti bu hücre sistemine pompalanırsa, akım varlığında elektriksel potansiyel fark oluşacak ve bu potansiyel fark sayesinde pozitif yüklü katyonlar katota doğru, negatif yüklü anyonlar anoda doğru hareketlenecektir. Katyonlar katyon seçici membranlardan geçerken, anyon seçici membranlardan geçemez, tutulurlar. Benzer şekilde anyonlar da anyon seçici membranlardan geçebilirken, katyon seçici membranlardan geçemezler ve tutulurlar. Sonuçta bazı bölümlerde iyon konsantrasyonu düşerken bazı bölümlerde artmaktadır.



Şekil 4.3 Elektrodiyaliz sistemin işleyiş prensibi K; katyon seçici membran, A; anyon seçici membran

Şekil 4.3' te çok bölmeli bir elektrodializ prosesi görülmektedir. Her bir bölmeye yapılan besleme çözeltisi ve ayrıca anot, katot çözeltisi girişi sonucunda iyonlarına ayrılan su çıkışı diluat olarak ifade edilmiştir. İyon konsantrasyonu daha yüksek olan su çıkışı ise konsantre olarak adlandırılmıştır.

4.2.1 ED İşleyiş Parametreleri

Membrana doğru taşınan iyonların miktarı, elektriksel akım I (A) veya akım yoğunluğu i (A/cm^2) ile orantılıdır. Elektriksel akım aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$I = Fzq\Delta c_i \xi \quad (4.1)$$

Burada, z ; değerlik, F ; Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 coulomb/ eg veya amper – saniye/ eg), q ; akış hızı, Δc_i ; besleme ve sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/l) ve ξ ; akım kullanımıdır.

Akım kullanımı, yığın içersindeki hücre çiftinin sayısı ile ilişkilidir ve iyonların taşınımı için etkin kullanılan toplam akım miktarı hakkında bilgi sağlar. Teorik olarak, 1 Faraday (96500 coulomb veya bir saatte uygulanan akımın 26,8 amperi), katyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin, sodyumun 23 gramı) katota ve anyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin klorun 35,5 gramı) anoda taşır. Ohm kanununa göre, elektriksel akım elektriksel potansiyel ile ilişkilidir:

$$E = I \cdot R \quad (4.2)$$

Membran yığınınına uygulanan toplam direnç R ile ifade edilebilir. R 'nin değeri yığındaki hücre çifti sayısı (N) ile hücre çiftinin direnci R_{cp} 'nin çarpımına eşittir.

$$R = R_{cp} \cdot N \quad (4.3)$$

Hücre çiftinin direnci seri içindeki dört direncin toplamına eşittir.

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (4.4)$$

Burada;

R_{cp} = birim alanda bir hücre çiftinin direnci

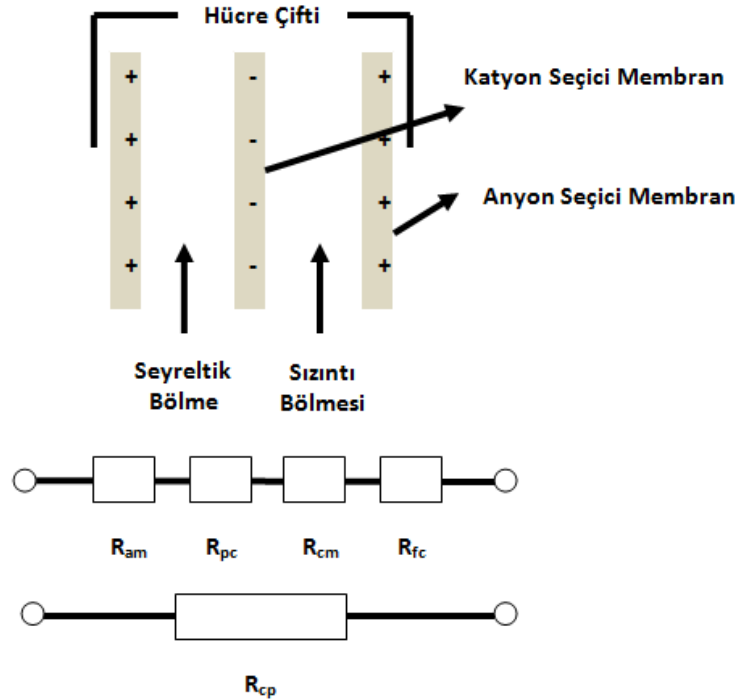
R_{am} = anyon değiştirici membranının direnci

R_{pc} = sızıntı bölümünün direnci

R_{cm} = katyon değiştirici membranının direnci

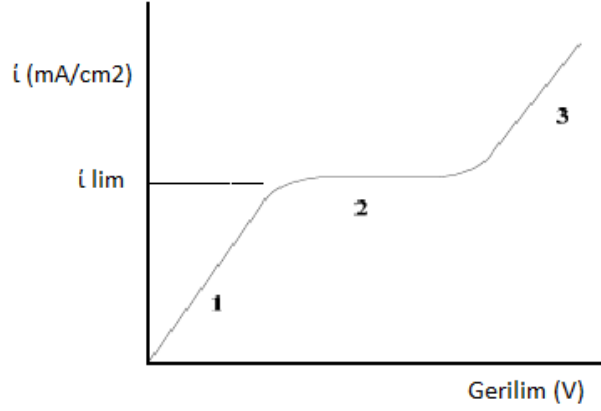
R_{fc} = besleme bölümünün direnci

Yukarıda bahsedilen tüm dirençler, Şekil 4.4' te gösterilmiştir.



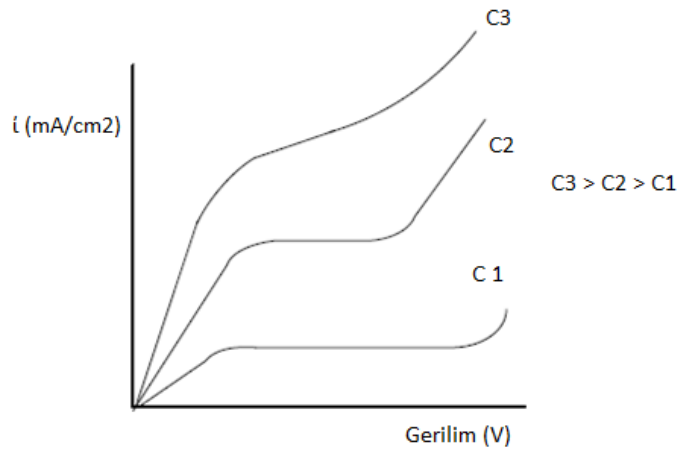
Şekil 4.4 Hücre çiftine uygulanan dirençler [49]

Akım yoğunluğu, membran yığının toplam direnci ve uygulanan gerilim ile tanımlanır. Akım yoğunluğunun artması taşınan iyon sayısının arttığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Şekil 4.5' te akım – gerilim karakteristiği görülmektedir.



Şekil 4.5 İyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği [67], [75]

Burada, akım – gerilim karakteristiğinin çiziminde üç bölge elde edilebilir. Birinci bölge, elektriksel akım veya akım yoğunluğunun Ohm kanununa göre elektriksel potansiyel farkı ile ilişkili olduğu ohmik bölgedir. İkinci bölgede; akım, ohmik direncin arttığını gösteren plato değerine ulaşır ki burası sınırlayıcı akım yoğunluğu (elim) bölgesidir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu (mA/cm^2), tüm uygun iyonların taşınımı için gerekli olan akımdır. Gerilim daha da arttırıldığında, yük taşınımını gerçekleştirecek hiçbir uygun iyon kalmayacaktır. Bu bölge sınırlayıcı akım yoğunluğunun üzerindeki bölgedir. Yan süreçlerin tüm çeşidi bu bölgede meydana gelir. Farklı iyon derişimlerinin akım–gerilim karakteristikleri Şekil 4.6’ da gösterilmektedir. Eğer iyon derişimi artarsa, sonrasında sınırlı akım yoğunluğu da artar, fakat plato değeri azalır [49].



Şekil 4.6 Çeşitli iyon derişimleri için iyon seçici membran akım-gerilim karakteristiği [67], [75]

4.3 Elektrodiyaliz İşleyişini Tamamlayıcı Faktörler

Amaca uygun olarak tasarlanan ED sisteminin işleyişini tamamlayıcı faktörler arasında iyon seçici membranlar, bipolar membran, doğru akım kaynağı, elektrotlar, çözücü ve elektrolitler ve elektrodiyaliz hücresi sayılabilmektedir.

4.3.1 İyon Seçici membranlar

Genellikle heterojen ve homojen olmak üzere iki farklı iyon seçici membran tipi vardır.

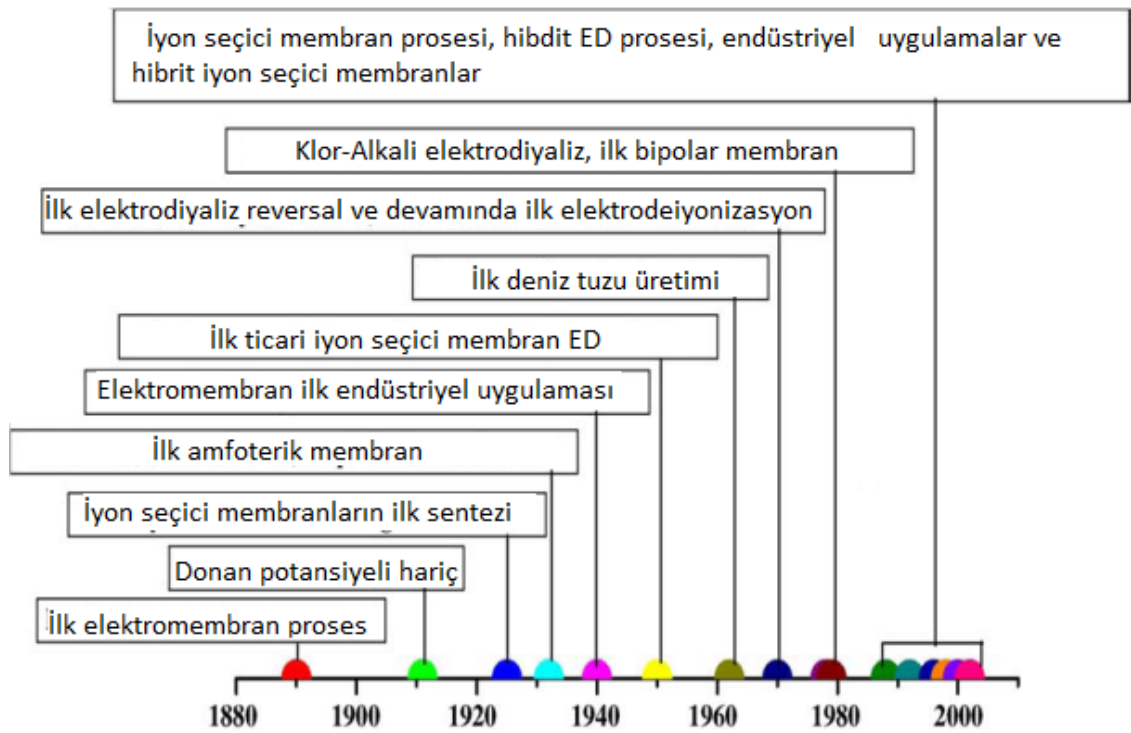
Heterojen membranlar, su ile yüksek oranda şişen özellikle düşük mekanik güç ve yüksek elektriksel direnç sağlayan iyon seçici membranlardan oluşmaktadır.

Homojen membranlar; politetrafloretilen, polistiren, poli(sülfonil)florür-vinileter ve divinilbenzen gibi çapraz kopolimerleri içeren iyonik gruplardan meydana gelmektedir.

Katyon seçici membranlar için iyon seçici gruplar sülfonik asit veya karboksilik asit grupları iken, anyon seçici membranlar için 4 değerlikli amonyum tuzlarıdır [73]. Katyon seçici membranlar SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , PO_3H^- , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi negatif yüklü grupları içerirler ve katyonların geçişine izin verirken anyonları reddederler. Anyon seçici membranlar ise NH_3^+ , NR_3^+ , NR_2H^+ , NRH_2^+ , PR_3^+ gibi pozitif yüklü grupları içerirler ve anyonların geçişine izin verirken katyonların geçişini engellerler [76]. İyon seçici membranların elektrodiyaliz prosesinde bazı önemli etkileri vardır. İyon seçici membranlar sayesinde elektrodiyaliz hücresinde katyon ve anyon transferinde kontrolü ve pH değerinin belirli oranlarda tutulmasını sağlamaktır. Örneğin anyon seçici membran ile anotta oksijen üretimi sırasında ortaya çıkan H^+ iyonlarının katot bölmesine geçişini engeller ve böylece hücreler arasında pH farkı elde edilir [66].

İyon seçici membranların tarihsel gelişim sürecine bakıldığında ilk olarak 1890 yılında Ostwald'ın yaptığı çalışma görülmektedir. Ostwald membranların seçici geçirgenliğini veya katyonları ya da anyonları geçirmediğini keşfetmiştir. 1911 yılında konsantrasyon eşitliğine bağlı olarak bir matematiksel denklem geliştirilerek “Donan Potansiyeli” ortaya konmuştur. İyon seçici membranlarla ilgili esas uygulamalar 1925 yılında Michaelis ve Fujita'nın homojen membranlarda yaptığı çalışmalarla başlamıştır. 1930

yılında Söller farklı yüklerle yüklenmiş membranları, hem pozitif hem negatif yüklerin iyon transferini ortaya koymuştur. Sentetik iyon seçici membranların gelişimi ile 1940 yıllarında endüstriyel uygulamalara geçilmiş ve elektrodializ prosesi ile katyon ve anyon seçiciliği gerçekleştirilmiştir. 1950' li yıllarda elektrodializ prosesi ve iyon seçici membranların ticari gelişimi ile demineralizasyon işlemleri yayılmaya başlamıştır. Tek değerlikli iyonların seçiciliğini sağlayan membranların geliştirilmesi ile 1960'larda deniz suyundan tuz üretimi yapılmıştır. 1970' ler de ise katyon seçici membranlar klor-alkali üretim endüstrisinde yer almış ve 1976' da bipolar membranlar anyon ve katyon seçici membranlar ile eş zamanlı kullanılmaya başlamıştır. 1990' lardan itibaren de hibrit ED ve hibrit iyon seçici sistemler üretilerek hızla kullanımı artmıştır [76].

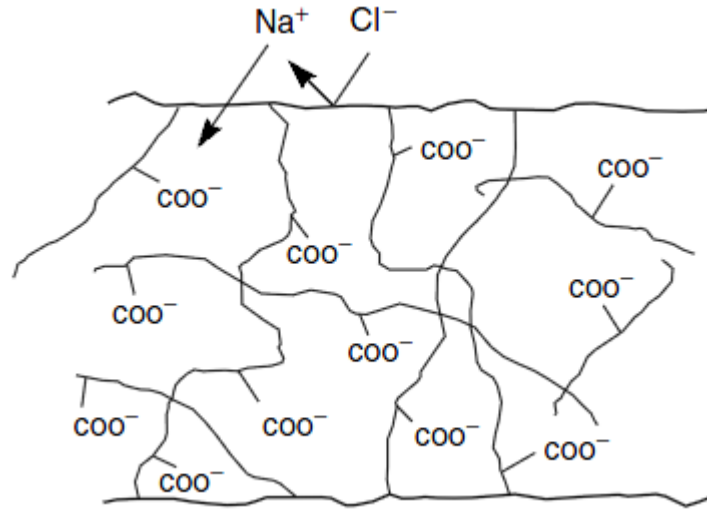


Şekil 4.7 İyon seçici membranların tarihsel gelişim süreci[76]

İyon seçici membranlar genellikle çoklu iyon içeren çözeltilerde; deniz suyundan elektrodializ ile sodyum klorür üretimi, tuzlu sudan desalinasyon ile içilebilir su eldesi, peynir altı suyu demineralizasyonu ve atık asit ve baz çözeltilerden asit baz geri kazanımında kullanılmaktadır [77].

Şekil 4.8' de bir katyon seçici membran yapısı görülmektedir. Membran sabit negatif yüklü karboksilik asit gruplarından oluşmaktadır. Bu yüklü gruplar sabit pozitif yüklü

iyonlar ile denge halinde bulunarak elektro-nötralliği sağlarlar. Hareketli anyonlar ise sabit negatif yüklü gruplar ile elektrostatik kuvvetlerin etkisi sonucu birbirlerini az veya çok itmektedirler. Bu süreç donan etkisi olarak ifade edilmektedir. Sabit negatif yüklü gruplar taşıyan katyon seçici membranlarda eş yüklü iyonların itilmesi nedeniyle yalnızca katyon geçişine izin verilir. Anyon seçici membranlar ise tam aksi çalışarak katyonlar itilir ve yalnızca anyonların geçişine izin verilir [73].



Şekil 4.8 Bir katyon seçici membran modeli [58]

Kuvvetli bir elektrolitin seyreltik çözeltisindeki bir katyon seçici membran için, membranda katyon derişimi genellikle çözeltidekinden daha büyüktür. Çünkü katyonlar membrandaki sabit negatif yüklü iyonlar tarafından tutulurlar. Diğer taraftan çözeltideki hareketli iyonların derişimi membrandakinden daha fazladır. Böylece membran ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu fark hareketli katyonların çözelti içine ve hareketli anyonların membrana doğru hareket etmesi için sürücü kuvvet etki eder. Elektronötrallik gerektiği için, katyonların çözeltiye ve anyonların iyon değişim membranına doğru nüfuz etmesi dengelenmemiş iyonlar nedeniyle zıt etkiye sahip boşluk yüküne yol açar. Membranın bir tarafındaki yayılma girişimi ve diğer tarafındaki elektriksel potansiyel farkın oluşması arasında bir denge kurulur. İyon seçici membran ve bitişik tuz çözeltisi arasındaki bu elektriksel potansiyel fark Donnan potansiyeli olarak bilinir. Donnan itme dengesi ve böylece membranın seçiciliği sabit

yüklerin derişimine, eş-iyonların değeriğine, karşı-iyonların değeriğine ve elektrolit çözeltilisinin derişimine bağıdır [78].

İyon değışim membranlarının seçiciliğı ve elektriksel özellikleri esas olarak polimer matrisinde sabit iyonik yüklerin türü ve derişimi tarafından belirlenir. Bu farklı anyonik ve katyonik gruplar Şekil 4.6' da verilmiştir. Sülfonik asit ve karboksilli asit katyon değışim membranı hazırlamak için en yaygın kullanılan gruplardır. Sülfonik asit grupları kuvvetli asit özellik gösterirler ve hemen hemen tüm pH aralığında tamamen ayrışır. Karboksilli asit grupları ise zayıf asitlerdir ve $pH < 3$ değeriğinde ayrışmazlar. Anyon değışim membranları hazırlamak için çoğunlukla kullanılan gruplar, geniş bir pH aralığında ayrışmaları nedeniyle quaterner amonyum gruplarıdır ve kuvvetli bazik özellik gösterirler. Daha az kuvvetli bazik gruplar olarak tersiyer, sekonder ve primer aminler ile fosfonyum ve sülfonyum grupları kullanılır [73].

İyon değışim membranlarının özellikleri temel polimer matrisi ve fonksiyonel grubun türü ve derişimi olmak üzere iki parametre tarafından belirlenir. Temel polimer matrisi büyük oranda mekanik, kimyasal ve ısı kararlılığı belirler. Bir iyon değışim membranı çözünmemeli fakat belirli bir derecede şişme kabiliyetine sahip olmalıdır [73]. Bu membranların karakterizasyonu için önemli parametreler polimer ağıının yoğunluğu, polimer matrisinin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri, yük yoğunluğunun dağılımı ve membranın kendi morfolojisidir. Tüm bu parametreler yalnızca mekanik özelliklerini belirlemez, aynı zamanda elektrolit ve elektrolit olmayanların tutunması ve şişme üzerinde etkilidir [78].

İyon değışim membranlarının sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir [73], [78]:

- Düşük elektriksel direnç: Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvveti altında membrandaki IR kayıplarını ve böylece sistemin güç gereksinimini azaltmak için mümkün olduğunca düşük olmalıdır.
- Yüksek seçici geçirgenlik: Karşı-iyonlar için çok iyi geçirim sağlarken, eş-iyonlar, iyonlaşmamış moleküller ve çözücüler için geçirgen olmamalıdır.

- İyi mekaniksel ve şekil kararlılığı: Membran seyreltikten derişik iyonik çözeltilere geçişte elektrolit çözücüsü ile yüksek derecede şişme ve ozmotik etkiler nedeniyle büzüşmeye karşı mekaniksel olarak dayanıklı olmalıdır. Ancak membranda meydana gelebilecek kırışma veya gerilmeleri önlemek için membranı sürekli nemli tutmak önemlidir.
- Yüksek kimyasal kararlılık: Membranın kararlılığı sürecin başarısı için en önemlisidir. Yüksek maliyetleri nedeniyle membran materyalleri birkaç yıl süreyle işlem görmeyi gerektirir. İyon değişim membranları yükseltgeyici ajanların varlığında geniş bir pH aralığında ve geniş sıcaklık aralıklarında iyi kimyasal kararlılık sergilemelidir.
- İyi işlem karakteristikleri: Değişen sıcaklık, yüksek akım yoğunluğu ve pH koşulları altında işlem yapabilmelidir.

Katyon Değişim Membranları			Anyon Değişim Membranları		
İşlevsel grup	Yapı	Özellikler	İşlevsel grup	Yapı	Özellikler
Sülfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Quaterner amin	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	kuvvetli bazık
Karboksilli asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Tersiyer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazık
Fosfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\ \\ -\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Sekonder amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazık
Fosfinik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf asit	Primer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazık
Arsenik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\ \\ -\text{As}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Quaterner fosfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{P}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazık
			Tersiyer sülfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{S} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazık

Şekil 4.9 Katyon ve anyon seçici membranlarda kullanılan iyon seçici gruplar [73]

Bununla beraber iyon değişim membranlarının özelliklerini optimize etmek güçtür. Çünkü farklı özellikleri belirleyen bu parametreler çoğunlukla zıt etkilere sahiptir.

Örneğin çapraz bağların yüksek derecede olması membranın mekaniksel dayanıklılığını geliştirirken aynı zamanda elektriksel direncini de artırır. Membran matrisindeki sabit iyonik yüklerin yüksek yoğunlukta olması elektriksel direnci düşürdüğünden istenen bir özelliktir fakat zayıf mekaniksel kararlılığa, seçiciliğin azalmasına ve aşırı su taşınımına yol açar. Eğer membran yüksek sıcaklıkta kullanılacaksa iyi bir ısı kararlılığı da sahip olması istenir. Ayrıca deniz suyundan sofr tuzu üretiminde olduğu gibi kullanıldığı sürece göre membranların aynı yükü taşıyan iyonlar arasında seçici olması da gerekebilir [73].

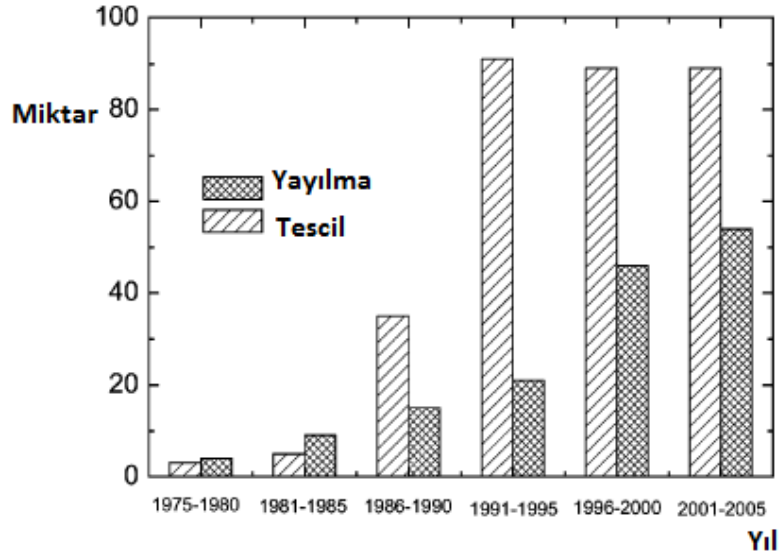
4.3.2 Bipolar Membranlar

Bipolar membranlar ilk olarak 1950' li yıllarda ortaya konulmuş, iyon seçici membranların bir çeşididir [63]. Bipolar membranın temel çalışma prensibi hidrofilit su moleküllerinin elektriksel alan altında ayrıştırılmasıdır [79]. Bipolar membran elektrodializ sistemine benzer şekilde iki elektrot arasındaki bir anyon ve bir katyon seçici membran arasına paralel olarak ayarlanır [80]. Elektriksel alan etkisiyle yeterli elektrolit çözeltisi sayesinde membran suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayırabilir [37]. Bipolar membranlar ile ikincil bir tuz kirliliği olmaksızın tuzdan asit ve baz üretimi mümkündür. Bu yüzden ekonomik ve çevresel yarar sağlayan bir teknolojidir. Sağlamış olduğu yararlar sebebiyle elektrodializ bipolar membran sistemler (EDBM) kimya, gıda, biyokimya endüstrisi ve çevre koruma alanlarında kullanılmaktadır. Bipolar membran teknolojisinin endüstriyel ekolojiye ne gibi katkılarının olduğunun tam olarak bilinmemesi, membran maliyetlerinin yüksek olması, bu konu üzerine literatürde yeterli çalışma bulunmaması ve işletme deneyiminin az olması gelişimi kısıtlayıcı etmenlerdir [81].

Elektrodializ bipolar membran sistemler son 20 yılda daha çok dikkat çekmişlerdir. 1986' dan 2004' e kadar bipolar membran dünya çapında toplam 3010 m² alanda kurulmuştur. Bunun 1660 m²'si Amerika'da, 650 m²' si Asya' da ve 700 m²' si ise Avrupa' da kullanılmıştır [81].

EDBM sistemi çeşitli çözeltilerin asidifikasyonu ve bazifikasyonu için hem proton hem de hidroksil iyonların ayrışmasını sağlayan bir elektrokimyasal prosestir [79].

EDBM ile klasik ED sistemi karşılaştırıldığında klasik sistemde ortaya diluat ve konsantre dışında bir ürün çıkmazken, EDBM sistemlerinde asit, baz ve tuz üretimi gerçekleşmektedir [37].



Şekil 4.10 EDBM sistemlerin gelişim kronolojisi [81]

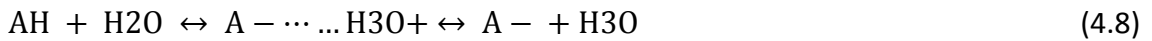
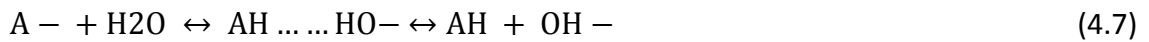
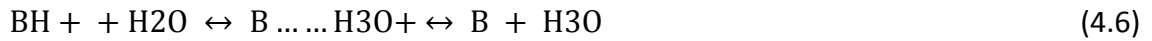
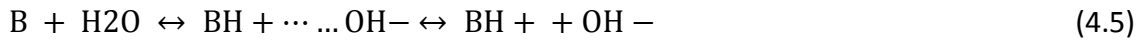
EDBM prosesler; asit [5] ve organik asit üretimi [82], asit geri kazanımı [83], suyun iyonlarına ayrıştırılması [84], gıdaların ekstrakte edilerek desalinasyonu [85], nutrientlerin ve organik bileşenlerin tuz bileşiklerinden ayrılması [86], deniz suyu arıtımı [87], içecek endüstrisinde atıksuların arıtımı ve konsantre eldesi [2], mikrobiyal yakıt hücrelerinden demir iyonları giderimi [88] vs. gibi birçok konuda kullanımı mevcut bir teknolojidir.

4.3.2.1 Bipolar Membran Prosesi

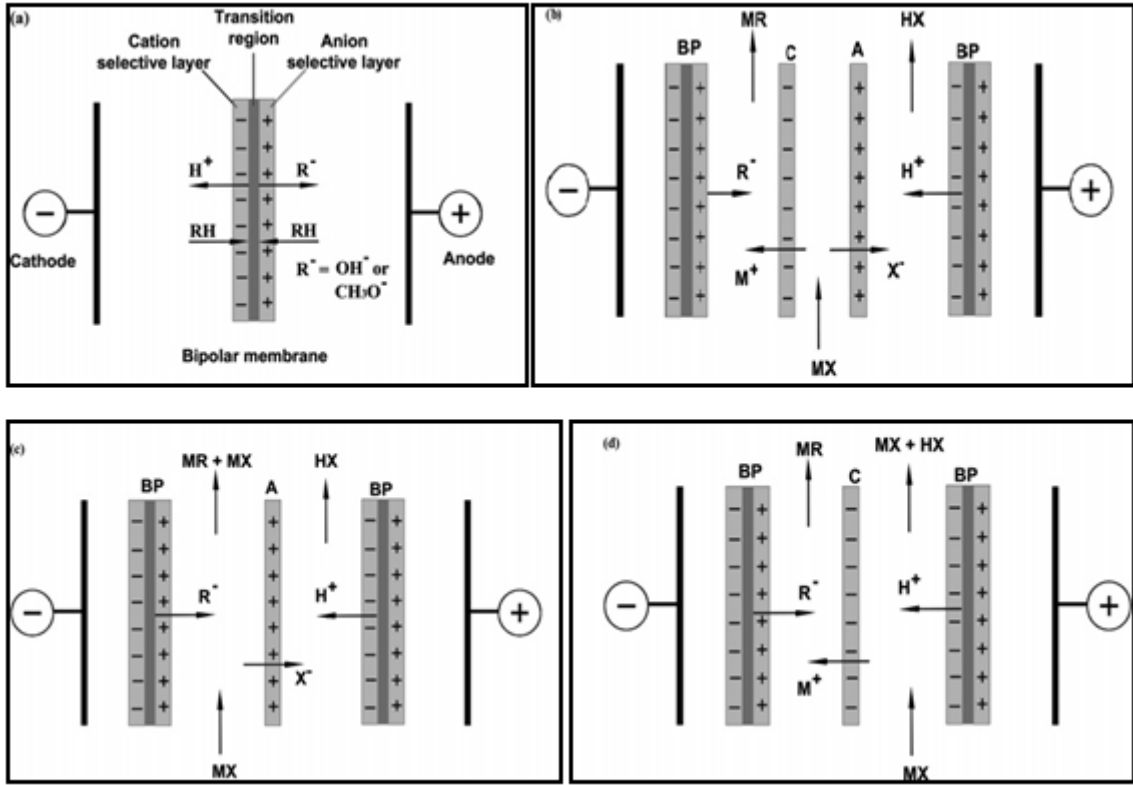
Bipolar membran, en az bir katyon ve anyon seçici membran tabakasından oluşan bir membran kompozisyonudur [76]. Bipolar membran yapısında bulunan bu anyon ve katyon seçici tabakalar suyun iyonlarına ayrılması, depolamayı ve tıkanmayı önleme ve tek ve çift yüklü iyonların birbirinden ayrılması gibi uygulamalarda yer almaktadırlar. Özellikle elektrodializ proseslerde bipolar membranlar konsantre tuz çözeltisinden asit ve baz üretimini gerçekleştirmektedirler.

Bipolar membranlar ile su ayırıştırıcı elektrodializ sistemlerde konvansiyonel elektrodializ prosesleri gibi 2 elektrot arasına yüzlerce hücre biriminin yığılması nedeniyle çok verimli bir enerji ile ilgili tuz konsantrasyonundan asit - baz oluşur [76]. Ancak bipolar membran yapısının çok yüksek akım yoğunluklarında kararsızlık gibi bazı sorunları halen mevcuttur [89]. Bu açıdan bakıldığında uygulanan sistemdeki kritik nokta bipolar membranlardır.

Bipolar membranların kullanıldığı elektrodializ sistemlerde bazı katalitik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Su molekülleri ve fonksiyonel kimyasal gruplar arasında oluşan reaksiyonlar (4.5), (4.6), (4.7), (4.8) eşitliğindeki gibi oluşum göstermektedir.



Şekil 4.10' da elektriksel akım etkisiyle meydana gelen bipolar membran reaksiyonları anlatılmaktadır. Şekil 4.10 (a)' da elektrodializ hücresi içinde zıt yüklü iki elektrot arasında solvent olarak kullanılan su (H_2O) veya metanol (CH_3OH) sırasıyla H^+ ve OH^- veya H^+ ve CH_3O^- gibi anyon ve katyonlarına ayrılmaktadır. Şekil 4.10 (b)' de bipolar membranlar arasına yerleştirilen anyon ve katyon seçici membranlar sayesinde katyonlar, OH^- veya CH_3O^- anyonları ile, anyonlar da H^+ katyonu ile birleşerek asit ve baz üretimi eş zamanlı sağlanmaktadır. Şekil 4.10 (c)' de bipolar membranlar arasında yalnızca anyon seçici membran kullanılarak asit oluşumu gözlemlenmektedir. Şekil 4.10 (d)' de ise elektrodializ hücresinde bipolar membran ve katyon seçici membran ile baz üretimi gerçekleşmektedir.



Şekil 4.11 Bipolar membran ve EDBM: BP, bipolar membran; A, anyon seçici membran; C, katyon seçici membran; M⁺, katyon; X⁻, anyon; H⁺, hidrojen iyonu; R, OH veya CH₃O. (a) bipolar membran ve fonksiyonları; (b) asit ve baz üretimi; (c) asit üretimi; (d) baz üretimi [81]

4.3.3 Doğru Akım Kaynağı

Elektrodiyaliz sistemde anyon ve katyonların doğru transferini sağlayan bir akım kaynağı mevcut olmalıdır.

4.3.4 Elektrotlar

Elektrodiyaliz hücresi içinde kullanılan her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, erozyona karşı dirençliliğe ve elektrolit, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel etkilere dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnert elektrotların kimyasal etkilere karşı direnci önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Tasarlanan ED hücresine uygun fiziksel şekillerde elektrot seçimi hücre bakımı ve elektriksel bağlantıları sağlayabilmek açısından önem arz

etmektedir. Bir elektrodun yüzey koşulları ve şekli, ürün ayırımındaki gaz veya katılar gibi madde çeşidine bağlı olarak dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, elektrot maliyeti düşük olmalı ve mümkün olduğu kadar uzun süre verimli bir şekilde kullanılabilmelidir [90].

Çizelge 4.1 En çok kullanılan elektrot malzemeleri [91]

Katotlar	Anotlar
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/ Ti, Ir/ Ti, Pt-Ir/ Ti, (Pt/ Nb, Pt/ Ta)
Grafite ve çoğu zaman polimerlerle, porozite, yoğunluk, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafite veya karbonun diğer şekilleri (işlenmiş), Asit-sülfat ortamında Pb, Ti- Nb veya C üzerinde PbO_2
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz Çelikler	
Çelik üzerinde düşük H_2 aşırı gerilim materyalleri kaplaması (Ni, Ni/ Al, Ni/ Zn)	Boyutsal olarak kararlı anotlar (Ti oksit karışımı, Ti üzerinde O_2 için IrO_2)
Ni, Mo, Fe veya Ni, Mo, Cr	Fe_3O_4
TiO_x	İletken seramik Ti_4O_7

Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan prosese bağlı olarak değişmektedir. Bununla beraber kullanılacak elektrodun seçimi yapılırken aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi önemlidir:

- Yüksek fiziksel dayanıklılık,
- Yüksek kimyasal kararlılık,
- Yüksek elektriksel iletkenlik,
- Uygun bir fiziksel biçime getirmek için işlem kolaylığı,
- Uygun elektrokatalitik özellikler,
- Uzun kullanım ömrü,
- Kirlilik oluşturmaması,
- Düşük maliyet,
- Güvenlik,
- Kolayca elde edilebilir ve onarılabilir olması [67], [75].

Metal elektrotların genel bir üstünlüğü, düşük (genellikle ihmal edilebilir) akımla sonuçlanan yüksek iletkenlikleridir. Katı elektrotlarda, zorlanmış ulaşım hassasiyeti ve yeniden üretilebilirliği arttırmak oldukça kolaydır. Yüzeyleri elektriksel birikim veya kimyasal işlemlerle iyileştirilebilir. İkinci durum karbon elektrotları ile daha yaygındır. Metal elektrot kullanımının diğer bir yararı ise elektrot malzemesinin yapım ve onarım kolaylığıdır [92].

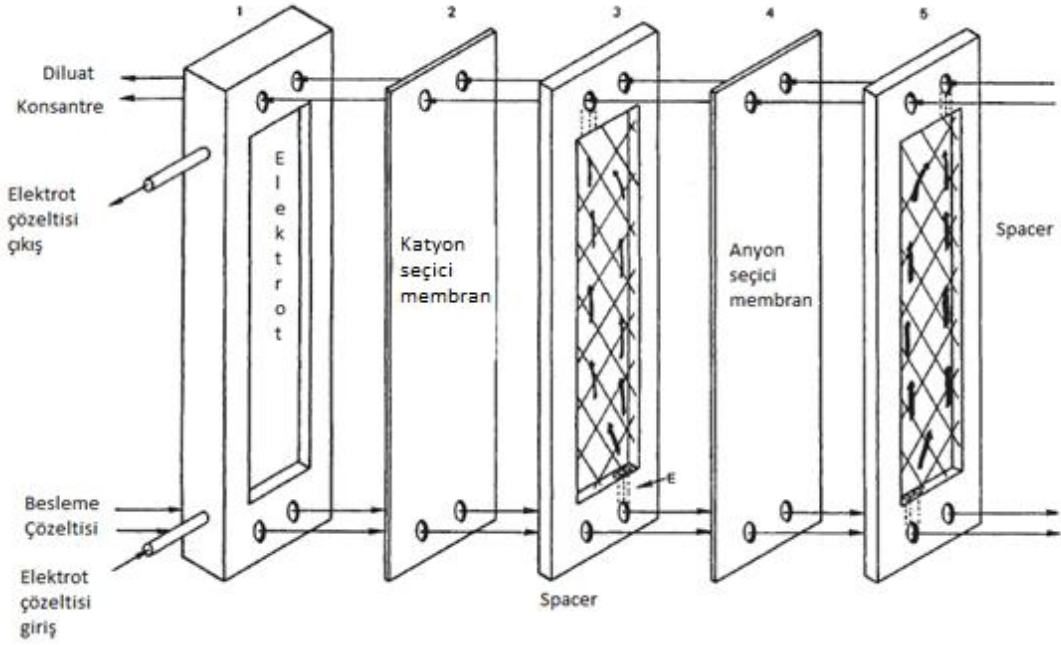
4.3.5 Çözücüler ve Elektrolitler

Elektrotlar katot ve anot arasında akım taşıyıcılarıken, çözücüler elektrolitler ve gerekli membranlar arasındaki boşluğu doldurarak iyon taşınımı için bir süreklilik sağlamaktadır. Çözücülerdeki tuzların veya elektrolitlerin çözünürlüğü elektrik direnci ve ED hücrelerinin enerji tüketimi için kritiktir. Bu durum aynı zamanda işlem kararlılığını da etkilemektedir (membran kirliliği ve boru erozyonu). Bazı çözücüler membranların fonksiyon için ihtiyaç duydukları besleme stoğudur. Bu duruma bipolar membranlarda alkol ayrılması için metanol örnek gösterilebilir [75].

4.3.6 Elektrodializ Hücresi

Elektrodializ hücresi genellikle çerçeve ve plaka membran tiplerine göre tasarlanır. Hücrenin en dış tabakasında zıt yüklü iki elektrot vardır. Hücresinin iç tabakasında iyon seçici membranlar yer alır. Membran tabakaları arası uzaklık mümkün olduğunca kısa olmalıdır. Membranlar 2-5 mm aralıklarla dizi halinde anot ve katot arasına dizilirler. Böylece farklı konsantrasyonlarda çözeltilerin oluşacağı ayrı bölmeler meydana gelir [65].

Elektrodializ sistemler kesikli ve sürekli olmak üzere iki şekilde işletilebilmektedir. İşletimi kısıtlayan unsur tüm membran proseslerde olduğu gibi elektrodializ sistemlerde de iyon seçici membranların kirlenerek tıkanmasıdır. Bu kısıtlayıcı unsur neticesinde işletme performansı düşmektedir. Kesikli sistemler, performansı düşen membranların değiştirilebilmesi sebebiyle laboratuvar uygulamalarında daha çok tercih edilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda ise kesikli veya sürekli işletme mevcuttur [66].

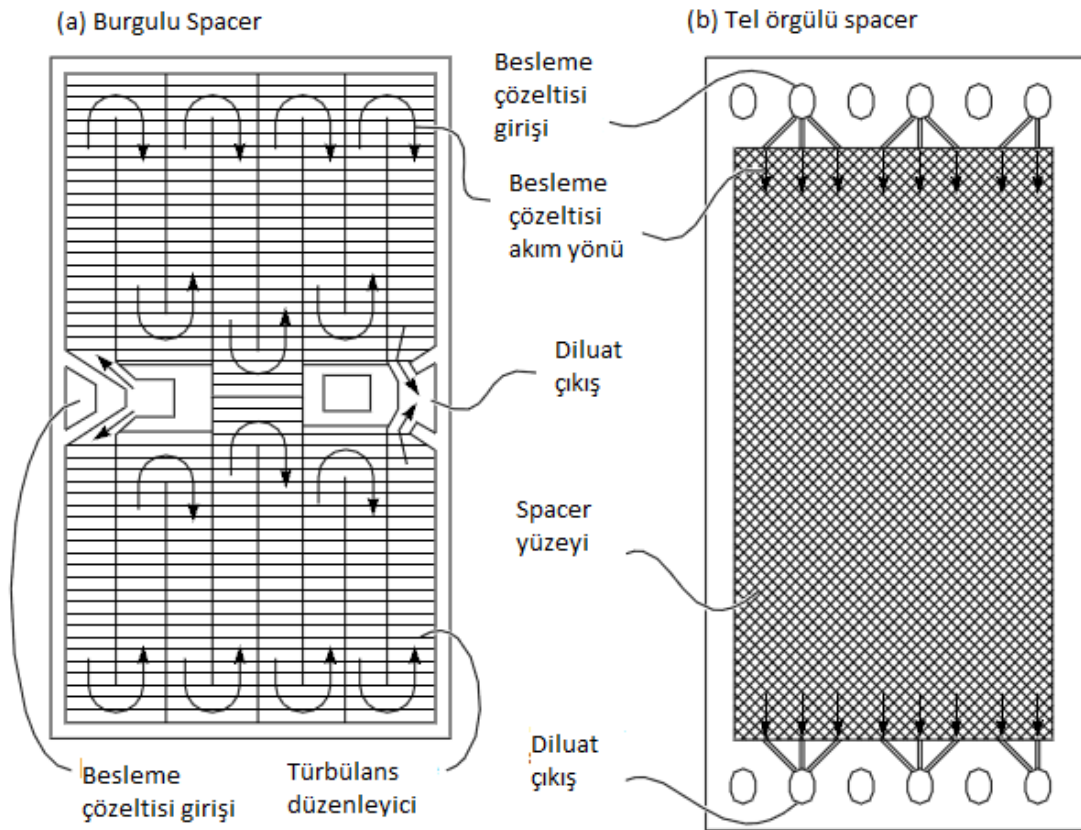


Şekil 4.12 Membran ve spacer arası çözelti giriş ve çıkışlarını gösteren bir elektrodializ hücresi [93]

Şekil 4.12' de bir elektrodializ hücresinin ana bölümleri görülmektedir. 1 numaralı bileşen başta ve sonda bulunan elektrotlardan biridir. Bölmelere uygulanan basınca karşı dirençli olması için elektrot kalın ve sert yapılmaktadır. Elektrotun iç yüzeyi 2 ve 4 numaralı bileşen olan iyon seçici membran ile kenetlenebilmesi için girintili çıkıntılı olabilmektedir. 3 ve 5 numaralı bileşenler çözeltilerin ayırımını yapan spacerlardır. Spacer kenarlarında iyon seçici membranlar ile kenetlenmelerini sağlayan contalar bulunur. Spacerların iyon seçici membranlar ile birleştirilmesi ile değişik çözeltilerin elde edildiği bölmeler oluşmuş olur. Her bir spacer Şekil 4.12' de E ile gösterilen çözelti kanalları meydana getirir. İki bölme arasında basınç farkı olduğunda çökelmeleri önlemek ve iyon seçici membranlara destek sağlamak için tel örgülü spacer kullanılır. Bir elektromembran hücresi Şekil 4.12' de görülen 2, 3, 4, 5 numaralı bileşenler ve son bir elektrotun tekrarlanmasından oluşur. Bu tekrarlanan birimlere hücre çifti denilmektedir [93].

Elektrodializ hücrelerinde kullanılan 3 farklı spacer tipi bulunmaktadır. Bunlardan ilki burgulu spacer; bölmelerin giriş ve çıkış noktaları 180° eğimli, çözelti akım yolları uzun ve dar kanalları vardır. Kanal uzunluğunun genişliğine oranı genellikle 100:1 den

yüksektir. İkinci spacer çeşidi tel örgülü spacer'dır. Tel örgülü spacerda çözelti akış yolu düz, çözelti giriş ve çıkış noktaları eşit sayıdadır. Çözelti akım hızı genellikle 5-14 cm/s aralığında değişmektedir. Oysa burgulu spacerlarda çözelti akım hızları 30-100 cm/s gibi daha yüksek aralıklardadır. Tel örgülü spacerda çözelti akım yolu daha kısa ve daha düz olduğundan hidrolik basınç burgulu spacer'a göre daha düşüktür. Her iki spacer şematik gösterimi Şekil 4.13' te görülmektedir. Üçüncü olarak birim hücre spacerları konsantre çözeltiler için özel olarak modifiye edilen bir çeşit spacerdır.



Şekil 4.13 Elektrodializde çözelti dağıtıcı iki spacer [58]

MEMBRAN PROSESLERDE TIKANMA MEKANİZMASI

Membran sistemler, konvansiyonel arıtma sistemlerine göre birçok avantaj sağlamasının yanı sıra en önemli dezavantajı kolayca ve kısa sürede kirlenmesidir. Kirlenme membran performansını ve arıtma verimini düşürmektedir. Bu sebeple membranda meydana gelebilecek kirliliği en aza indirmek ana hedef olarak ortaya konmaktadır.

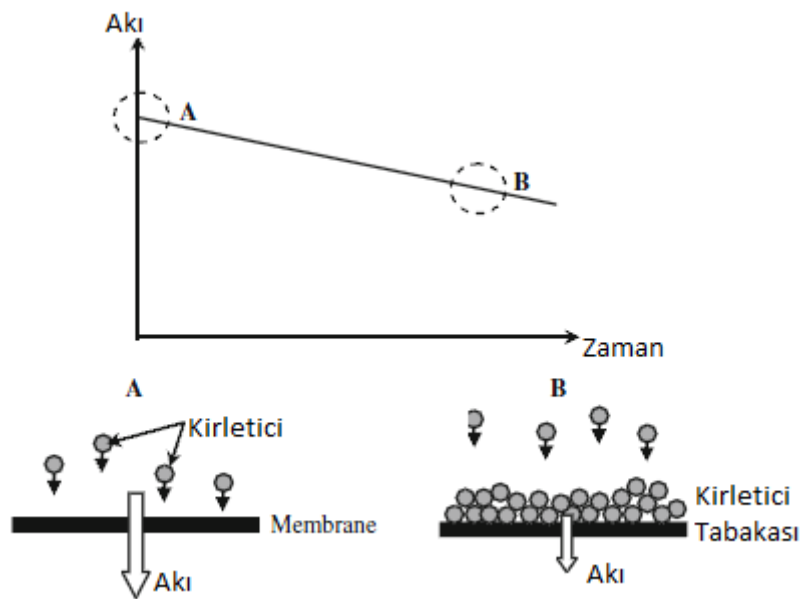
Membran kirlenmesi, sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin membran yüzeyine doğru, sürücü kuvvet ve akı etkisi ile sürüklenerek birikmeleri sonucu meydana gelmektedir [94]. Membran porlarında partikül birikimi ile oluşan kirlilik zamanla por çapını daraltmakta ve tıkanmalara neden olmaktadır.

5.1 Membran Tıkanıklığını Etkileyen Faktörler

Membran yüzeyinde kirlenme tabakası formasyonu azalması çok sayıda faktöre bağlıdır. Bu faktörlere kategorilere göre ayrıldığında 3 ana başlığa bölünebilir: sürücü basınç, membran yüzeyi fizikokimyasal özellikleri ve boyutları, besleme suyu karakterizasyonudur. Membran boyunca su süzülürken kirliliklerin membran yüzeyinde sıvı akışının azalmasına neden olduğu anlaşılmıştır. Süzüntü ilk olarak sürücü basınç ile hareket etmektedir ve sürücü basınç artışı ile membran yüzeyinde kirlitici birikimi artacaktır. Sürücü basınç kirlitici tabakanın porozitesini etkilemektedir. Daha yoğun bir kirlitici tabaka, membran yüzeyinde izin verilen su miktarını azaltırken tıkanma oranını arttırır.

Membran kanal boyutları, membran yüzeyinde kirlilik birikimini desteklemeyen hidrodinamiklerin oluşumu ile membran kirlenme oranını etkileyebilmektedir.

Kirletici tipi ve konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve pH gibi besleme suyu karakteristik özellikleri RO proseslerinde membran tıkanıklığına büyük bir etkisi olabilir. Daha yüksek bir kirletici konsantrasyonu doğal olarak daha büyük bir tıkanma sorunu teşkil etmektedir. Kirletici tipi ve konsantrasyonu hidrolik direnci belirleyen kirletici tabaka porozitesine tesir etmektedir. Örnek olarak; organik maddeler ve kolloidal parçacıklardan oluşan bir kirletici tabaka, sadece aynı kolloidal parçacıklardan oluşan bir kirletici tabakaya göre daha yüksek direnç gösterebilir. Organik maddeler kolloidal parçacıklar arasındaki boşlukları doldurabilir ve böylece besleme suyu membran yüzeyine geçiş yolları daralıp azalabilir. Besleme suyu pH ve iyonik kuvveti, membran ve kirleticilerin yüzey özelliklerini değiştirerek membran-kirletici ve kirletici-kirletici etkileşimlerini etkilemektedir. Genellikle düşük pH ve yüksek bir iyonik kuvvet, membran yüzeyindeki kirletici birikimini arttırmaktadır.



Şekil 5.1 Membran yüzeyinde kirlilik artışı ile akıda meydana gelen azalma [95]

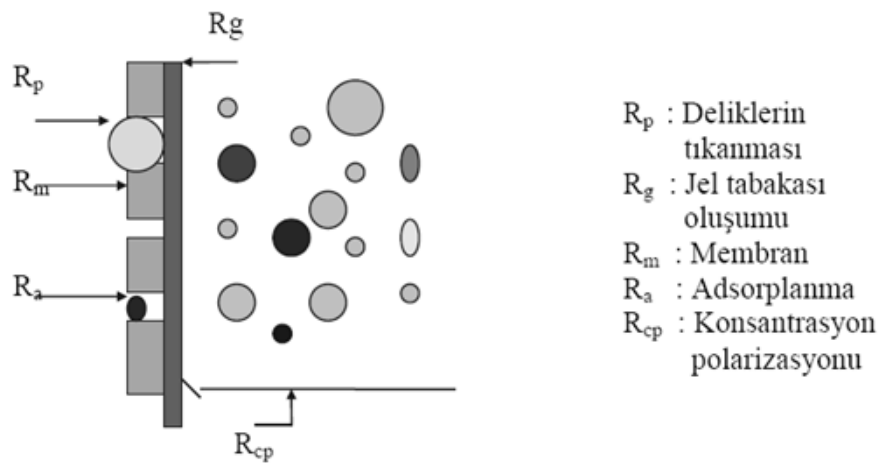
5.2 Konsantrasyon Polarizasyon

Polarizasyon ve tıkanma membran işleyişinde aksaklık meydana getirmektedir. Bu aksaklık membran akısındaki azalma olarak ifade edilebilmektedir. Akının azalmasına

sebepler olan faktörler; konsantrasyon polarizasyonu, adsorpsiyon, jel tabakası formasyonu ve gözeneklerin tıkanmasıdır [96]. Akıda azalmaya sebebiyet veren konsantrasyon polarizasyonu ile membran yüzeyinde ilave bir tabaka oluşur. Bu tabaka membran yüzeyinde ilave direnç artışına neden olmaktadır.

Membran proseslerin ideal işletme şartlarında sadece membran direnci (R_m) bulunmaktadır. Membran tarafından reddedilen maddeler besleme akımında ilave konsantrasyon artışına neden olarak konsantrasyon polarizasyon direnci (R_{cp}) oluşturmaktadır. Konsantrasyon polarizasyon direnci zaman artışı ile daha da artarak jel polarizasyonu ve jel polarizasyon direncini (R_g) meydana getirmektedir. Tüm bu dirençlerin yanı sıra boşluklu membran yapısında membran deliklerinin tıkanması ile başka bir direnç (R_p) oluşmaktadır. Membran gözeneklerinde kirleticilerin adsorplanması sonucunda, gözenek yüzeyinde konsantrasyon artışı ile membran direncine ilave direnç gözlemlenir. Bu direnç (R_a) ile ifade edilmektedir [48].

Yatay akışlı bir membran prosesinde, membrana yakın kısımlarda akışkanın hızı azalmaktadır. Membran yüzeyindeki hız azalmasının sebebi, viskoziteden dolayı kayma gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeyde akışkan hızı sıfır olmakta ve sınır tabakası teşekkül etmektedir. Bu sınır tabakasındaki konsantrasyon artışı, konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılmaktadır.



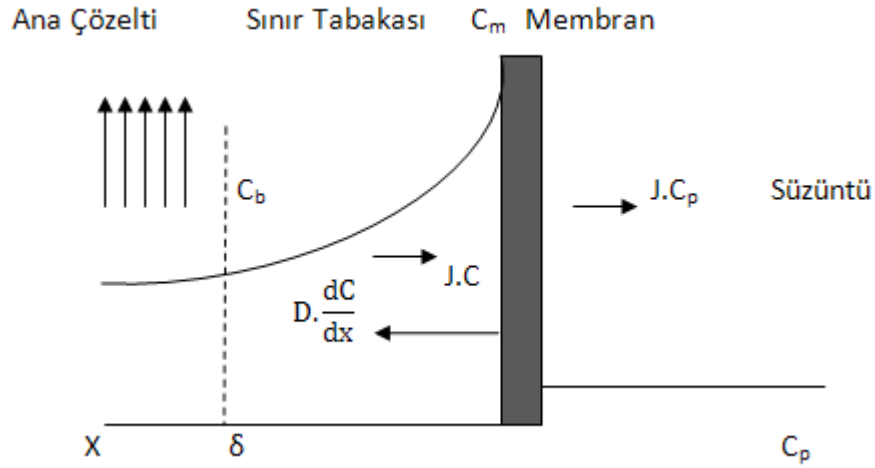
Şekil 5.2 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri [48]

Konsantrasyon polarizasyonun neden olduğu etkiler:

1. Membran yüzeyinde akı düşüşü ve ozmotik basınç artışı
2. Membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon artışı sonucu gözeneklerin tıkanması ve akı düşüşü
3. Membran performansının ve veriminin değişmesi
4. Membranda kirlenme meydana gelmesidir [97].

Konsantrasyon polarizasyonu azaltmak ve kütle transferini arttırmak için;

- Membran yüzeyine yakın bölgede iyi bir karışım sıvısı oluşturulmalıdır.
- Membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyon direncini düşürmek için ön arıtma uygulamaları kullanılmalıdır.
- Oluşan kek tabakasını gidermek için geri yıkama yapılmalıdır [54], [60].



Şekil 5.3 Kararlı hal koşulları altında konsantrasyon polarizasyon etkisi [80]

$$J.C + D \cdot \frac{dC}{dx} = J.C_p \quad (5.1)$$

X=0 için C=C_m, X= δ için C=C_b sınır şartlarında (5.1) integrasyonu sonucunda;

$$\int_0^\delta J \cdot dx = D \int_{C_m}^{C_b} \frac{dC}{C_p - C} \quad (5.2)$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (5.3)$$

(5.2) bağlantısı elde edilir. (5.4) eşitliğinde difüzyon katsayısı (D) ile, sınır tabakası kalınlığı (δ) ile, aralarındaki oran (k) kütle transfer katsayısı ile temsil edilir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (5.4)$$

Gerçek giderim verimi (R_g) (5.5) eşitliği ile ifade edilir.

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (5.5)$$

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_g + (1 - R_g) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (5.6)$$

(5.6) eşitliğinde, C_m ve C_b sırasıyla membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarını göstermektedir. C_m/C_b oranı konsantrasyon polarizasyonu modülü olarak adlandırılmaktadır.

$$\frac{C_m}{C_p} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (5.7)$$

Çözelti içindeki bütün maddeler membran tarafından tutulduğu durumda (ideal durum, $R=1$ ve $C_p=0$) eşitlik (5.7) haline gelir. Kararlı durumu göstermektedir. C_m/C_b oranı, sınır tabakası kalınlığı ve akı ile exponansiyel olarak artmakta ve artan çözünmüş madde difüzyonu azalır. Yüksek geçirgenliğe sahip membranlarda polarizasyon oluşumunun daha zor gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltmak için uygulanan en basit yöntem membran yatay hızının arttırılmasıdır [48], [54].

Farklı membran prosesler üzerinde birbirinden farklı çeşitlilikte konsantrasyon polarizasyon etkileri görülmektedir. Membran prosesler üzerine konsantrasyon polarizasyon etkileri Çizelge 5.1’ de görüldüğü gibidir [73].

Çizelge 5.1 Membran prosesler üzerine konsantrasyon polarizasyon etkisi [73]

Membran Prosesi	Etki seviyesi	Etkileri
Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon	Kuvvetli	Düşük k ve yüksek J, C_m yüksetir.
Ters Osmoz	Orta	Yüksek k fakat düşük J, C_m ortadır.
Gaz Ayırma	Çok zayıf	Yüksek k ve düşük J
Pervaporasyon	Zayıf	Düşük k ve düşük J
Elektrodiyaliz	Kuvvetli	Düşük k
Diyaliz	Zayıf	Düşük J

Çizelge 5.2 Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltmak için uygulanan yöntemler [80]

Yöntem	Etki
İyi bir ön arıtma	Su kalitesi daha iyi hale geldiği için konsantrasyon polarizasyon etkisi azalır.
Yatay hızın artırılması	Konsantrasyon polarizasyon etkisini azaltır.
Türbülans oluşturuca etkenler kullanmak	Basınç azalması yüksek olabilir.
Akım kararsızlıkları	Şaşırtıcılar ile akım değişikliği sağlama, vorteks oluşturma
Aşırı ses dalgaları	Aşırı ses dalgaları membran yüzeyinde kaviteye sebep olur. Kompleks modül tasarımı meydana getirir.
Elektriksel yük	Elektrik alanları, makro moleküllerin yüklerini etkiler.
Kimyasal yöntemler	Membran yüzeyinde yük değişiklikleri meydana getirir.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon için konsantrasyon polarizasyon etkisi yüksektir. MF ve UF proseslerde yüksek akı (J) ve düşük kütle transfer katsayısı (k) ile kolloidlerin, küçük partiküllerin ve makromoleküllerin difüzyonunda düşüş olmaktadır. Düşük J ve yüksek k sayesinde ters osmoz sistemleri konsantrasyon polarizasyondan daha az etkilenmektedirler. Gaz ayırma ve pervaporasyon proseslerinde konsantrasyon polarizasyon etkisi düşüktür, hatta ihmal edilebilecek düzeydedir. Elektrodiyaliz membranlarda konsantrasyon polarizasyon etkisi yüksektir ve akım yoğunluğu ile kontrolü sağlanabilir. Bunun yanı sıra düşük akı içermesi dolayısıyla diyaliz için konsantrasyon polarizasyon etkisi yüksek değildir [80].

5.3 ED Membranlarda Tıkanma Mekanizması

ED membran proseslerde bilinen en yaygın tıkanma problemine çözünmüş organik maddeler neden olmaktadır. Bu tıkanıklık, membran direncinin artması olarak tanımlanır. Direnç artışı membran seçiciliğini düşürmekte ve enerji tüketimini arttırmakta [11] ve akı düşüşüne neden olmaktadır [98]. Membran direncinde artışa neden olan bir başka etken de çözeltinin doymuş konsantrasyon seviyesidir [99]. Bu durum ED prosesleri olumsuz yönde etkilemektedir [12].

Doğal ve atıksularda bulunan organik maddeler çoğunlukla negatif yüklüdür. Negatif yüklü organik maddeler, anyon seçici membranların tıkanma periyodunu etkilemektedirler [11]. Negatif yüklü bu iyonlar katyon seçici membranları kolayca tıkamamaktadırlar [100].

Anyonik membranlarda tıkanmaya sebep olan organik maddeler hümat [101], doğal organik maddeler (heterojen yapıda, alifatik ve aromatik makromoleküllerden oluşurlar.) [102], SDBS (sodyum dedoksil benzensülfonat) [103].

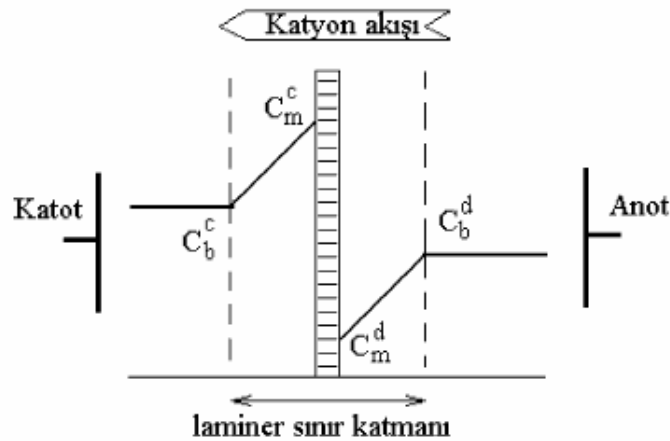
Katyonik membranlarda koloidal maddeler, proteinler, 2 ve 3 değerlikli hidroksil iyonları membran yüzeyinde ve iç kısmında birikerek tıkanma yaparlar. Çoğu araştırmacıya göre kalsiyum karbonatın yanı sıra kalsiyum ve magnezyum hidroksilleri anyon seçici membranlara göre katyon seçici membranlar üzerinde daha çok birikmektedir [10].

ED membran sistemlerde çalışılan çözeltinin çözünürlük, hidrofobiklik, yük ve moleküler boyut gibi fiziksel özellikleri tıkanmayı etkilemektedir [99].

Negatif yüklü organik kirleticiler ile membran yüzeyi arasında meydana gelen elektriksel etkileşimler sonucu elektriksel direnç artmaktadır. Buyüzden ED sistemlerde tıkanma eğilimleri membran ve kirleticilerin bazı elektrokimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bu fiziksel ve elektrokimyasal özellikler zeta potansiyeli, iyon seçicilik kapasitesi, hidrofobilite ve elektriksel direnç olarak sayılabilir [101].

5.3.1 ED Membranlarda Sınır Akım Yoğunluğu ve Derişim Polarizasyonu

Sınır akım yoğunluğu; daha yüksek elektriksel direnç, daha düşük akım kullanımı ya da membranın kirlenmesi gibi işlemsel sorunların sonucunda ortaya çıkan etkiler olmaksızın verilen bir membran alanından geçebilen en yüksek akımdır. Sınır akım yoğunluğu, bir elektrodializ sürecinde katyon değişim membranının yüzeyindeki sınır katmanında katyonların derişim profilini gösteren Şekil 5.4' te verildiği gibi derişim polarizasyon etkileri ve seyreltik akımdaki iyon derişimi tarafından belirlenir. Bir elektrodializ işlemi sırasında membranın seçici geçirgenliği nedeniyle membran yüzeyinde çözünenlerin birikimi ya da tükenmesi gerçekleşebilir. Böylece membrana yakın bölgede ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu olay polarizasyon olarak bilinir. Polarizasyondaki artış genellikle membrandan daha kolay geçebilen bileşenin akısını azalttığından sürecin ayırma verimini azaltır [73].



Şekil 5.4 Elektrodializ sırasında katyon seçici membranının her iki yüzeyinde laminar sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C, iyon derişimi, b ve m alt indisleri yığın çözeltiyi, c ve d üst indisleri ise derişik ve seyreltik akımı ifade eder) [73]

Bir iyon değişim membran serisi boyunca katot ve anoda iyonların taşınımı, seyreltik hücre tarafına bakan membran yüzeyindeki laminar sınır katmanında karşı iyonların derişiminin azalmasına ve derişik taraftaki membran yüzeyinde ise karşı iyon derişiminin azalmasına yol açar. Derişik bölmedeki derişimin artmasının neden olduğu derişim polarizasyonunun etkisi çok önemli değildir. Karşı iyonların derişimini azalması

doğrudan sınır akım yoğunluğunu etkiler ve sınır katmanındaki çözeltinin elektriksel direncini artırır [78].

Polarizasyonun etkileri hücre gerilimi ve diğer türlerin taşınımını artırmasıdır. Örneğin metal katyon derişimi sıfıra yaklaştığı zaman H^+ iyonları yüksek hareketliliği nedeniyle membranda kolayca taşınır. H^+ iyonlarının kaynağı su ayrışması olayı ile desteklenebilir. Benzer etki anyon değişim membranlarında OH^- iyonlarının hareketliliği nedeniyle yaşanır. Bu olaylar elektrolit çözeltilerinde anyon ve katyonların hareketliliklerindeki farklılıklar nedeniyle pH'de değişikliklere yol açar [73].

5.4 Membran Yüzeyinde Birikime Neden Olan Türler

Tıkanma; partiküler, koloidal maddeler ve makromoleküllerin membran yüzeyinde tutularak birikmesi sonucu oluşan fiziksel bir olaydır. Membran proseslerin işletimi sırasında farklı yapılara bağlı olarak farklı tıkanma türleri meydana gelmektedir.

5.4.1 Organik Maddeler

Literatürde de görüldüğü gibi [104], [105], [106] organik kirlilikler membran proseslerle su arıtımında yaygın bir problemdir. Canlı organizmaların dekompozisyonu ve parçalanmasından oluşan organik makromoleküllerin heterojen karışımı olan doğal organik maddeler (NOM), bilinen bir organik kirlenmedir. Atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda bulunan kalıntı organik maddeler de organik kirlenmeye sebebiyet veren maddelerdir. Organik polielektrotlar üzerindeki negatif fonksiyonel gruplar, negatif yüklerle yüklenmiş membran yüzeyi tarafından reddedilebilir. Daha fazla yük yoğunluğu bulunan membran yüzeyleri daha yüksek hidrofilik özellik ile ilişkilendirilir. Organik moleküllerin neden olduğu tıkanıklığı önlemek için besleme suyunda toplam organik karbon (TOC) ölçümü yapılarak bu seviye düşürülmelidir [47].

5.4.2 Koloidal Parçacıklar

Koloidal partiküller tüm membran prosesleri için önemli bir kirletici türüdür. Artan konsantrasyon, tuzluluk, flokülasyon, yüzey etkileşimleri ve diğer fiziksel kimyasal faktörler ile besleme suyunda bulunan koloidal maddeler bir araya gelerek membran

yüzeyinde tutulabilirler. Literatürde koloidal tıkanma ile membran performansında düşüşe örnekler vardır [10], [107], [108], [109]. Doğal sularda yaygın olarak bulunan kolloidler; kil, silis, demir ve alüminyum hidroksitleri, organik birikinti ve karbon tozlarıdır. Endüstriyel proses akımlarında ise kolloidler; renk pigmentleri, proteinler, bakteri ve maya hücreleri ile yüksek moleküler ağırlığa sahip alkoller olabilir. Membran sistemlerde koloidal kirlenme ile membran yüzeyinde konvektif birikim, yüksek süzüntü akısı ve yüksek oranda koloidal kirlenmeye sebep olur. Koloidal kirlenme kontrolü için önfiltrasyon, kimyasallar ile membran temizliği, çapraz akım hızı sağlanmalıdır.

5.4.3 Biyolojik Organizmalar

Beslenme suyunda bulunan canlı mikroorganizmaların sebep olduğu kirlenme türüdür. Çeşitli membran proseslerine dair literatürde biyolojik tıkanma problemleri görülmüştür [110], [111]. Mikroorganizmaların membran yüzeyinde ince bir kir tabakası oluşturması tıkanmaya neden olur. Kirlenmeye neden olan mikroorganizmalar; bakteriler, funguslar, algler, virüsler vb.'dir. Besleme suyundaki nutrientler sayesinde mikroorganizmalar büyür, gelişir ve membran yüzeyinde biofilm tabakası oluştururlar. Biofilm tabakasının giderimi oldukça zordur çünkü biofilm mikroorganizmaları dezenfeksiyon kimyasallarından korurlar. Biofilm tabakası mikroskopik incelemeler ile belirlenebildiği gibi membran özelliklerinin ve sistem performansını belirten süzüntü akısı ve çözelti reddediliğinin ölçülmesi ile belirlenebilir. Biyolojik kirlenme sadece membran direncini arttırmaz aynı zamanda membran polimerinin hidroliz ile biyolojik bozunmasına neden olur [47].

5.4.4 Silika

Silika doğal sularda bulunan en önemli elementlerden biridir. Suda bulunan silika formları reaktif silika, koloidal silika ve kum gibi askıda partiküllerdir. Reaktif silika, silikon dioksit olarak adlandırılır ve normal pH seviyelerinde genellikle iyonlaşmamıştır. Sularda silika içeriği 50-100 mg/l arasında değişmektedir. Çoğu kayaçların çözünmesi ile oluşan reaktif silikadır ancak yüzeysel sular daha fazla koloidal silika içerir. Yüzeysel sularda silika yapısı biyolojik aktivite sebebiyle komplekstir. Silika kirlenmesi genellikle

demir ve alüminyum hidroksitlerinin membran yüzeyinde adsorbe olması ile meydana gelir. Demir tıkanıklığı antifoulant veya yeşil kum filtrasyonu ile gerçekleştirilen oksidasyonla giderilir. Alüminyum tıkanıklığı ise pH kontrolü, antiskalant ilavesi veya filtrasyon öncesinde koagülasyon ile önlenir. Kolloidal silika kolay iyonlaşmadığı için giderimi güçtür. Belirli pH seviyelerinde flokülasyon ile giderimi sağlanabilir [47].

5.5 Membran Yüzeyinde Tıkanma Tipleri

5.5.1 Tam Tıkanma

Tıkanmanın birçok çeşidi bulunmaktadır. Tam tıkanma (prompt fouling) bir adsorpsiyon olayıdır. Basınç uygulanmadığında bir proses sıvısı ile ıslatılan membranlarda çok hızlı gözlemlenebilen bir durumdur. Durulanan membran akısında önemli bir azalma olması, tam tıkanma olduğunun güçlü bir göstergesidir. Besleme suyundaki bazı bileşenler membran yüzeyinde adsorplanarak por geçişlerini engellemektedir. Tam tıkanmaya neden olan en yaygın besleme suyu bileşeni proteindir. Zorlayıcı tarafı ultrafiltrasyon sisteminin ilk saniyelerinde etkisini göstermesidir. Bu tıkanma çeşidi akıyı düşürmesinin yanı sıra birikim oranını arttırmaktadır. Her zaman aynı etkiyi göstermese de en yaygın etkisi anlatıldığı gibidir [80].

5.5.2 Kümülatif Tıkanma

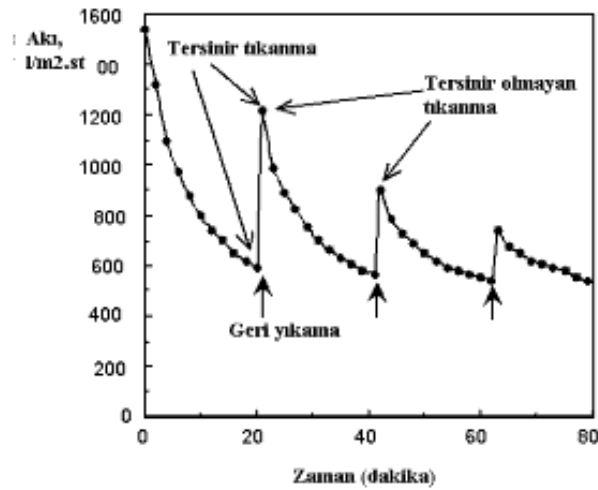
Bir proses seti süresince membran akısının yavaşça azalması kümülatif tıkanıklık olarak tanımlanabilir. Kümülatif tıkanma dakikalar veya aylar içinde membran akısını yarı yarıya düşürebilir. Besleme akımı ani konsantrasyon değişimleri kümülatif tıkanmaya neden olabilir. Ancak, genel olarak besleme akımındaki bazı malzemelerin membran yüzeyinde yavaş depolanmasının sonucunda gerçekleşmektedir. Çoğunlukla kirlenmenin giderimi için yeniden stabil bir tabaka düzenlenerek birikim izlenmektedir. Bu durum genellikle tam tıkanma ile ilgilidir. Çünkü tam tıkanma tabakası, bir sonraki kirlenme birikimi için tutunma noktası sağlamaktadır [80].

5.5.3 Tahribatlı Tıkanma

Bazı tıkanmalar tamamen tersinmezdir. Besleme akımında düşük konsantrasyondaki bir madde membran için olağan sıkıntıdır. Özellikle az çözünen veya doygunluk konsantrasyonuna yakın maddeler problem oluşturmaktadır. Böyle bir malzeme yavaşça membranda emilebilir veya en kötü halde, membran yapısı tersinmez şekilde değiştirilebilir. Tahribatlı tıkanmaya neden olan malzeme sınıfına örnek olarak Antifoams verilebilir. Bugün kullanılan kimyasal olarak sağlam membranlar, zararlı solventler ile kontamine olmadığı sürece bu etki olağan dışıdır [80].

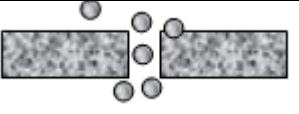
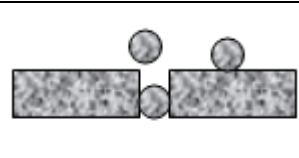
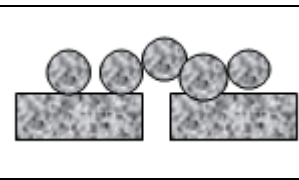
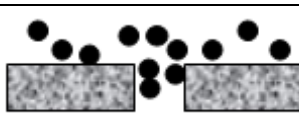
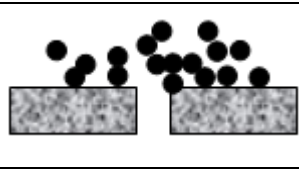
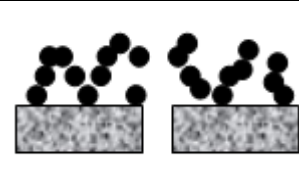
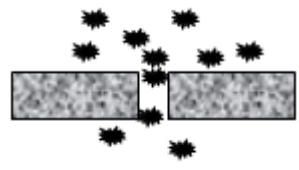
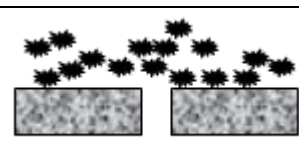
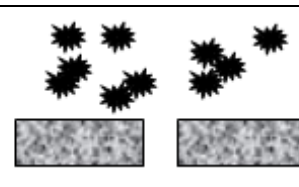
5.5.4 Tersinir ve Tersinir Olmayan Tıkanma

Membran yüzeyinde adsorpsiyon sonucu zamanla oluşan birikimin akıda azalmaya sebep olduğu bilinmektedir. Membran sistemin sürekli işletilebilmesi için optimum akı değerini sağlaması gerekmektedir. Membran yüzeyinde görülen tıkanıklığın giderilmesi için farklı basınç uygulamaları, yeterli hidrolik temizleme işlemleri yapılmaktadır. Alınan bu önleme çalışmaları ile düşen akı miktarının yeniden arttırıldığı görülür. Artan akı değerine “tersinir tıkanma”, sistemin başlangıç akı değeri ile artan akı değeri arasındaki farka ise “tersinir olmayan tıkanma” denilmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu ile akı değerindeki azalma, tersinir tıkanma sonucu oluşmaktadır.



Şekil 5.5 Tersinir ve tersinir olmayan tıkanma [112]

Çizelge 5.3 Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri [47]

A	Yüzeysel Tıkanmada Gözenek Etkisi
	Gözenek adsorpsiyonu ($d_{\text{çözün}} \ll d_{\text{gözenek}}$): Kolloidler veya çözülmüş maddelerin membran yüzeyüne tutunması ile gözenek çapları daralır ve akıda azalma görülür.
	Gözenek Tıkanması ($d_{\text{çözün}} = d_{\text{gözenek}}$): Membran gözenek çapı ile eşit çapa sahip kolloidler veya çözülmüş maddeler membran gözeneklerini tamamen tıkarlar. Membran porozitesinde düşüş ve akıda önemli ölçüde azalma görülür.
	Kek oluşumu ($d_{\text{çözün}} \gg d_{\text{gözenek}}$): Gözenek çapından daha büyük çapa sahip kolloidler veya çözülmüş maddeler, membran gözeneklerinden geçemediğinden yüzey tutunurlar ve kek oluşumuna sebep olurlar. Gözenek ve partikül çapları arasındaki orana bağlı olarak akıda azalmalar gözlemlenir.
B	Kolloidler veya Çözülmüş Maddelerin Stabilitésinin Etkisi
	Stabil kolloidler, membran gözenek çapından daha küçük boyutlardadırlar ve membran materyali tarafından adsorplanmadığı sürece tutulmazlar.
	Sıkışmış malzemeler, yavaş gerçekleşen koagülasyon sonucu yoğun kütleler halinde membran yüzeyinde birikerek, kek tabakası oluştururlar. Bu sıkışan ve kümeleşen yapı, yığın üzerindeki kuvvetlerin ve yığının stabilitésinin etkisiyle çökeldiğinde akıda azalma görülür.
	Bağlanmamış malzemeler, hızlı koagülasyon ile meydana gelen seyrek kütlelerdir. Membran yüzeyinde tutunup, kek tabakası oluştururlar. Bu kümeleşme de yığın üzerindeki kuvvetlere ve stabilitésine bağlıdır. Filtrasyon boyunca, bu yapı korunursa, gözeneklerden geçen akı yüksek olur.
C	Çözünmemiş Maddeler Arası Etkileşim
	Kolloidler gözeneklerden küçük ve organik maddeler ile stabil hale getiriliyorsa, aynı zamanda membran materyali tarafından adsorplanmaz veya tuz konsantrasyonu ile kararsız hale getirilmezse, membran yüzeyinde tutulamazlar.
	Maddelerin yığınlar oluşturması ile organik maddeler de bu yığınlar adsorplanır ve tamamen membran tarafından tutulurlar. Ancak membran üst tabakasına nüfuz edebilirler.
	Kısmen kararsız ve yığın halindeki kolloidler, çözeltide bulunan tuzlar, kolloidler ve çözülmüş organik maddeler birbirleri ile etkileşim içine girerek küçük küçük kümeleşmeler meydana getirirler ve bu durumda membran gözeneklerinin tıkanmasına neden olur.

5.6 Membran Sistemlerde Tıkanma Kontrolü ve Önleme Çalışmaları

Membran sistemlerde tıkanmayı minimize etmek için birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Yaklaşımlar arasında sayılabilecek olanlar; besleme suyuna ön arıtım uygulanması, membran bölmelerinde türbulans oluşturulması, proses koşullarının optimize edilmesi ve membran özelliklerinin modifiye edilmesidir. Bunların yanı sıra yerinde temizleme de tıkanmayı indirmek ve kontrolünü sağlamak için yapılabilecek uygulamalar arasındadır. Temizleme işlemi fiziksel ve kimyasal olarak yapılabilir. Her iki temizleme metodu da ilave kimyasal ve malzeme gerektirmektedir.

Çizelge 5.4 Tıkanmaya neden olan kirlilikler ve kontrol yöntemleri [47]

Kirletici	Kirletici Kontrol Yöntemi
Genel	Kritik akı altında işletme, kimyasal temizleme
İnorganik	Çözünürlük limiti altında işletme, ön arıtma, asit ilavesi ile pH 4-6 aralığına düşürme, katkı maddesi ilavesi (antiskalant)
Organik	Aktif karbon, iyon değiştirici, ozon ve biyolojik prosesler ile ön arıtma
Kolloidler	MF, UF, filtrasyon ve koagülasyon kullanarak ön arıtma
Biyolojik Katılar	MF, UF, filtrasyon ve dezenfeksiyon gibi ön arıtma prosesleri ile

5.6.1 Ön Arıtma

Sistem içerisinde kullanılan membranlara uygun bir ön arıtma prosesi belirlenerek, membran yüzeyinde oluşabilecek tıkanma ve konsantrasyon polarizasyon olayı kontrol altına alınır. Ancak öncelikle membran yapısı belirlenmelidir. Boşluklu ve boşluksuz membranlarda tıkanma ve konsantrasyon polarizasyon oluşumları farklılık göstermektedir. Gaz ayırma ve pervaporasyon proseslerinde parçacıkların veya spesifik bir çözeltinin membrana zarar vermesini önlemek için ön arıtma yapılmalıdır. Parçacık giderimi için basit bir 1 µm filtre kullanılırken, yüksek hidrokarbonların giderimi için aktif kömür sütunu kullanılmaktadır. Ayrıca pervaporasyon prosesinde genellikle temiz su akımı oluşmaktadır. Ancak yüzeysel ve yer altı sularının arıtımı için, iz organiklerin giderimi gerekmektedir. Bu amaçla sıklıkla kum filtreler kullanılmaktadır [80].

Ters osmoz ile desalinasyon proseslerinde çok fazla ön arıtma uygulaması vardır. Kirletici türüne (askıda katılar, organikler, bakteri), besleme suyu türüne ve kalitesine bağlı olarak pek çok ön arıtma metodu kullanılmaktadır. Ön arıtma metodları olarak; bakteri ve alg giderimi için Cl_2 ilavesi, askıda katıların giderimi için polielektrolitler veya FeCl_3 gibi flokülantların ilavesi, pH ayarlanması, Cl_2 giderimi için NaHSO_3 ilavesi, ısıtma işlemi, UV arıtma, aktif karbon, 1-5 μm kartuş filtreler ve çok katmanlı filtreler gibi tüm filtre tipleri sayılabilir [80]. Bunlara ilaveten deniz suyu ve tuzlu suyun ters osmoz ile arıtımında kalsiyum ve magnezyum bikarbonat konsantrasyonlarında artış görülmektedir. Besleme suyuna kireç ve sodyum karbonat ilave edilmesi ile kalsiyum ve bikarbonat iyonları kalsiyum karbonat olarak, magnezyum iyonları magnezyum hidroksit olarak çökelir. Daha sonra çökelen materyaller sedimentasyon prosesi ile giderilir. Besleme akımında kalan bikarbonat iyonları yerine daha fazla çözünebilen klorür ve sülfat iyonları geçmesi için asit ile arıtma yapılır. Küçük desalinasyon tesislerinde kireç-soda ilavesi ile iyon seçici yumuşatma prosesi kullanılarak kalsiyum ve magnezyum iyonları sodyum iyonları ile yer değiştirir [73].

Yüksek kireçle yumuşatma ve baz değişim prosesleri besleme suyundan kolloidal parçacıkların giderimini sağlar. Kireçle yumuşatma prosesinde silika silikat olarak çökelererek kısmen giderilebilir. Baz değişim prosesi ile kalsiyum sülfat artışı önlenmiş olur [73].

Yüzeysel sularla beslenen membran proseslerde mikroorganizmalar sıklıkla bulunurlar. Besleme akımındaki mikroorganizmalar genellikle klor dozlama, bazı durumlarda ultraviyole sterilizasyon veya her ikisinin bir kombinasyonu ile giderilirler. Polyamid membranlar çoğunlukla serbest kalıntı klor tarafından zarar görürler. Bu yüzden, bu tipte membranlar kullanılacaksa besleme suyu klor giderimi gerçekleştirilir. Klor giderimi için aktif karbon kolonu veya sodyum bisülfid ile arıtma yapılır [73].

Besleme suyu demir iyonları veya hidrojen sülfid içeriyorsa bazı ön arıtma metotları uygulanarak giderilmeleri gerekmektedir. Demir iyonları permanganat iyonları veya hava ile oksitlenerek demir hidroksit halinde çökelir. Hidrojen sülfid ise klor oksidasyonu ve gazdan ayırma yöntemleri ile giderilir [73].

Gıda, süt ve içecek endüstrisi gibi birçok alanda kullanılan MF ve UF proseslerinde ön arıtma için ilave bir katkı maddesine gerek yoktur. Protein gibi bazı parametreler tıkanmayı zaten azaltmaktadır. Proteinlerin adsorpsiyonu izoelektronik noktada maksimum olduğundan, pH ayarlaması gelişmiş bir performans vermektedir [80].

5.6.2 Membran Temizleme

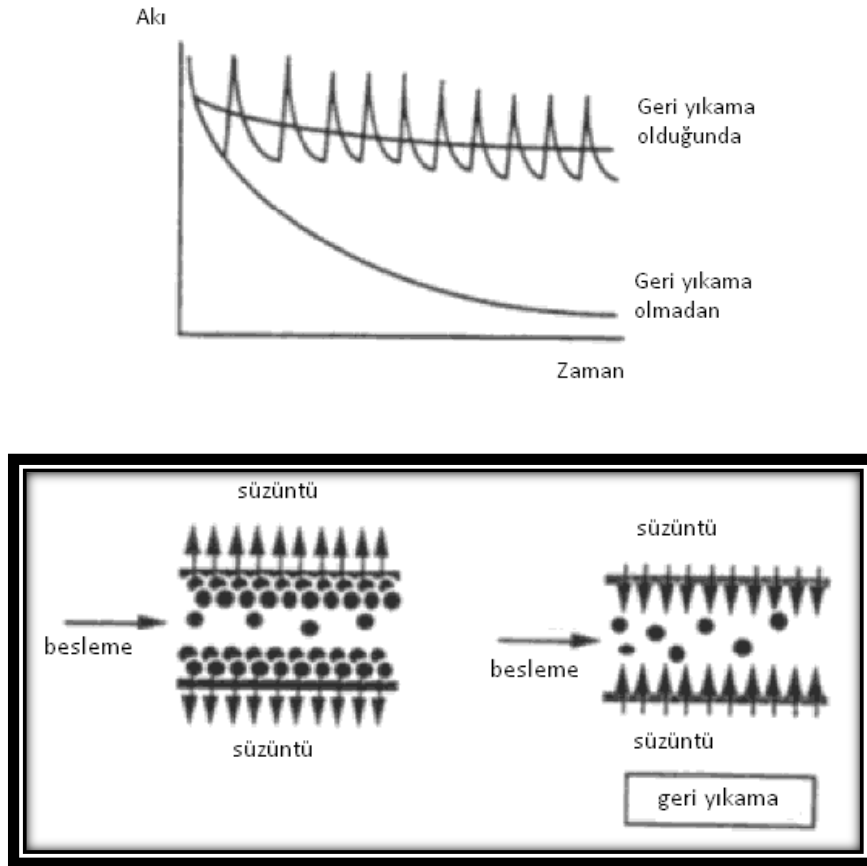
Çizelge 5.5 Farklı membran proseslere göre farklı membran kirliliği kontrol metotları [73]

Besleme Suyu Ön Arıtımı	
Partikül giderimi için 1 m çapında filtre ile ön filtrasyon	GP, PV, RO, ED
Hidrokarbon giderimi için aktif karbon filtrasyonu	GP, PV
H ₂ O giderimi için moleküler elek üzerinde adsorpsiyon	GP
İz organik madde giderimi için kum filtre kullanımı	PV
Protein kirlenmeyi gidermek için pH ayarlama	UF
Kimyasal Kompleksleşme	RO
pH ayarlama	RO, ED
Aktif karbon adsorpsiyonu	RO
Klorlama	RO
Membran Temizleme	
Hidrolik Temizleme	MF, UF (hollow fiber)
Mekanik Temizleme	Tübüler Membran
Kimyasal Temizleme	Çoğu membranda
Elektriksel Temizleme	MF (UF) ile geçirgen membranlar
Membran Modifikasyonu	
Yüzey Yüğü	UF
Hidrofiliklik veya hidrofobiklik (ön arıtma, kimyasal polimerizasyon reaksiyonu)	UF

Membran yüzeylerinde oluşan kirliliğin giderimi için dört farklı temizleme yöntemi belirlenmiştir. Bunlar hidrolik, mekanik, kimyasal ve elektriksel yöntemlerdir.

Temizleme prosedürünün seçiminde membran modül konfigürasyonu, membran kimyasal direnci ve karşılaşılan kirletici tipi etkilidir.

5.6.2.1 Hidrolik Temizleme



Şekil 5.6 Geri yıkamanın akı değişimine etkisi [73]

Hidrolik temizleme genellikle süzüntü akımının membran boyunca geri yıkama yapılarak başarı ile uygulanan bir yöntemdir. Bu proses, filtrasyon basıncına eş bir basınçta birkaç dakika için süzüntü akımının doğrudan geri devri ile yürütülmektedir. Böylece membran yüzeyindeki kirlilik giderilerek, başlangıçtaki yüksek akı değerine yaklaşılmaktadır. Geri yıkama düzenli aralıklarda tekrarlanır ve akı davranışı Şekil 5.6'daki gibi testere dişleri görünümünü alır. Ortalama akı değeri zamanla kademeli olarak azalma gösterir ve hala membran temizliği gerekmektedir. Bu prosedür MF membranlar ve hollow fiber, tüp UF membranlarında kullanılmaktadır. Her iki membran tipi de basınç farklılıklarına karşı koyabilmektedir. Hidrolik temizleme çoğu

kirletici üzerinde etkilidir. Özellikle büyük parçacıkların gideriminde daha fazla verim sağlamaktadır [73].

5.6.2.2 Mekanik Temizleme

Mekanik temizleme sırasında membran yüzeyinin zarar görme olasılığı bu yöntemi sınırlandırmaktadır. Tübüler membran modüllerinde sıklıkla uygulanmaktadır [80].

5.6.2.3 Kimyasal Temizleme

Kimyasal temizleme, membran ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılan ve tıkanma kontrolünü sağlayan en önemli yöntemdir. Uygulanacak kimyasalın seçimi membran tipine, kirletici tipine ve kirliliğin yoğunluğuna bağlıdır [73]. Membran kimyasal direnci ile ilgili olarak kimyasal konsantrasyonu ve temizleme süresi çok önemlidir. Membran üreticilerinin genellikle tavsiye ettiği kimyasallar; zayıf ve kuvvetli asitler, alkali (NaOH), deterjanlar, kompleks maddeler (EDTA), dezenfektanlar (H_2O_2 , NaCl), enzimlerdir [80].

Çizelge 5.6 Temizleme kimyasallarına genel bir bakış [95]

Kategori	Kimyasallar	pH ayarı
Zayıf asidik	Sitrik asit	4
Zayıf bazik	Sodyum tripolifosfat (STTP) ve sodyum etilendiamintetraasetat (Na-EDTA)	10
Kuvvetli asidik	Hidroklorik asit	2,5
Kuvvetli bazik	STTP ve sodyum dodeksilbenzen sulfonat (Na-DDBS)	10
	Sodyum hidroksit (NaOH)	11,5

Kimyasal temizleme işlemi, temizleme tankından temizleme çözeltisinin membran modül kanallarına doldurulması ile gerçekleştirilir. Membran modülü yerinde temizlenir. Bu uygulamaya “clean in place” (CIP) ismi verilmektedir. Birkaç saatlik periyotlar halinde modülde temizleme işlemi yapılır. Düşük işletme basıncı ve yüksek hızlarda modül içinden temizleme sıvısı geçirilir. Bu işlemler için sistem besleme akımı ve sirkülasyon pompası kullanılır. Modülün süzöntü bölümü ne tamamıyla temizleme sıvısı ile doldurulmalı ne de boşaltılmalıdır. Temizleme çözeltileri bazı durumlarda membran yüzeyinde veya porlarında takılı kalmış maddeleri çözebilmektedirler.

Temizleme kompozisyonu büyük oranda kirlilik yapısına ve membran özelliklerine bağlıdır. Özel sistem üreticileri tarafından sıkça rastlanan kirlenme ve uygulamalar için birçok temizleme çözeltisi geliştirilmiştir. Yeni proses uygulamaları için temizleme çözeltileri deneysel çalışmalarla belirlenebilir [73].

Çoğu desalinasyon tesisinde demir hidroksit içeren kirlenme tabakası giderimi için sitrik asit çözeltisi kullanılır. Mikrobiyal ve organik kirlilik giderimi için karboksi metil selüloz, EDTA ve polifosfat yüzey aktif maddelerin bir karışımı ve sterilizasyon için formaldehit gibi temizleme çözeltileri kullanılmaktadır [73].

Çizelge 5.7 Farklı kirlenici formülasyonları için temizleyici kimyasallar [73]

Temizleyici	Metal Oksitler	Kolloidal Parçacıklar	Biyolojik
HCl (% 0,5)	X		
Sitrik asit (% 2) ve Amonyum hidroksit (pH 4)	X		
Fosforik asit (% 0,5)	X		
NaOH pH 11-11,9		X	X
Trisodyum fosfat veya sodyum tripoli fosfat (% 1), EDTA (% 1), NaOH pH 11,5-11,9		X	X
Sodyum hidrosülfid (% 1)	X		
Sitrik asit (% 2,5) ve amonyum biflorür	X	X	

MF ve UF membranları ile bazı RO tipleri daha ucuz kimyasallar ile temizlenebilir. Gıda ve süt endüstrisinde kullanılan membran türleri sırasıyla kuvvetli alkali (NaOH, 50°C) ve kuvvetli asit (HNO₃, 45°C) ile sıklıkla temizlenir. Membranlar su ile yıkanır ve sodyum hipoklorit, etilen oksit veya hidrojen peroksit oksidantlarından biri kullanılarak sterilize edilir. Sterilizasyon basamağı ile mikroorganizmaların çoğu giderilse bile tamamı giderilmez. Tüm mikroorganizmaların giderimi için sistem 120°C' de sterilize edilebilir. Temizleme işlemi birkaç saat sürer [73].

5.6.2.4 Elektriksel Temizleme

Elektriksel temizleme işlemi, yüklü parçacık ve moleküllerin elektriksel alanın etkisi ile membran yüzeyinden ayrılmasıdır. Ara vermeksizin uygulanan bir temizleme yöntemidir. Bu temizleme yönteminde özel membran modül dizaynı ve elektriksel iletkenlik sağlayan membranlar (metal membran vb.) gerekmektedir.

Başka bir elektriksel temizleme yöntemi de direkt membran temizliğidir. Direkt membran temizliği çapraz akışlı filtrasyon proses performansını arttıran bir tekniktir. Uygulamada, çapraz akışlı filtrasyon için katı ve koloidal maddeler membran yüzeyinde kirlenmeye neden olur ve bunun sonucunda akıda zamanla azalma olur. Geçirgen membran yüzeyinden elektroliz sayesinde H_2 ve O_2 gibi mikroskobik hava kabarcıkları geçirilerek kirlilikler yer değiştirir ve akı oranı yeniden düzenlenir. Böylece akı oranında kapsamlı bir artış olur ve daha düşük çapraz akış kullanımına izin verilir. Pompa enerjisinde önemli bir tasarruf sağlanır ve bununla birlikte membran alan gereksinimi azalır. Paslanmaz çelik filtrelerin kullanıldığı ünitelerde bu teknoloji kullanılır. Doğrudan membran temizliği yapılan ünitelerde, elektrik bağlantıları, elektrot sayıcı girişi ve malzeme tedariği ilave maliyet gerektirmektedir. Bunlara ilaveten malzemeler işletme koşulları altında stabil olmalıdır [73].

5.6.3 Membran Modifikasyonu

Membran özellikleri çözelti-membran etkileşimini ve kirlenme ile adsorpsiyon içeriğini etkilemektedir. Hidrofobik membran yüzeylerinde protein yapıları daha fazla adsorblanır ve tıkanmaya sebep olur. Ancak hidrofilik (selüloz esterler, alifatik poliamidler) membran yapıları yüzeyinde organik madde adsorblanması daha düşük olduğundan kirlenme eğilimi daha azdır. Hidrofobik bir membranın kirlenme eğiliminin azaltılması için membranın kimyasal yapısında modifikasyon yapılabilir. Buna ilaveten hidrofilik yüzey aktif maddeler veya enzimler ile besleme akımına ön arıtma uygulanarak çözelti-membran etkileşimi artırılabilir. Konvansiyonel ultrafiltrasyon membranların yüzey modifikasyonu daha çok hidrofilik olan polisülfan, polietersülfan, poliviniliden florür yapıları içermektedir. Membran modifikasyon değişimlerinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar;

- Yüzey plazma arıtımı,
- Yüzeyde UV, ısı veya kimyasalların kullanımı ile polimerizasyon veya aşılama yapma,
- Arayüzey polimerizasyonu
- Kuvvetli baz, bromür, florür veya kuvvetli asit gibi reaktiflerin reaksiyonu sonucu polar (-OR, -F) veya iyonik grupların (-SO₃H) yüzeyi kaplamalarıdır [80].

Membranın diğer bir önemli özelliği ise membran morfolojisidir. Membran kirliliği, özellikle membran por genişliği, por genişliği dağılımı ve por geometrisine bağlı değişimler göstermektedir. Adsorpsiyonun por duvarlarında gerçekleşmesi nedeniyle küçük porlar adsorpsiyon sonucu bloke olurken daha geniş membran porlarında daralmalar gözlemlenir. Adsorpsiyon olayı hem membrandan süzülmeyi hem de membran seçiciliğini etkilemektedir.

5.6.4 Tıkanma kontrolü Sağlayan İndeksler

Membran sistemlerde tıkanma kontrolü sağlamak üzere bazı indeksler geliştirilmiştir. Bunlar;

- Silt yoğunluk indeksi (SDI)
- Geliştirilmiş tıkanma indeksi (FI, MFI)
- Silt indeksi (SI)
- Tıkanma indeksi (PI)

Bu tıkanma indeksleri en fazla RO membranların kirlilik kontrolünde kullanılmaktadır. En çok kullanılan indeks (SDI) silt yoğunluk indeksidir. Besleme suyundaki koloidal partiküllerin kirlenme potansiyeline etkisini ölçmek için kullanılmaktadır. SDI ölçümü için deneysel düzenek aşağıdaki gibidir. Besleme suyu 0,45 µm gözenek çapı ve 47 mm iç çapa sahip mikrofiltasyon membranından geçirilir ve belirli zaman aralıklarında süzüntü hacmi gözlenir [16], [38].

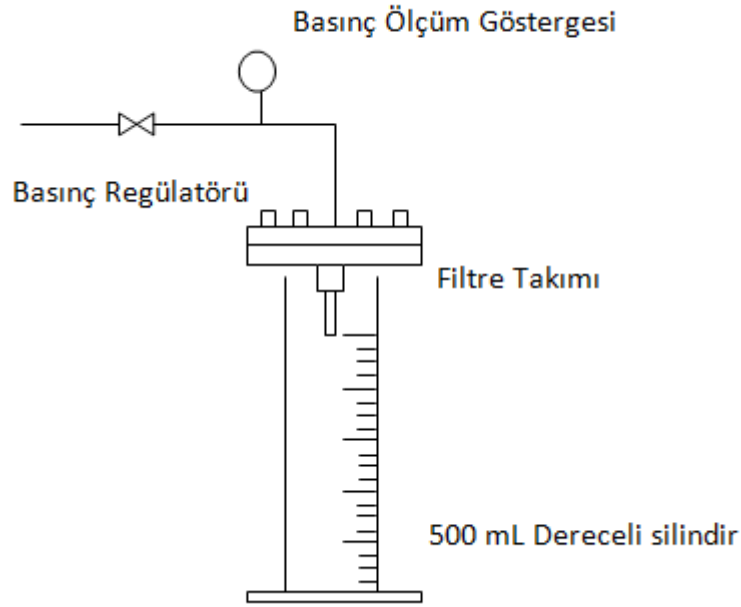
$$SDI = \frac{100(1 - T_i/T_f)}{T_t} \quad (5.8)$$

Hesaplanan SDI denkleminde;

T_i = 500 ml başlangıç numunesi toplanması için geçen süre,

T_f = 500 ml sonuç numunesinin toplanması için geçen süre,

T_t = toplam test süresi olarak ifade edilir [112].



Şekil 5.7 Silt yoğunluk indeksi deney düzeneği

SDI değerlerine bağlı olarak membran proseslerin işletme aralığı ve temizleme periyotları belirlenebilmektedir. $SDI < 1$ olması durumunda ters osmoz sistemleri koloidal kirlenme söz konusu olmadan birkaç yıl boyunca çalıştırılabilmektedir. $SDI < 3$ olması halinde ters osmoz sistemleri birkaç ayda bir temizlemeye tabi tutularak işletilebileceğini ifade etmektedir. SDI değeri 3-5 aralığında ise koloidal kirlenmenin bu sistemler üzerinde problemler oluşturabileceğini göstermektedir. Bu tür proseslerde düzenli temizleme periyotları oluşturulmalıdır. $SDI > 5$ olması ise besleme suyuna ilave bir ön işlem uygulanması gerektiğini işaret eder. Membran modülüne göre maksimum kabul edilebilir SDI değeri değişmektedir. Örneğin Spiral sarımlı modüllerde genellikle SDI değerinin 5 den küçük olması gerekirken hollow fiber modüllerin kirlenmeye karşı hassasiyeti yüksek olup SDI değerinin 3 den küçük olması gerekmektedir [56].

5.7 Elektrodializ Bipolar Membran Sistemlerde Tıkanma Mekanizması ve Kontrolü Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Wang, Yang ve Cong [113], yapmış oldukları çalışmada, endüstriyel glutamik asit tuzu üretim atıksuyundan amonyum ve sülfürik asit üretimi için elektrodializ bipolar membran sistem kullanmışlar. EDBM prosesinde 4 adet anyon, 4 adet katyon seçici membranlar ile 5 adet bipolar membran yapıları kullanmışlar. Membranların efektif alanları 50 cm^2 imiş. EDBM prosesi kesikli olarak 30 V'luk sabit voltajda çalıştırılmış. EDBM prosesi tuz bölümünde iletkenlik 6 mS/cm ' ye düşene kadar işletilmiş. Başlangıç iletkenliği arttırmak için asit bölümünde $0,05 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (300 mL) ve baz bölümünde $0,1 \text{ mol/L NaOH}$ (300 mL) uygulanmış. 5 kesikli set sonrasında katyon seçici membranlar üzerinde kirlilik tespiti için elektriksel direnç, iyon değişim kapasitesi ve kül bileşeni ölçülüp, kullanılmamış membran ile karşılaştırılmış. Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre membran yüzeyinde kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksitlerin yanında kalsiyum hidroksitler tanımlanmış. Membran yüzeyinde birikime neden olan bu türlerin giderimi için hidrolik temizleme, asitle yıkama, ultrasonik yıkama ve ultrasonik+asit ile yıkama etkileri belirlenmiş. Asit ile yıkama ve % 1'lik HCl çözeltisi ile 60 dakikalık ultrasonik arıtma sonucunda en etkili giderim sağlanmış. Temizleme sonrası membran yüzeyinde SEM analizleri yapılmış ve kimyasal kompozisyon olarak orginal membrana yakın olduğu görülmüş.

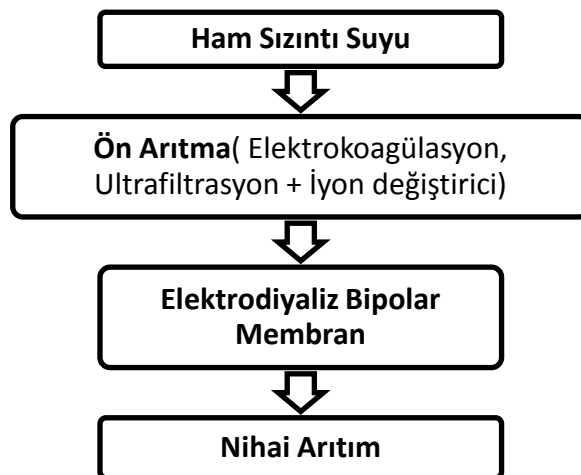
Chang ve ark. Daegu [114], Kore'deki bir evsel atıksu arıtma tesisinin ikincil çökeltme tankından almış oldukları numuneleri elektrodializ ile desalinasyonunu sağlamışlar ve kullanılan membranlar üzerinde birikime neden olan potansiyel kirleticileri tespit ve kontrol etmeyi amaçlamışlar. Öncelikle koloidal parçacıkların giderimi için MF ($0,45 \mu\text{m}$) ile ön arıtma ve daha sonra ED sistemine besleme yapmışlar. ED sistemde 62 cm^2 efektif alana sahip 3 çift katyon ve anyon seçici membranlar ile elektrolit çözeltisi olarak da Na_2SO_4 kullanılmış. 200. dakikadan sonra iletkenlik giderimi tıkanmaya bağlı olarak düşmeye başlamış. Numunede bulunan (proteinler, polisakkaritler ve yağlar gibi) organik kirleticilerin daha yüksek oranda anyon seçici membran yüzeyinde bunun yanı sıra düşük miktarlarda katyon seçici membran yüzeyinde tıkanmaya sebep olduğu belirlenmiş. Tam tersi olarak Ca ve Mg gibi metallerin büyük oranda katyon seçici

membran yüzeylerinde kirlenmeye bağlı olarak tıkanıklık oluşturduğu gözlenmiş. Tersinir ve tersinmez kirleticileri belirlemek için ön arıtma uygulamadan ED prosesi ve demir oksit parçacıkları ile adsorpsiyon yöntemi ile ön arıtma sonrası ED prosesi karşılaştırılmış. Tek başına ED prosesi ile çözünmüş organik karbon giderimi sadece % 7,7 iken, adsorpsiyon ile ön arıtma sonucunda giderim % 72,3' e çıkmıştır.

MATERYAL METOD

Bu çalışma ile son yıllarda kullanımı hızla artan elektrodiyaliz bipolar membran (EDBM) sistemlerin en önemli kısıtlayıcı unsuru olan tıkanma mekanizmasının ortaya konması, önleyici ve giderici çalışmalarla kontrolünün sağlanması amaçlanmıştır.

Bu amaçla çalışmaları gerçekleştirmek için orta yaşlı sızıntı suyu kullanılmıştır. İlk olarak orta yaşlı sızıntı suyu EDBM sisteme beslenmeden önce uygun ön arıtma prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Daha sonra ön arıtılmış sızıntı suyu laboratuvar ölçekli bir elektrodiyaliz bipolar membran prosesine beslenerek sistem membranlarında meydana gelen kirlenme ile tıkanma mekanizmasını ortaya koymak ve oluşan kirliliği giderebilmek için çalışmalar yapılmıştır. Bu tez çalışması, genel diyagramın bir ayağını oluşturmaktadır.



Şekil 6.1 Çalışmanın genel akış diyagramı

6.1 Sızıntı Suyu Temini

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan sızıntı suyu her ay düzenli olarak İSTAÇ A.Ş.'ye bağlı Odayeri Düzenli Depolama Sahası'ndan temin edilmiştir. Bu depo sahasında farklı depolama hücrelerinden gelen sızıntı suları bulunmaktadır. Bu hücreler içerisinde orta yaşlı sızıntı suyu karakteristiği gösterenlerden biri belirlenip o hücreden sızıntı suyu alınmıştır. Bu çalışma kapsamında sızıntı sularının temin edilmesi ile birlikte karakterizasyon çalışmalarına başlanmıştır. Çizelge 6.1' de kullanılan orta yaşlı sızıntı suyu karakterizasyonu görülmektedir. Farklı zaman dilimlerinde yapılmış olan karakterizasyon verileri benzerlik göstermektedir.

Çizelge 6.1 Bu çalışmada kullanılan orta yaşlı sızıntı suyuna ait karakterizasyon değerleri

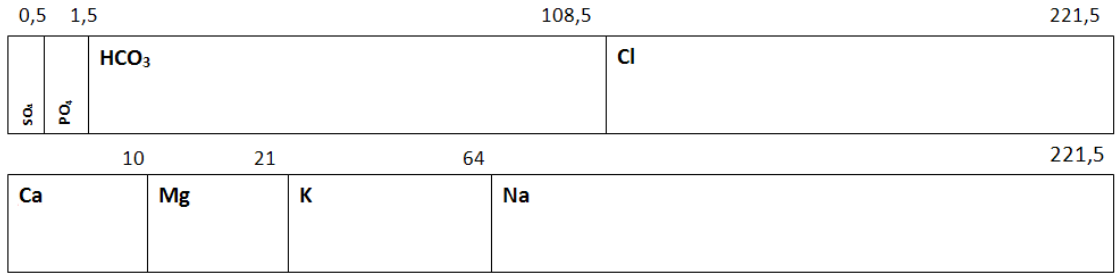
Parametre	Birim	Değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	12100
Toplam Organik Karbon	mg/L	3530
Toplam Azot	mg/L	4970
Toplam Kjeldahl Azotu	mg/L	3970
Amonyak Azotu	mg/L	3300
Toplam Fosfor	mg/L	32
Ortofosfat	mg/L	23
Askıda Katı Madde	mg/L	650
pH	-	8,05
İletkenlik	mS/cm	18

Deneysel çalışmalarda kullanılan orta yaşlı sızıntı suyuna ait katyon – anyon konsantrasyonları Çizelge 6.2 ' de verilirken, bu konsantrasyonlara göre hesaplanan katyon – anyon dengesi Şekil 6.1' de grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 6.2 Orta yaşlı sızıntı suyuna ait katyon – anyon değerleri

İyonlar	Konsantrasyon mg/ L	Mol Ağr. g/ mol	Etki Değerliliği eq/ mol	Eşdeğer Ağ. g/ eq	Konsantrasyon meq/ L
Florür (F ⁻)	0,42	19	1	19	0,02
Klorür (Cl ⁻)	4010	35,5	1	35,5	113
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	23	96	2	48	0,5
Fosfat (PO ₄ ⁻³)	33	94	3	31,3	1
Bikarbonat (HCO ₃ ⁻)	6550	61	1	61	107
Sodyum (Na ⁺)	3620	23	1	23	157
Potasyum (K ⁺)	1685	39	1	39	43
Magnezyum (Mg ⁺²)	134	24	2	12	11
Kalsiyum (Ca ⁺²)	195	40	2	20	10

Anyon – katyon diyagramı oluşturulurken, orta yaşlı sızıntı suyu muhtevasında yer alan katyon – anyon konsantrasyonları ve miliekilavent eşdeğeri belirlenmiştir. Bu değerler diyagrama geçirilerek anyon – katyon dengesi elde edilmiştir.



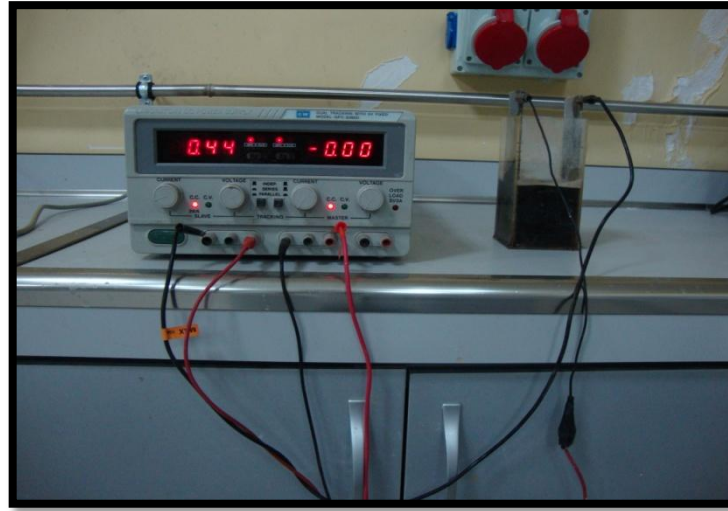
Şekil 6.2 Sızıntı suyu anyon-katyon diyagramı

6.2 Ön Arıtma Prosesi

EDBM prosesi öncesinde bir ön arıtımın uygulanması, hem EDBM prosesinin daha verimli çalışması açısından hem de proste oluşabilecek zararların giderimi açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla farklı ön arıtma alternatifleri üzerinde durulmuş ve benzer parametreler üzerinde çalışılarak uygun ön arıtım yönteminin tayini amaçlanmıştır.

6.2.1 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon, suda askıda, emülsifiye ve çözünmüş halde bulunan kirleticilerin ortama elektrik akımı verilerek destabilize edilme prosesidir. Kirleticiler güçlü elektriksel alana maruz kalırlar ve kullanılan elektrotun cinsine bağlı olarak gerçekleşen oksidasyon, redüksiyon reaksiyonları ile meydana gelen metal hidroksitlerin adsorpsiyon kapasitesi sayesinde kirleticiler metal hidroksitlere adsorbe olur ve çökelme yoluyla sudan giderilirler.

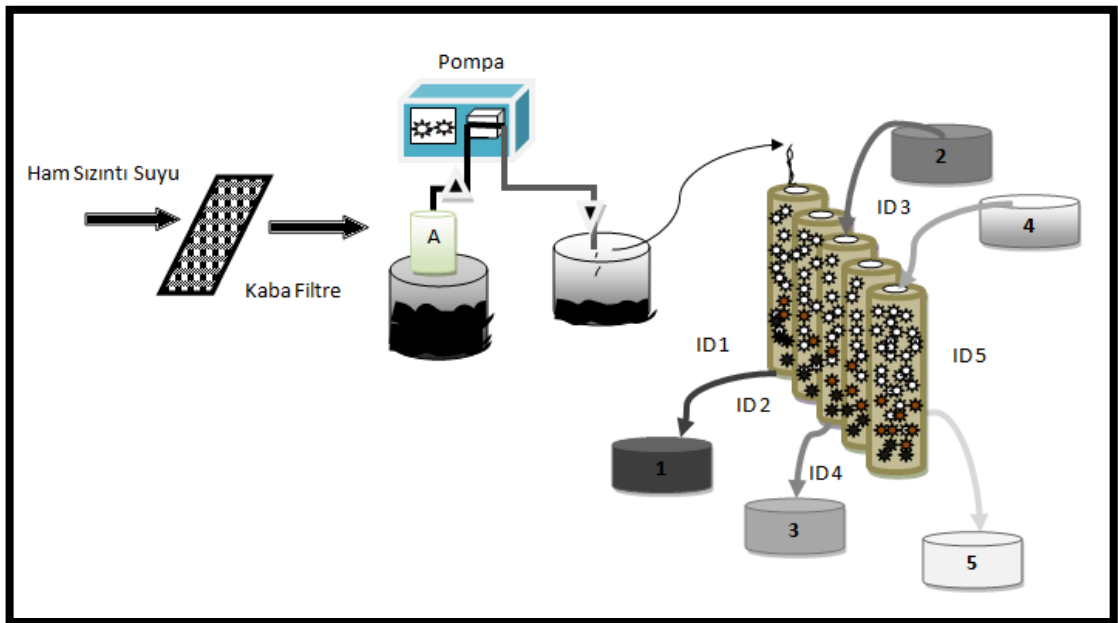


Şekil 6.3 Elektrokoagülasyonun gerçekleştiği kesikli reaktör

Ham orta yaşlı sızıntı suyuna, çalışma kapsamında belirlenen elektrokoagülasyon (EK), santrifüj (S) + ultrafiltrasyon (UF), kimyasal koagülasyon (KK) prosesleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ön arıtma prosesi olarak EK seçilmiştir. EK prosesi Şekil 6.3’ de gösterilen reaktör ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde karşılıklı yerleştirilmiş olarak 2 adet 5 cm × 20 cm alüminyum plaka kullanılmıştır. Alüminyum plakaların suya temas eden kısımları hesaplanarak uygulanması gereken akım miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra 4 farklı süre ve 2 farklı pH değeri için belirlenen akım verilerek çalışma başlatılmıştır. EK ile arıtma sonrası numuneler çökelmeye bırakılmış ve çökelme sonrası duru fazdan numune alınarak EDBM sisteme besleme yapılmıştır. Literatür araştırmalarına bağlı olarak elektrodializ bipolar membran proses membranlarında kirlenmeye neden olan iyonik yapıların bu proses ile giderilebileceği düşünülmüştür.

6.2.2 Ultrafiltrasyon + İyon Değişiriciler ve Mikrofiltrasyon + İyon Değişiriciler

Seçilen ön arıtma kademesine bağlı olarak EK ile ön arıtılmış sızıntı suyu EDBM sistemde işletildiğinde iyon seçici membranların kısa sürede kirlendiği görülmüştür. Bu nedenle kullanılan sızıntı suyu içeriğinde membranların kısa sürede tıkanmasına neden olan kirleticilerin (kaba partiküller) giderimi için ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon prosesleri ön arıtma yöntemi olarak değerlendirilmiştir. Ultrafiltrasyon prosesinde seramik yapıda bir membran kullanılmıştır. Mikrofiltrasyon prosesi ise kartuş filtrelerin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4 Ham sızıntı suyuna uygulanan ön arıtma prosesi, HSS+KF+UF+ID+ID+ID+ID+ID (A: ultrafiltrasyon membranı, ID: iyon değiştirici)

Ayrıca membranlar üzerinde kirletici etkisi bulunan sertlik oluşturuıcı bileşenlerin giderimi içinde UF ve MF prosesleri ardından sodyum yüklü zeolitlerden meydana gelen katyon değiştirici reçineler uygulanmıştır. Sertlik giderimini arttırmak için tekli, ikili, üçlü, dördü ve beşli iyon değiştirme (ID) alternatifleri değerlendirilmiştir. Her iki proses verimi karşılaştırılarak optimum ön arıtma prosesi belirlenmiştir.

6.3 Elektrodializ Bipolar Membran (EDBM) Reaktörü

Deneyisel çalışmalarda 165 mm genişliğinde, 190 mm yüksekliğinde ve 3 kg ağırlığında PCCell GmbH ED 64-4 kodlu Alman firması tarafından yapılmış bir EDBM reaktörü kesikli olarak çalıştırılmıştır.

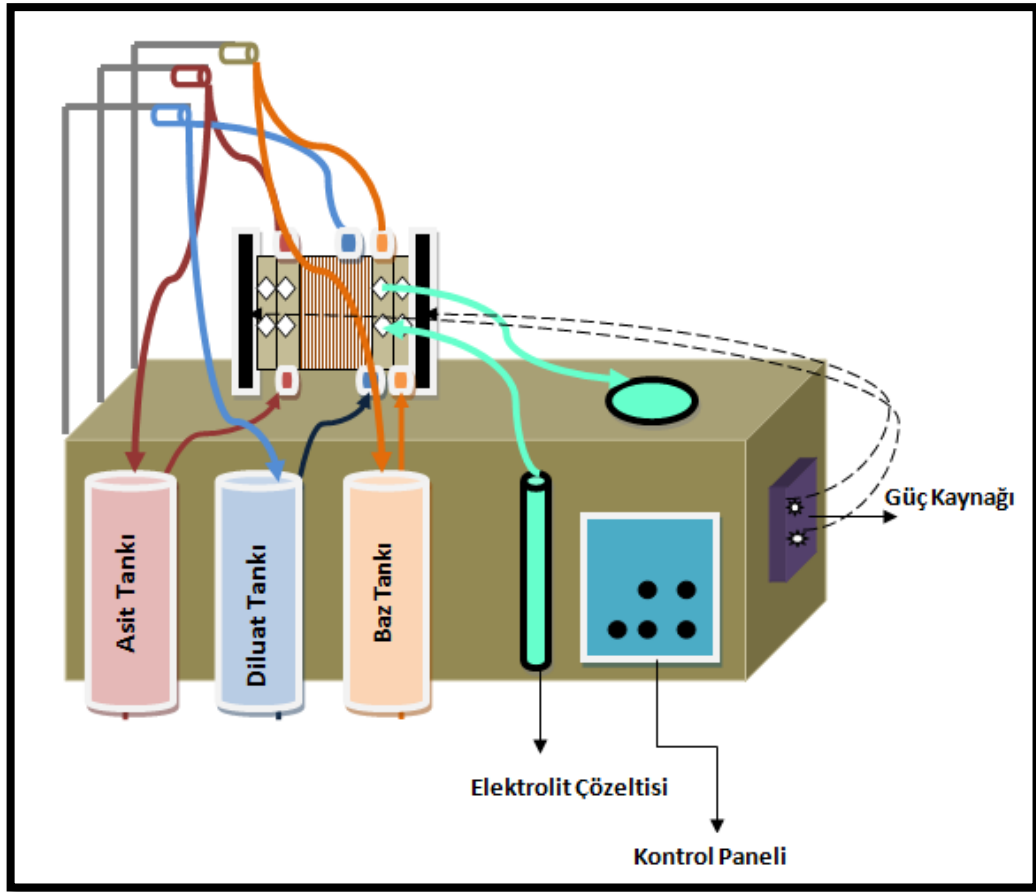
EDBM hücresi aktif membran alanı 64 cm^2 ve maksimum 25 hücre çifti alabilmektedir. EDBM hücresinde 3 çeşit iyon seçici membran ve anolit, katolit ve besleme akımı geçişlerini sağlayan 4 çeşit spacer kullanılmıştır. Bunlar anyon, katyon seçici ve bipolar membran yapıları ile asit, baz, tuz (atıksu) ve end spacer olarak isimlendirilen yapılardır. Kullanılan membranların boyutları $110 \times 110 \text{ mm}$ ve kalınlıkları $0,5 \text{ mm}$ 'dir. Asit, baz ve besleme=diluat tanklarından EDBM hücresine sıvı basan pompalar $0,5 \text{ bar}$ basınçla çalışmaktadır.

EDBM reaktörün şematik gösteriminde kırmızı renkli bağlantılar asit tankından giriş ve çıkışları, lacivert renkli bağlantılar besleme ve mavi renkli bağlantılar diluat akımlarını, turuncu renkli bağlantılar ise baz tankından giriş ve çıkışları göstermektedir.

EDBM hücresi fonksiyonel parçaları ve dizilim hali Şekil 6.7' de gösterilmiştir. Hücre içerisinde katot elektrotu olarak titanyum metali, anot elektrotu olarak platin/ iridyum ile kaplanmış titanyum metalleri kullanılmıştır.

Şekil 6.8' de görüldüğü gibi iyon seçici membranlar renk olarak birbirlerinden farklıdır. En koyu renge sahip katyon seçici membran iken, en açık renge anyon seçici membrandır. Ayrıca bipolar membran yapısı çift katmanlıdır. Bir katman şeffaf, bir katman kavrengi yapıdadır. Membranların dört bir kenarında hücreye sabitlenebilmesi için vidalardan geçirilen delikler bulunmaktadır.

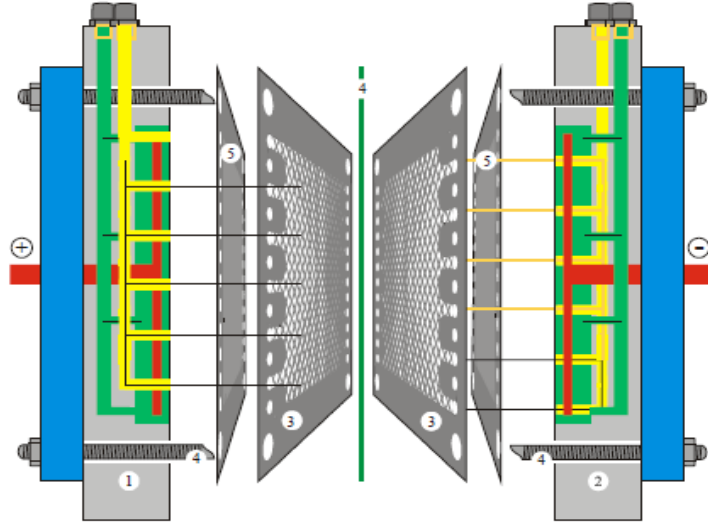
Şekil 6.9' da membran yapısında, noktalı olarak çevrelenmiş orta alan efektif membran alanını vermektedir. Bu alan 64 cm^2 'dir. Şekil 6.10' da EDBM sistem içinde kullanılan spacer resimleri verilmiştir. Aslında 2 çeşit spacer vardır. Birincisi başta ve sonda kullanılan şekilde de "2" ile numaralandırılmış "end" spacer, ikincisi ise şekilde "1" olarak numaralandırılmış her deliğinden sıvı geçişi olmayan ve farklı yönlerde kullanılarak "asit", "baz" ve "tuz" olarak adlandırılan spacerlardır.



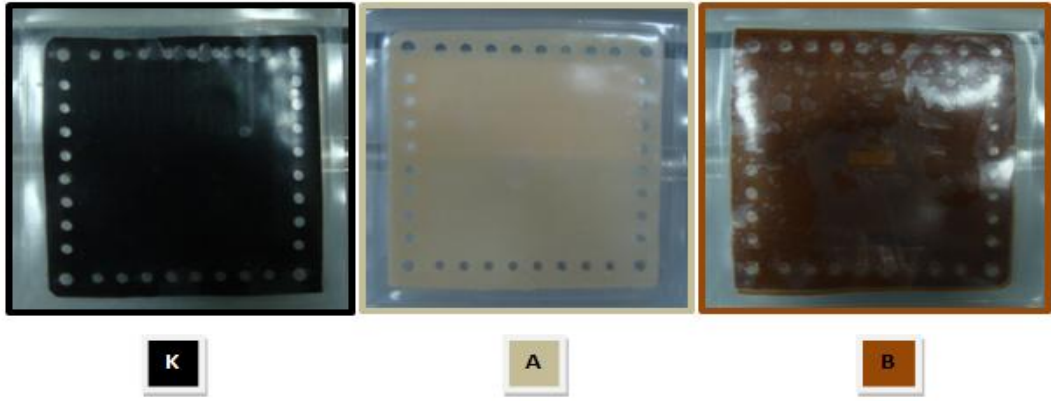
Şekil 6.5 Elektrodiyaliz bipolar membran reaktörün şematik gösterimi



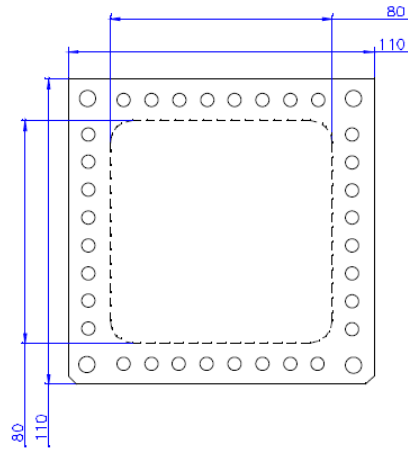
Şekil 6.6 Elektrodiyaliz bipolar membran reaktör



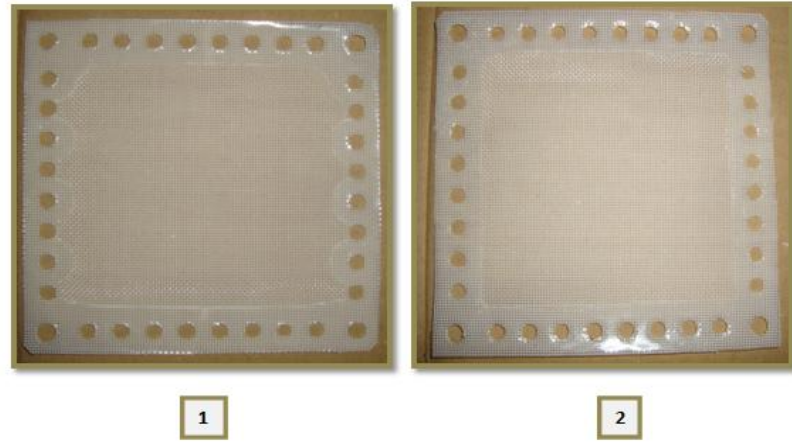
Şekil 6.7 EDBM sistem fonksiyonel parçaları 1, 2: elektrotlar, 3, 5: spacer ve membran yapıları, 4: ayar vidası



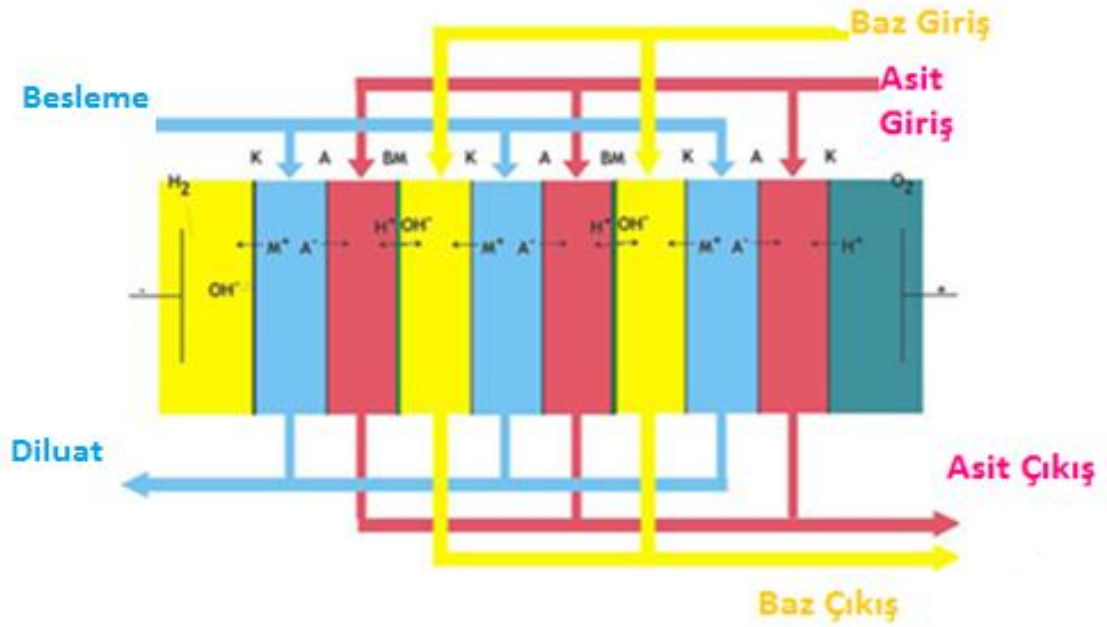
Şekil 6.8 İyon seçici membranların resimleri K; katyon seçici, A; anyon seçici, B; bipolar membran



Şekil 6.9 EDBM hücresinde kullanılan membranların büyüklükleri (mm)



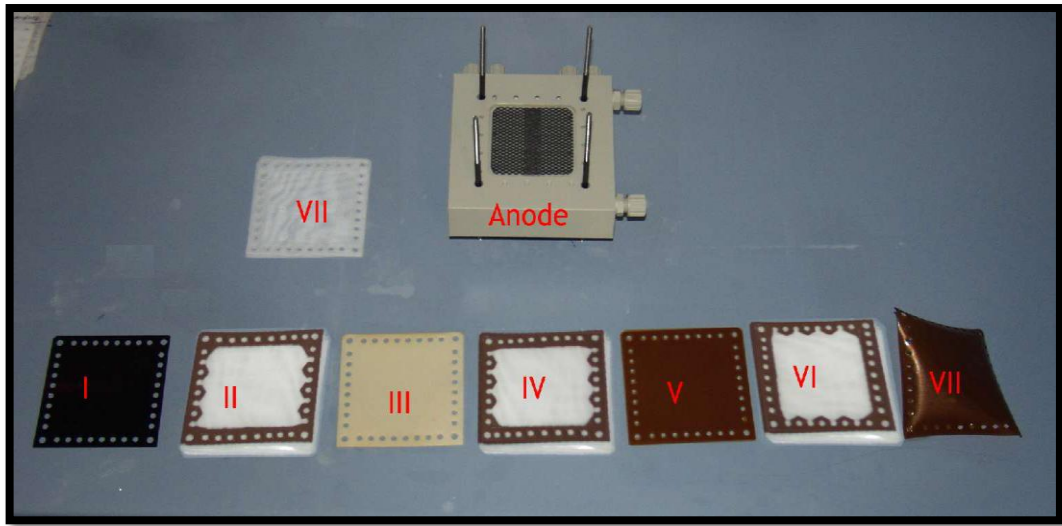
Şekil 6.10 Spacer resimleri: (1 nolu spacer farklı yönlerde yerleştirilerek asit, baz ve tuz (atıksu) spacer olarak kullanılırken, 2 nolu spacer ED hücresi başında ve sonunda end spacer olarak kullanılır.)



Şekil 6.11 EDBM proses asit, baz, atıksu giriş ve çıkış akımları ile membran ve spacer dizilişleri

EDBM proste iyon transferlerini sağlamak ve başlangıç iletkenliği yükseltmek üzere kullanılan çözeltiler Çizelge 6.3' te listelenmiştir. Proses süresince kullanılan iyon seçici membran yapılarına ait özellikler de Çizelge 6.4' te sıralanmıştır. Bu 3 farklı membran yapısı elektrodializ hücresi içine belirli bir sıra ile yerleştirilir. Bu sıralamaya bağlı olarak asit baz ve atıksu giriş ve çıkış akımları Şekil 6.11' de belirtildiği gibidir. Asit, baz ve besleme (atıksu) giriş bölümlerinde membranlar arasına akımların farklı noktalardan

giriş ve çıkışlarını sağlayan sırasıyla asit, baz ve tuz spacerlar yerleştirilmektedir. Spacerlar sayesinde tuz olarak adlandırılan ön arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyu; anyon ve katyon seçici membranlar arasından geçerken, asit solüsyonu; anyon seçici membran ile bipolar membran ve baz solüsyonu; katyon seçici membran ile bipolar membran arasından geçmektedir. Bu geçişler sırasında bipolar membran sudaki hidrojen ve hidroksil iyonlarının ayrılmasını sağlarken, anyon ve katyon seçici membranlar da orta yaşlı sızıntı suyunda bulunan anyonik ve katyonik türlerin birbirinden ayrılmasını sağlamaktadırlar. Böylece hidrojen iyonları anyonik türler ile, hidroksil iyonları katyonik türler ile birleşerek sırasıyla asit ve baz üretimi sağlamaktadırlar.



Şekil 6.12 EDBM hücresi membran ve spacer sıralanışı

EDBM hücresinde sıra ile diziliş şu şekildedir; I: KSM, II: tuz (atıksu) spacer, III: ASM, IV: asit spacer, V: BM, VI: baz spacer, VIII: KSM ve ardından VII: end spacerdır.

Çizelge 6.3 EDBM prosesinde kullanılan çözeltiler

Çözelti	İçerik
Anolit	0,01 M HCl
Katolit	0,01 M NaOH
Elektrolit	0,01 M HCl

Çizelge 6.4 EDBM sisteminde kullanılan iyon seçici membranların özellikleri

Özellikler	Anyon seçici membran	Kasyon seçici membran
Transfer Numarası	>0,95	>0,95
Direnç (Ωcm^2)	~1,8	~2,5
Su içeriği (wt%)	~14	~9
İyon seçicilik kapasitesi	n/a	n/a
Maksimum işletme sıcaklığı °C	60	50
Kalınlık (μm)	180-220	160-200

6.3.1 EDBM Sistem İşletme Şartlarının Belirlenmesi

EDBM sistemi için uygun giriş debileri, anolit, katolit tipi, işletme şartları ve aralıklarının tespiti yapılmıştır. Bu çalışmalar için 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'lik ve 8500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'lik iki ayrı iletkenlik değerli tuzlu su laboratuvar ortamında hazırlanmış olup EDBM cihaza besleme yapılmıştır. Bu çalışmalar devam ederken işletme şartlarında bazı değişiklikler yapılarak işletme şartlarının tespiti amaçlanmıştır.

Öncelikle tuzlu su çalışmalarına ilişkin deneysel setler belirlenmiş ve çalışmalara başlanmıştır.

Çizelge 6.5 Tuzlu su ile EDBM çalışma setleri

Çalışma No	Elektriksel Gerilim (V)	Max. Akım (A)	Başl. Tuz İletk. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Başl. Anolit İletk. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Başl. Katolit İletk. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Başl. Elektrolit İletk. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Besleme Debisi (L/ sa)
1	10	0,09	2000	15	25	20	20
2	10	0,2	8500	14	15	15	20
3	20	0,33	2000	15	15	15	20
4	20	0,34	2000	15	14	15	10

Bu 4 çalışma periyoduna ait pH, iletkenlik, akım ve debi değişimleri proje raporlarında yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak her 4 çalışma için EDBM sisteminin % 100'e yakın verim ile çalıştığı gözlenmiştir. Bunun temel nedeninin reaksiyonunun sonsuza kadar devam edebilmesidir. Ancak ekonomik açıdan bakıldığında istenen verim ulaşıldığında prosesin sonlandırılması daha uygun olmaktadır. Ayrıca debi

arttırımının proses üzerinde bir etkisi olmadığı 3. ve 4. çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir. Tüm çalışmalarda anolit pH değerleri 2.0 - 2.5 seviyelerinde yer alırken katolit değerleri de 11.5 - 12.0 seviyelerinde olmaktadır. Bu değerler iyon yükü arttırıldığında daha da asidik ve bazik karakterlere sahip olacağı 2. çalışma ile diğer çalışmaların kıyaslandığında kolaylıkla anlaşılabilmektedir. Nitekim çalışılacak genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu için de iletkenlik değerinin 30000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'lere ulaştığı göz önüne alınırsa hem desalinasyon sağlanırken hem de pH 1.0 ve 13.0 seviyelerinde iki sıvı elde edilerek bu sıvıların farklı alanlarda değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmalar boyunca reaksiyonlar akımlara bağlı olarak gerçekleşmektedir. Elektrodessalinasyon ile iyonların yer değiştirmesi membranlar arasındaki sıvıların iletkenlik değerlerini (anolit, katolit, elektrolit) arttırmakta ve bu sayede amper değeri giderek artmaktadır. Son kısımlarda ise diluatın geçmiş olduğu bölgelerde ki iletkenliğin düşüşü eşdeğer elektriksel gerilimde elde edilen akım değerini düşürmektedir. Bu nedenle tüm çalışmaların son kısımlarında amper değeri düşmektedir. Tüm bu değerlendirmeler göz önüne alındığında yapılacak çalışmalarda verimin % 100'e ulaşması değil, ortalama bir iletkenlik konsantrasyonuna ulaşıldığında reaksiyonun sonlandırılması daha ekonomik olacaktır.

6.3.1.1 Akım

EDBM prosesinde temel olan ve verimi birinci dereceden etkileyen iyon göçüdür. Bu iyon göçü de elektrolitik reaksiyonlarla sağlanmaktadır. O halde EDM prosesinde sisteme verilen akım, reaksiyonları ve dolayısıyla da verimi direkt olarak etkilemektedir. Fazla verilen akım membranlara zarar verebilir ve ekonomik açıdan bir çıkmaza doğru çalışmayı sürükleyebilir. Bu nedenle uygulanacak akım değeri büyük önem taşımaktadır. Nitekim bu çalışmalarda da membranların imkân verdiği akım değerlerine kadar ki elektriksel gerilimlerin uygulanmasına karar verilmiştir.

Gerek etkisi ve gerekse reaksiyon mantığında büyük rol oynayan akım değeri EDM prosesi için en önemli işletme parametresi olarak karşımıza çıkmaktadır. Yalnız reaksiyonun temel mantığı gereği, iletkenlik değişimi yüksek seviyelerde olacağından burada akım ve elektriksel gerilim değerleri bir kat daha önem taşımaktadır. Sabit bir akım elde etmek için değişken bir elektriksel gerilim uygulanması gerekmektedir. Bu da

prosesin çalışması esnasında problem teşkil edebilir. Bu açıdan sabit elektriksel gerilim ve bu elektriksel gerilimle elde edilen amper değerleriyle çalışma sürdürülmüştür. 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 V uygulanacak elektriksel verim olarak belirlenmiştir.

6.3.1.2 Sıcaklık

Literatür verileri kontrol edildiğinde bazı çalışmalarda sıcaklık değerleri üzerinde değişiklik yapılmakta ve kısmi verim değişiklikleri ile karşılaştırılmaktadır. Bu sistemde ise çok yüksek bir sıcaklık değişimi söz konusu olmadığı için (Ön çalışmalarda maksimum 8 derecelik bir artış) sıcaklığın çalışmalarda bir işletme şartı olarak kabul edilmemesi kararlaştırılmıştır.

6.3.1.3 Debi

Ön çalışmalarda yapılan incelemelerde debi değişikliğinin pek fazla bir katkısı olmadığı ve verimlerin aynı seviyelerde kaldığı gözlenmiştir. Aslında yüksek hızlı ve düşük hızlı atıksu veya elektrolit geçişi kapalı bir şekilde çalışan sistemdeki döngü sayısını büyük ölçüde değiştirmektedir. Fakat hızlı döngülerde düşük oranda verimler elde edilebilirken, düşük hızlı döngülerde ise daha yüksek verimler elde edilebilir. Her bir döngü için bahsedilen verim değerleri değişiklik gösterse de toplam arıtım süresi sonunda yüksek debili çalışma 200 döngü sağlarken düşük debili çalışmalar 50 döngüde kalabilmektedir. Sonuç olarak reaksiyonlardaki iyon göçleri benzerlik gösterdiği için çıkış verimleri büyük bir değişim göstermemektedir. Ayrıca çalışma ile birlikte olası lokal tıkanmalarla akış hızı düşebilmekte ve kontrol tam anlamıyla sağlanamamaktadır. Bu nedenle çalışmada debi ile ilgili bir optimizasyon yoluna gidilmemiştir.

6.3.1.4 Membran Sayısı

Bu çalışmada membran sayısı bir başka önemli işletme parametresidir. Ancak membran sayısından kasıt membran takım sayısıdır. Çünkü EDBM prosesi gereği anyon, katyon seçici membranlar ile bipolar membranlar takım halinde kullanılmaktadır. Kullanılan elektrodializör için membran takımı şu şekildedir: Katot +KSM+ASM+BM+KSM+ Anot. Bu dizilişteki membran sayısı arttırılarak, atıksu ve

elektrolit sıvıları için geçiş bölmeleri arttırılır. Böylece yapılan çalışmalarda membran sayısı artışı ile verim artışının doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Membran sayısı arttırıldığında yeni takım dizilişi: Katot+ KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ Anot şeklini alır.

Çizelge 6.6 EDBM sistem membran sayısı ve yerleşimi

Membran Sayısı	Membran Takımı
1	Katot+ KSM+ASM+BM+KSM+ Anot
2	Katot+ KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ Anot
3	Katot+ KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ Anot
4	Katot+ KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ASM+BM+KSM+ Anot

6.3.1.5 Süre

Her tür arıtım çalışmasında arıtım süresi büyük önem taşımaktadır. Bu EDBM prosesi için de elektrolitik reaksiyonlar ile birlikte iyon glerinin devam ettiği süre verimi büyük ölçüde değiştirmektedir. Yalnız bu çalışmada farklı arıtım süreleri ile reaksiyonun sonlandırılması yerine ihtiyaç duyulan verime ulaşıldığı anda reaksiyonun sonlandırılması yoluna gidilecektir. Bu nedenle temel bir işletme şartı seviye değişimine ilişkin bir tablo verilmemiştir. Yalnız belli bir süreç sonunda reaksiyonun tamamlanmadığı görülürse çıkış suyu iletkenliği belli bir seviyeye ulaşılmadan sonlandırılabilir. Yani baslangıç iletkenliği 15 mS/ cm olan bir atıksuyun 2 mS/ cm seviyesine ulaştığında istenilen performansa ulaştığı kabul edilecektir. Bunun temel nedeni 2mS/ cm seviyesinden sonra elektriksel iletkenlik çok düştüğü için sabit tutulan elektriksel gerilim değerine ilişkin akım değeri düşmekte ve verim artıyor gibi görünse de verim artış hızı büyük oranda düşmektedir. Bu amaçla makul bir süre olduğu düşünülen 6 saat işletme süresi olarak belirlenmiştir. Ayrıca online olarak dakikada bir pH ve iletkenlik ölçümleri de alınarak sreye bağlı reaksiyonlar denetlenebilecektir.

6.4 Ölçüm ve Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan orta yaşlı sızıntı suyu karakterizasyon çalışmalarında kullanılan APHA 2005 Standart Metod yöntemleri Çizelge 6.7’ de belirtildiği gibidir. Ön arıtım sonrası analizler DIONEX marka ICS 3000 model İyon Kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.7 Deneysel çalışmalarda yapılan analiz yöntemleri

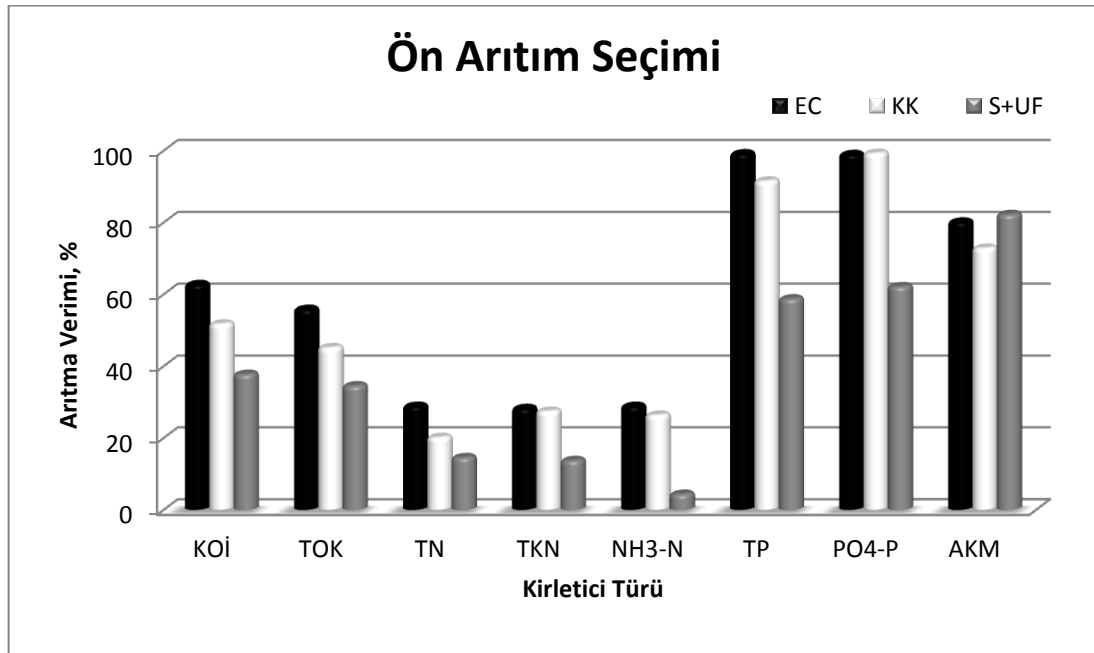
Parametre	Yöntem
KOİ	SM 5220 C
TOK	SM 5310 B
TN	DIN-EN 12260
TKN	SM 4500-N _{org} B
NH ₃ -N	SM 4500-NH ₃ C
TP	SM 4500-P D
Ortofosfat	
AKM	SM 2540 D
Alkalinite	SM 2320 B
pH	APHA 2005
İletkenlik	APHA 2005
Anyonlar (F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³)	SM 4110 B
Katyonlar (Ca ⁺² , Mg ⁺² , K ⁺ , Na ⁺)	TS EN ISO 14911

DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

7.1 Ön Arıtma

7.1.1 Elektrokoagülasyon, Santrifüj + Ultrafiltrasyon ve Kimyasal Koagülasyon Arıtma Sonuçları

İSTAÇ A.Ş.'den alınan orta yaşlı ham sızıntı suyu üzerinde ilk olarak belirlenen 3 ön arıtma prosesi için 8 kirletici parametre (KOİ, TOK, TN, TKN, NH₃-N, TP, ortofosfat ve AKM) açısından değerlendirilmiş ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.



Şekil 7.1 EK, S + UF, KK ön arıtma verimlerinin karşılaştırılması [115]

Bu çalışmalar sonucunda, EK prosesinin diğer KK ve S + UF sistemlerine göre daha yüksek verime sahip olduğu görülmüştür. EK prosesi ile % 62,8 KOİ, % 55,9 TOK, % 28,9 TN, % 28,3 TKN, % 28,9 NH₃-N, % 99,2 TP giderimi sağlanmıştır. Arıtma verimlerine bakıldığında da bu değerler ile en yüksek arıtma verimine, elektrokoagülasyon prosesi sonucu ulaşıldığı belirlenmiştir. Çalışmalar esnasında AKM giderimi % 82,3 ile en yüksek S + UF prosesi sonucunda elde edilmiştir. PO₄-P gideriminde ise EK ile KK arıtım verimlerinin birbirine yakın olduğu belirlenerek bu değer % 99 civarında olduğu gözlemlenmiştir [115].

Yapılan ön çalışmalar neticesinde kontrol parametreleri için EK prosesinde en yüksek verimler elde edilirken, KK prosesinde bu parametrelerdeki giderim verimleri sınırlı düzeylerde kalmıştır. S + UF prosesinde ise sadece AKM giderimi en iyi sonucu vermiştir [115].

EK için en iyi işletme koşulları pH:8, akım yoğunluğu: 10 mA/cm² ve reaksiyon süresi; 60 dk olarak belirlenmiş ve bu işletme koşullarında % 50 KOİ ve % 80 AKM giderilebileceği görülmüştür [116]. Şekil 7.1' de görülen giderim verimi oranlarına bağlı olarak EDBM prosesi öncesi ön arıtma kademesi olarak EK prosesi seçilmiştir.

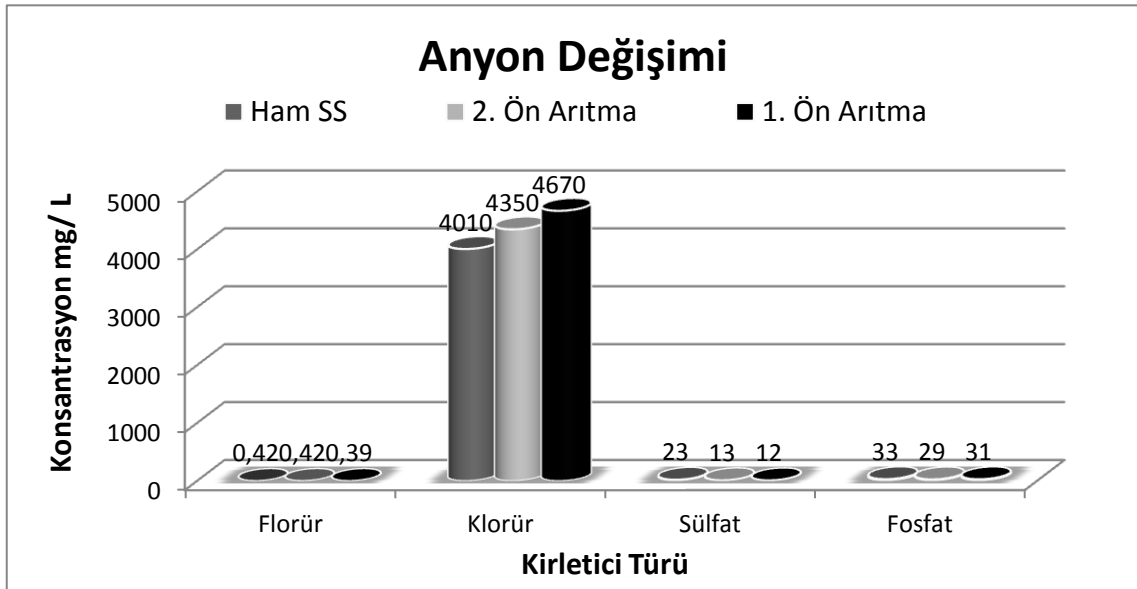
7.1.2 Ultrafiltrasyon + ID ve Mikrofiltrasyon + ID Arıtma Sonuçları

Elektrokoagülasyon prosesinin EDBM sistem öncesi ön arıtma olarak kullanılması sonucu membranlar üzerinde kısa sürede meydana gelen kirlenme nedeniyle alternatif ön arıtma prosesleri denenmiştir. Alternatif ön arıtma prosesleri Çizelge 7.1' de verilmiştir. Bu kapsamda orta yaşlı sızıntı suyu ilk olarak kaba filtreden geçirilmiş, ardından ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membran prosesler ayrı ayrı uygulanmış, daha sonra her iki membran proses çıkışı ardışık olarak iyon değiştirici (ID) reçinelerden geçirilmiştir. UF ve MF proseslerinin ardından ardışık ID kullanımı ile sertlik oluşturu yapıların giderimi ve membranların tıkanmadan daha uzun süre işletilebilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda arıtma performansı KOİ parametresi bazında değil iyonik kirleticiler bazında dikkate alınmıştır. Böylece iyon değiştirici reçineler ile iyon seçici membranlar üzerinde kirlenmeye neden olan iyonik türlerin ne ölçüde giderildiği belirlenmiştir. Anyonik ve katyonik türler açısından elde edilen değişimler sırasıyla

grafiklerde verilmiştir. İyonik türlerin EDBM sistemin işleyişine katkıda bulundukları şüphesizdir. Bu sebeple ön arıtma proseslerinde, sistemde tıkanmaya neden olan iyonik türlerin giderimi amaçlanmıştır.

Çizelge 7.1 Alternatif ön arıtma çalışmaları

Çalışma Adı	Arıtma Prosesi
1. Ön Arıtma	Ham Sızıntı Suyu+ Kaba filtre+ MF+ID+ID+ID
2. Ön Arıtma	Ham Sızıntı Suyu+ Kaba Filtre+ UF+ID+ID+ID
3. Ön Arıtma	Ham Sızıntı Suyu+ Kaba Filtre+ UF+ID+ID+ID+ID+ID



Şekil 7.2 Ön arıtma prosesleri için anyon değişimi

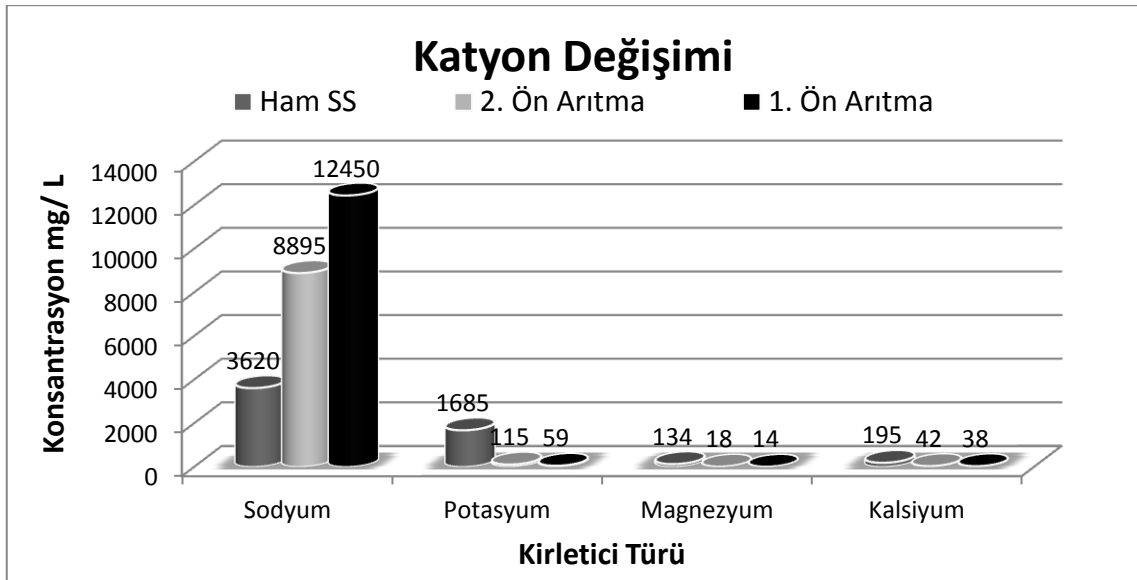
Sızıntı suları için klorür konsantrasyonu oldukça önemlidir. Çünkü orta yaşlı sızıntı suyunda incelenen tüm anyonik türler içerisinde klorür konsantrasyonu en yüksek seviyededir. Bu da oluşması muhtemel asidik türlerin büyük çoğunluğunun hidroklorik asit şeklinde oluşacağını göstermektedir. Bu nedenle tüm anyonik türlerin tek bir tip halinde bulunması arıtma verimliliğinin yanı sıra oluşacak yan ürünlerin kalitesiyle yakından ilgilidir. Şekil 7.2' ye bakıldığında beklendiği gibi klorür konsantrasyonunda kayda değer bir değişim olmamıştır. Çünkü iyon değiştirici reçine olarak anyon değiştiriciler kullanılmamıştır. Bunun nedeni ise az önce de bahsedildiği gibi tüm anyonik türler içinde klorürün % 90' ının üzerinde bulunması ve literatür araştırmalarına

bakılarak iyon seçici membran yüzeylerinde ekseriyetle katyonik türlerin (Ca, Mg vb.) tıkanıklık oluşturmaktadır.

Sızıntı sularının içerdiği fosfat türü % 90'nın üzerinde ortafosfat türevidir. Bu nedenle bu çalışmada söz edilen fosfat bileşikleri ortafosfat türüdür. Sızıntı suyunda düşük oranlarda bulunan fosfat bileşikleri uygulanan ön arıtma yöntemleri ile giderimi mümkün olmamıştır.

Sızıntı suyu sülfat bileşenine bakıldığında klorür konsantrasyonu ile karşılaştırılamayacak seviyelerde olduğu görülmektedir. Uygulanan ön arıtma prosesleri ile % 50 oranlarında sülfat giderimi sağlanabilmiş olmasına rağmen düşük konsantrasyon sebebiyle bu giderimin bir önem arz etmediği belirlenmiştir.

İyon değiştiricilerden geçirilmiş sızıntı suyunda anyon değişimine bakıldığında, anyonik türler içerisinde en düşük konsantrasyonda florür olduğu görülmüştür. Dolayısıyla EDBM sistemi için söz konusu florür konsantrasyonunun hiçbir öneminin olmayacağı belirlenmiştir.



Şekil 7.3 Ön arıtma prosesleri için katyon değişimleri

EDBM prosesi için sızıntı suyunda bulunan katyonik türler, membran yüzeylerde tıkanmaya neden olmaları sebebiyle anyonik türlere göre daha fazla önem arz etmektedirler. Bu amaçla hem tıkanmaya neden olan kalsiyum, magnezyum gibi

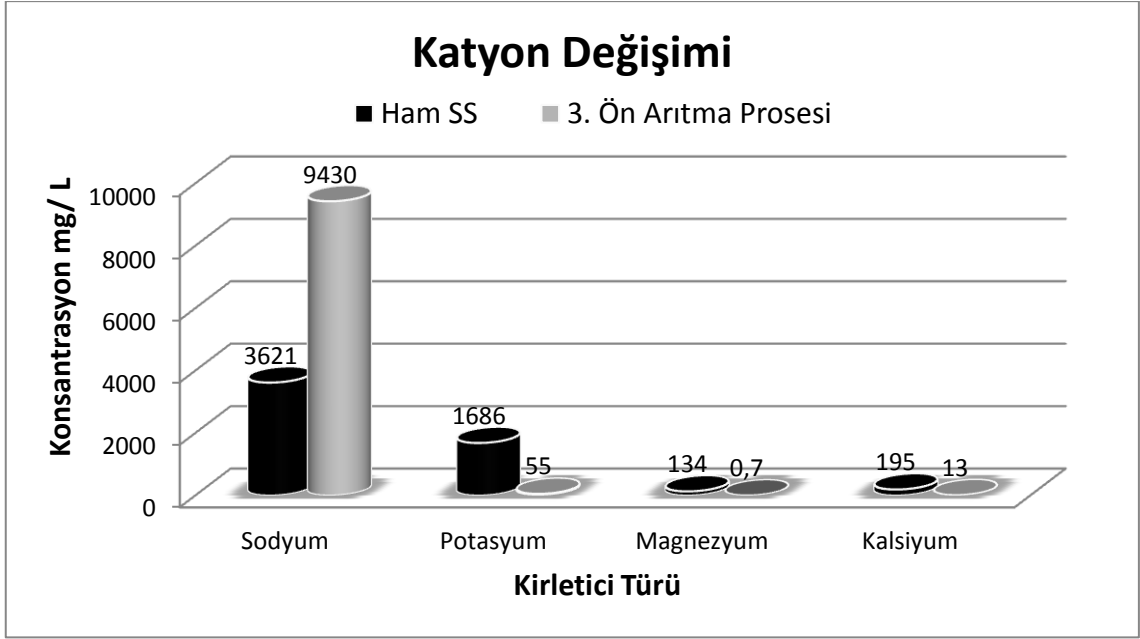
katyonların giderimi hem de sodyum gibi tıkanıklığa etkisi olmayan ancak oluşması muhtemel bazı türler için önemli katyonun, diğer kirletici katyon türlerinin yerini alması önemlidir. Böylece EDBM sistem tarafından üretilecek olan katolit çözeltisinin, saf NaOH olması kuvvetlenecektir.

İyon değiştirici olarak sodyum bazlı zeolitler kullanılmıştır. Bu da beraberinde katyon giderimi yanısıra sodyum yüklemesini getirmiştir. Böylece tıkanmaya neden olmayan ve aynı zamanda anyonik türlerde olduğu gibi katyonik türler içinde tek bir türün hakim olduğu yüksek sodyum içeriği elde edilmiş olur.

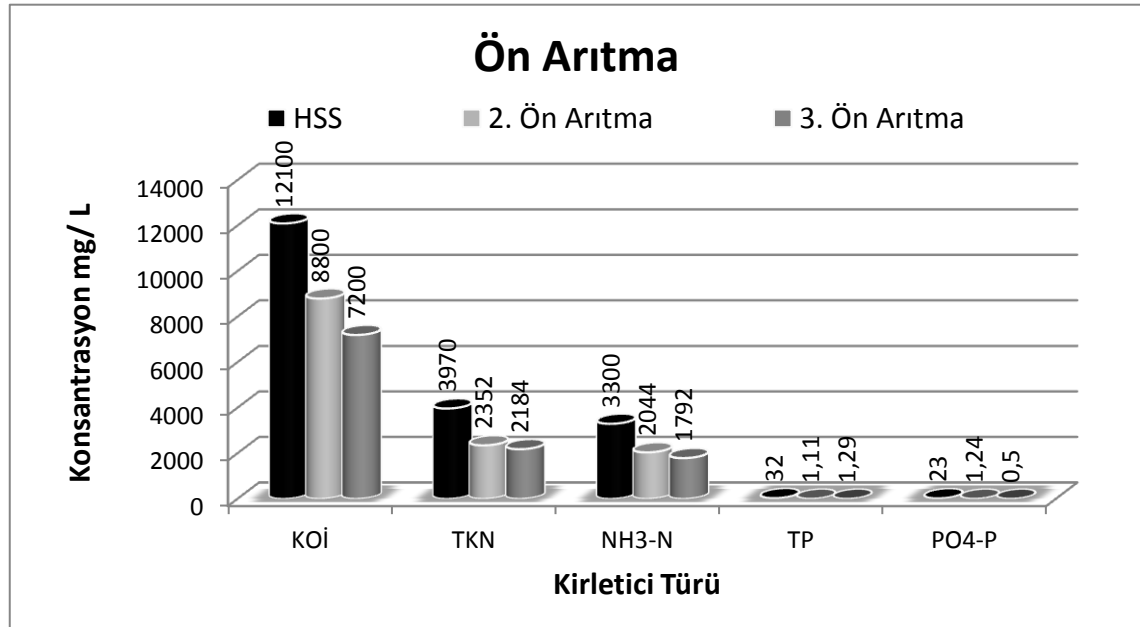
Kalsiyum sertliğe neden olan ve sıcaklık artışı ile çözünürlüğü düşen iyonik bir bileşendir. Membran yüzeyler üzerinde tıkanıklığa sebep olması sebebiyle iyon değiştirme işlemi uygulanmıştır. 3 kademeli seri iyon değiştirme sonrasında % 70-80 aralığında sertlik giderimi sağlanmıştır. Ancak suda halen 30-50 mg/ L seviyelerinde kalsiyum bulunmaktadır.

Magnezyum da kalsiyum gibi sertliğe neden olan ve membran yüzeyinde biriken bir bileşendir. Uygulanan iyon değiştiriciler sayesinde magnezyum % 90 civarında giderilmiştir. İlave eklenen iyon değiştiriciler ile bu oran daha da artmıştır.

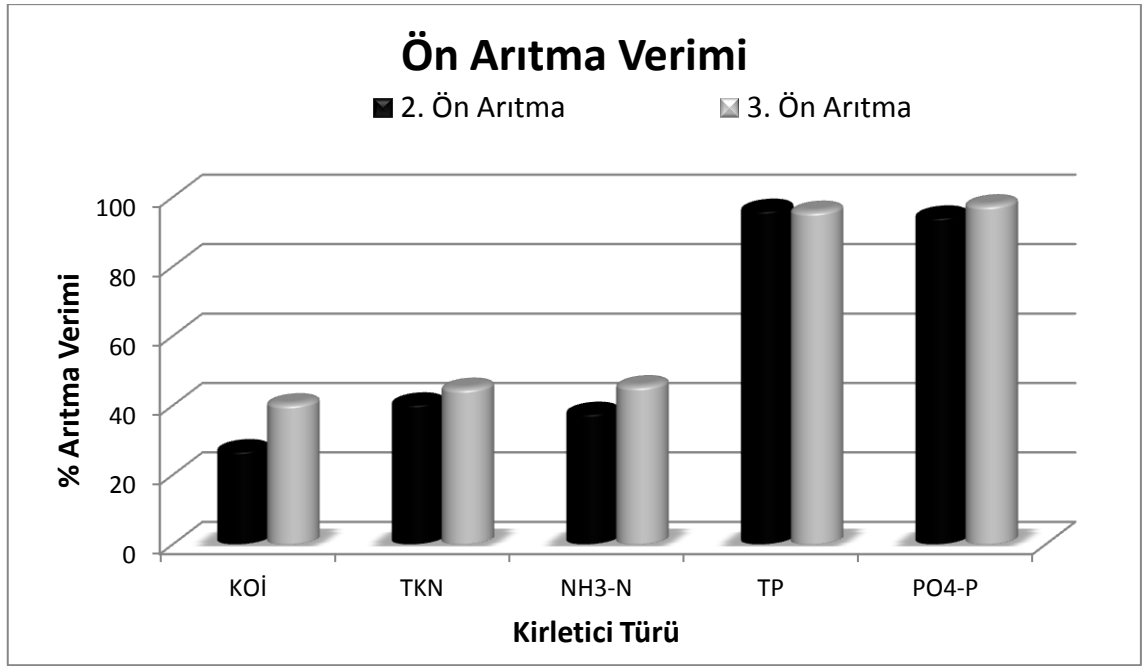
Sızıntı sularında yüksek oranlarda bulunan bir başka katyonik tür ise potasyumdur. 1600 – 1700 mg/ L seviyelerinde potasyum içeren sızıntı suyu ile işletilen EDBM prosesinde tıkanma nedeni olmasa da oluşacak yan ürün safsızlığı açısından problem teşkil edecektir. Bu sebeple MF ile uygulanan ön arıtma prosesinde % 96, UF ile gerçekleştirilen ön arıtma prosesinde % 93 potasyum giderimi sağlanmıştır.



Şekil 7.4 Ham sızıntı suyu ve 3 numaralı ön arıtma prosesine ait kasyon değişimleri



Şekil 7.5 HSS, 2 ve 3 numaralı ön arıtma sonuçları



Şekil 7.6 2 ve 3 numaralı ön arıtma verimleri

Yapılan çalışmalarla hem kısmi olarak giderim verimlerinin daha yüksek olması hem de sodyum içeriğindeki bariz artıştan dolayı mikrofiltasyon içeren ön arıtma çalışması daha uygun bir yöntem olarak görülse de UF ile yapılan çalışmaların laboratuvar ortamında daha uygulanabilir olması nedeniyle ön arıtma proses alternatiflerinden UF içeren proses seçilmiştir. UF' ye göre MF' nin daha verimli oluşunun en temel sebebi olarak ise, MF çıkışının iyon değiştirici reçinelerden geçişinin daha yavaş olması ve reaksiyon süresinin artması nedeniyle daha etkin bir arıtım sağladığı düşünülmektedir. Ancak bu açıdan bakıldığında MF çıkışının iyon değiştirici reçineleri daha çabuk tıkanacağı söylenebilir. Bu nedenle, iyon değiştirici reçineler üzerinde daha az tıkanmaya sebep olacak, hem laboratuvar ortamında uygulanabilirliği daha olağan hem de verim açısından MF çıkışına çok yakın olan UF prosesi ön arıtma yöntemi olarak seçilmiştir. Bu amaçla yeni seçilen optimum ön arıtım yöntemi HSS + KF + UF + ID1 + ID2 + ID3 + ID4+ ID5 olarak belirlenmiştir. Buradaki ID4 ve ID5' in nedeni de özellikle kalsiyum ve magnezyumun çıkış seviyeleri bazı çalışmalarda 30-50 mg/ L aralığında kalmıştır. Bu değerlerin tıkanma olmaması için daha da düşürülmesi amacıyla böyle bir uygulamaya gidilmiştir.

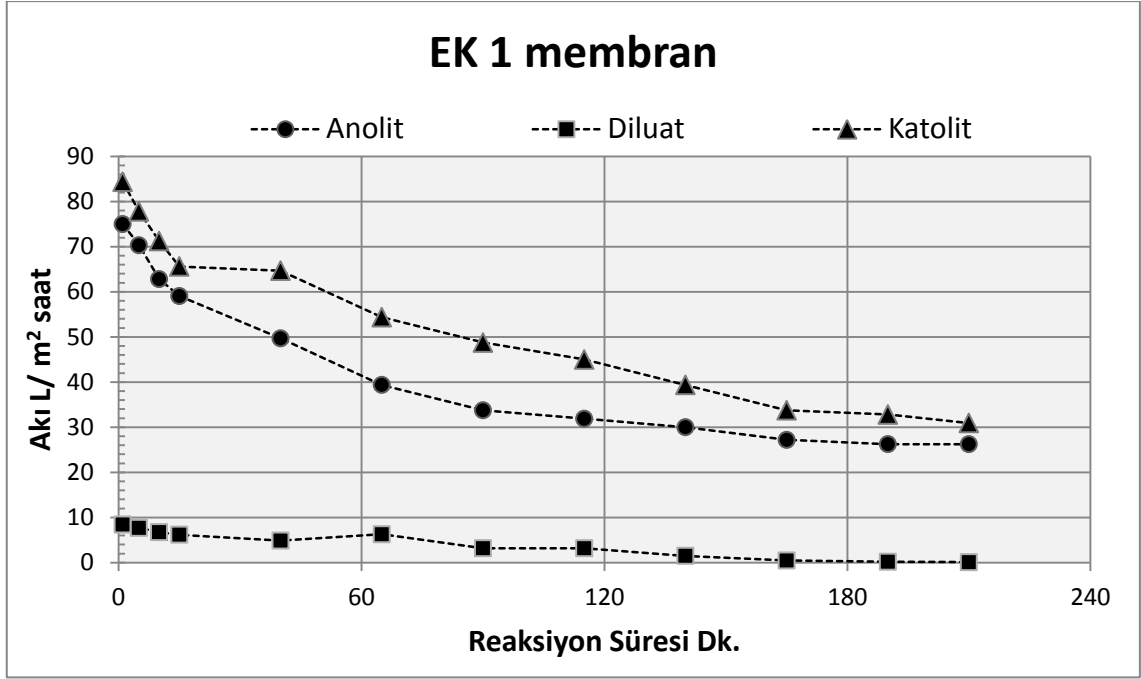
Daha önce yapılmış olan çalışmalarda 3 kademeli iyon değiştirme prosesi uygulanarak tıkanmaya sebep olan katyonik türlerin giderimi sağlanmış yalnız istenilen mertebeye

ulaşılamamıştır. 3 kademeli iyon değıştirme prosesine ilave iki kademe daha yapılmış olup özellikle kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların değerlerinin daha da düşürölmesi sağlanmıştır. Bu sayede elektrodializ membranlarının daha uzun süre tıkanmadan çalışabilmesi amaçlanmış ve ilk çalışmalarda elde edilen bulgulara göre daha başarılı olunmuştur. Sonuçta optimum ön arıtma yöntemi: ultrafiltrasyon ve 5 kademe seri bağı iyon değıştirme prosesi olarak seçilmiştir.

7.2 Ön Arıtılmış Sızıntı Suyunun Elektrodializ Bipolar Membran Proses ile Arıtımı

7.2.1 EK ile Ön Arıtılmış Sızıntı Suyunun EDBM' ye Beslenmesi

EK ile ön arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyu 1 membran (2 KSM, 1 ASM ve 1 BM), 25 V' luk işletme koşullarında EDBM sistemine beslenmiştir. Başlangıç akı değeri diluat, katolit ve anolit için sırasıyla akılar; 8,43 – 84 – 75 L/ m² saat olarak kaydedilmiştir. Ancak anolit, katolit ve diluat hatlarından elde edilen akı zamanla azalmıştır ve sistem 6 saat veya çıkış iletkenliğı 2 mS/ cm olarak belirlenen çıkış koşullarında işlilememiştir. 210 dakikalık işletme sonunda diluat, katolit ve anolit için sırasıyla akılar; 0,09 – 30 – 26 L/ m² saat olarak kaydedilmiştir. Diluat akısı "0" değeriine yaklaşmıştır. Bu nedenle çalışma durdurulmuştur. EDBM ünitesi sökölerek iyon seçici membranların ve spacerların yüzeyleri incelenmiştir. İnceleme sonunda membran ve spacer yüzeylerinde tıkanmaların olduğı saptanmıştır. Özellikle anyon ve katyon seçici membranların birbirlerine bakan yüzeylerinde yoğun miktarda kirletici bulunduğı ve bu kirleticilerin tıkanmaya neden olduğı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise Şekil 6.10' da göröldüğü gibi anyon ve katyon seçici membranlar arasından EDBM sisteme beslenen atıksuyun geçmesidir. EDBM sistemde diğeri bölümlerden anolit ve katolit sıvıların geçişi başlangıçta tıkanıklığa sebep olmamakla beraber reaksiyon süresi boyunca giderek membran yüzeylerde gözle görölebilecek kirlenmeye ve tıkanmaya yol açmaktadır. Yalnız her ne kadar anyon ve katyon seçici membranların sırasıyla anolit ve katolit sıvıların geçtiğı yüzeylerde yoğun bir kirlilik gözlenmiyor olsa da 1 saatlik süre sonunda akı değeriinde önemli bir düşüş saptanmıştır.



Şekil 7.7 EK ile ön arıtılmış sızıntı suyu için 1 membran ile işletilen EDBM sistem akı-zaman grafiği

Buna sebep olan durum, anolit ve katolit sıvılarında katı partikül benzeri kirleticilerin değil iyonik ya da bileşik haldeki kirleticilerin bulunması olarak açıklanabilir. Bu iyonik ve bileşik haldeki kirleticilerin membran gözeneklerinde adsorbe olması zamanla yüzeylerde birikim sonucu membranların tıkanmasına neden olmaktadır. Bu açıdan bakıldığında EDBM sistemde iki tür tıkanma gözlenmektedir. İlki membran yüzey kirlenmesi olup atıksuyun geçtiği membran yüzeylerinde etkili olmakta ve çok kısa sürede ani tıkanmalara neden olmaktadır. İkincisi anolit ve katolit sıvıların geçtiği membran yüzeylerinde ise gözeneklerde birikim sonucu kirlilik oluşmakta ve daha uzun sürelerde tıkanma gerçekleşmektedir. Nitekim Şekil 7.7’ de bu gözlemler grafiğe dökülmüştür. Bu sonuçlar ışığında elektrokoagülasyon ön arıtma prosesi değiştirilmiştir.

7.2.2 UF + ID 5 ile Ön Arıtılmış Sızıntı Suyunun EDBM’ ye Beslenmesi

UF + ID 5 ile ön arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyu 1 membran (2 KSM, 1 ASM ve 1 BM) – 25 V ve 4 membran (5 KSM, 4 ASM ve 4 BM) – 25 V olarak belirlenen 2 farklı işletme koşulunda EDBM sisteme beslenmiştir. Bu iki işletme koşuluna uygun olarak çalıştırılan EDBM sistemde belirli aralıklarla çıkış atıksu debisinde ölçümler yapılmıştır. Debi ölçüm

sonuçlarına bakılarak her iki işletme koşulu için Şekil 7.8 ve 7.9' daki akı – zaman grafikleri elde edilmiştir. Her iki işletme koşulunda işletme süresince akının zamanla azaldığı görülmektedir. Ancak başlangıç akı değeri 4 membran takımı ile işletilen EDBM sistemde, 1 membran takımına oranla daha yüksektir. Bunun nedeni 4 membran takımı kullanılan işletmede atıksu, anolit ve katolit sıvılarının geçtiği bölmelerin 1 membran takımına göre daha fazla olmasıdır. Şekil 6.10' da görüldüğü gibi atıksu, anolit ve katolit sıvıları birden fazla noktadan geçerek çıkış borusuna ulaşmaktadır.

1 membran takımı ile işletilen proses 240 dakika çalıştırılmıştır. Çünkü bu süre sonunda 2 mS/ cm olarak belirlenen çıkış iletkenliği hedefine ulaşılmıştır. Bu sebeple proses 6 saat boyunca devam ettirilmemiştir.

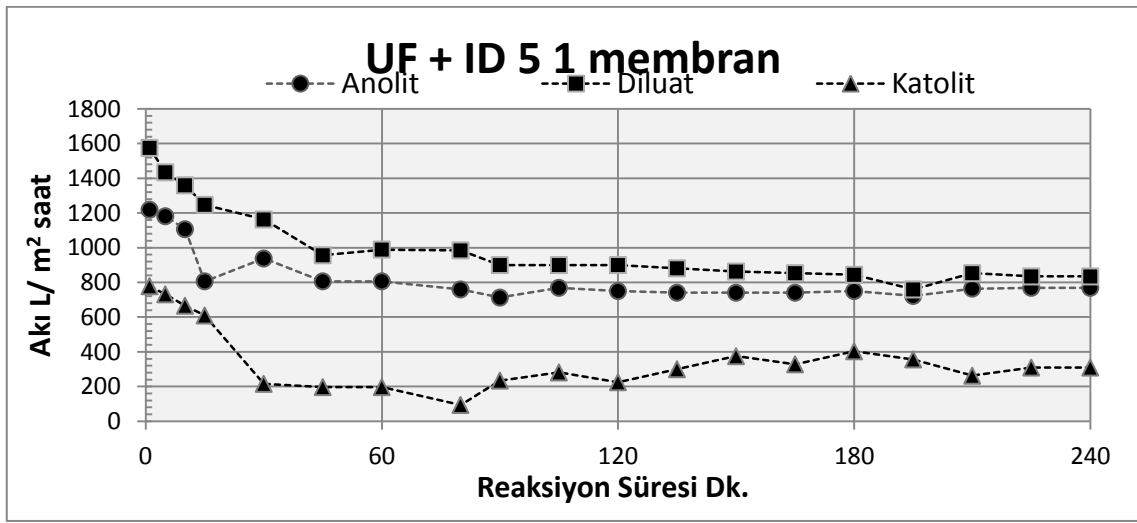
EK ile ön arıtılmış sızıntı suyunun 1 membran takımı ile işletildiği proses başlangıç debisi 8,43 L/ m²saat iken, UF + ID 5 ile ön arıtılmış sızıntı suyunun 1 membran takımı ile işletildiği proses başlangıç debisi 1575 L/ m²saat' tir. Bu iki işletme koşulu arasındaki başlangıç akı değerleri arasındaki farkın elektrokoagülasyon prosesi çökeltme prensibine göre giderilemeyen askıda partiküllerden kaynaklandığını söyleyebiliriz. EK prosesi ile giderilemeyen askıda partiküller sebebiyle anyon ve katyon seçici membranların atıksuyun geçtiği yüzeylerinde kısa sürede meydana gelen kirlenme ve buna bağlı tıkanma sonucunda başlangıç olarak zaten düşük olan akı zamanla "0" değerine yaklaşmıştır.

UF + ID 5 ile ön arıtılmış sızıntı suyunun 1 membran takımı ile işletildiği proseste sırasıyla diluat, katolit ve anolit akı değişimleri 1575 – 840, 778 – 309, 1218 – 834 L/ m²saat aralığında değişirken, 4 membran takımlı proseste sırasıyla diluat, katolit ve anolit akıları 1780 – 640, 1884 – 637, 2250 – 1481 L/ m²saat aralığında değişmiştir. Başlangıç akı değeri 4 membran proseste daha yüksek olmasına rağmen, en fazla 6 saat olarak belirlenen işletme süresinde yaklaşık 6 mS/ cm diluat iletkenliği elde edilmiştir. 360. dakikadaki akı değeri 640 L/ m²saat' e kadar düşmüştür. 1 membran proseste çıkış iletkenliği 240 dakikada 2 mS/ cm'ye ulaşması nedeniyle sonlandırılmıştır ve akı değeri 840 L/ m²saat' te kalmıştır.

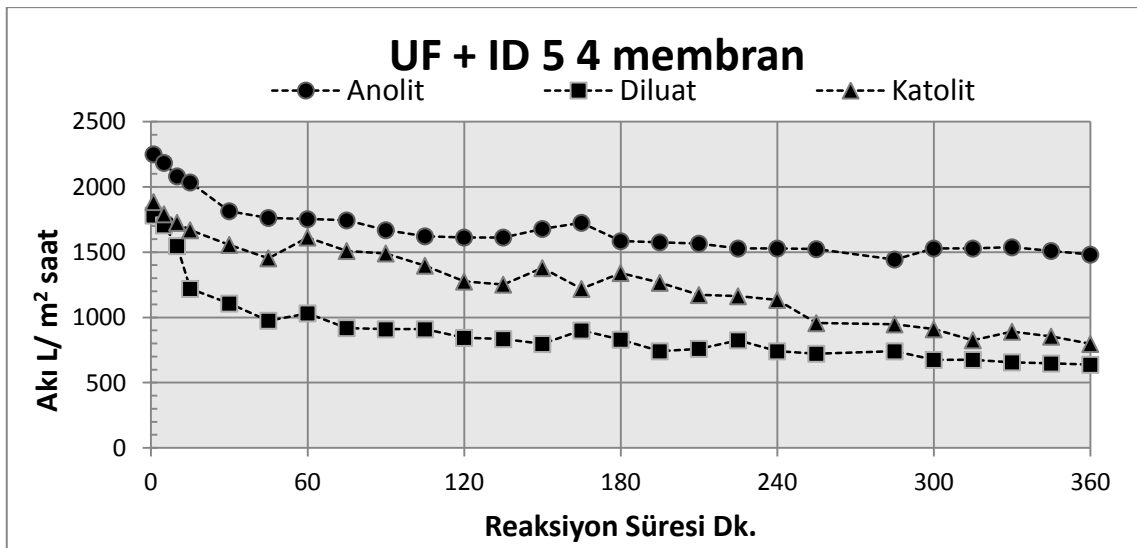
3 farklı proses için akı – zaman grafiklerinden hesapla reaksiyon süresi sonunda akı

düşüş yüzdeleri Şekil 7.10' da verilmiştir. Diluat, katolit ve anolit olmak üzere 3 farklı akım için akı düşüş yüzdeleri en düşük UF + ID 5 – 1 membranda elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek diluat akı düşüşü % 99 ile EK – 1 membranda ve en düşük % 46 ile UF + ID 5 – 1 membranda görülmüştür. Her 3 proses için katolit akı düşüşleri % 60 – 66 arasında değişmiştir. Anolit akı düşüşleri de diluat ile paralellik göstererek en yüksek % 65 ile EK – 1 membran ve en düşük % 31 ile UF + ID 5 – 1 membran prosesinde gerçekleşmiştir.

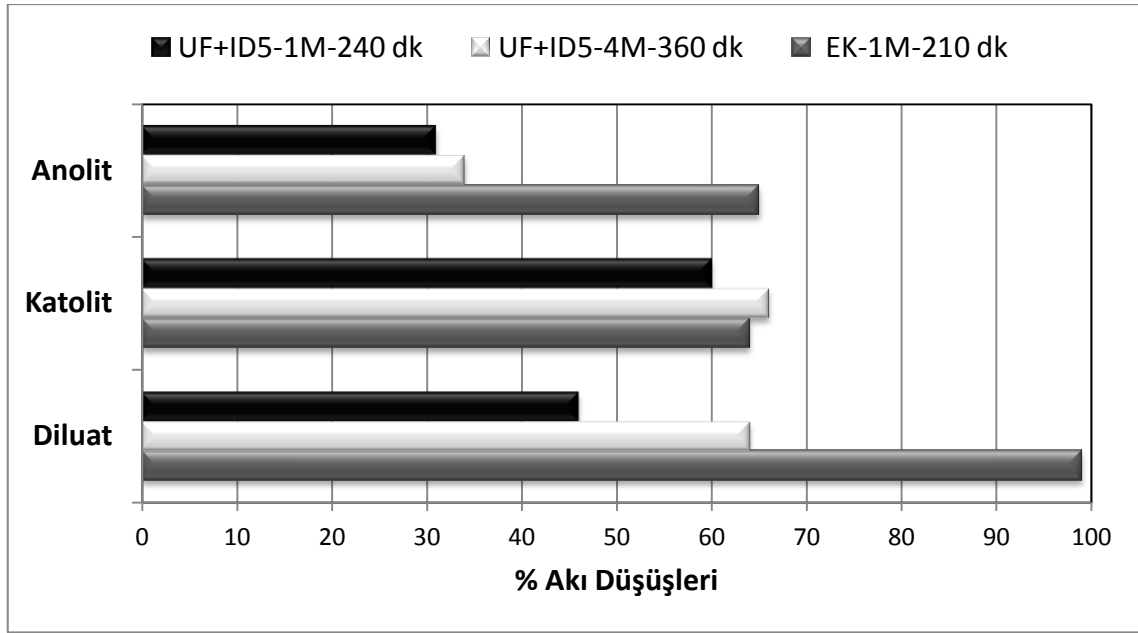
Elde edilen iletkenlik ve akı değerlerine bakılarak optimum EDBM prosesinin, UF + ID 5 ile ön artırılmış 1 membran 25 V prosesi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.8 UF + ID 5 ile ön artırılmış sızıntı suyu için 1 membran takımı ile işletilen EDBM sistem akı – zaman grafiği



Şekil 7.9 UF + ID 5 ile ön artırılmış sızıntı suyu için 4 membran takımı ile işletilen EDBM sistem akı – zaman grafiği



Şekil 7.10 Ön arıtma prosesleri ve membran sayılarına bağlı akı düşüşleri

7.3 Elektrodializ Bipolar Membran Proses Arıtma Sonuçları

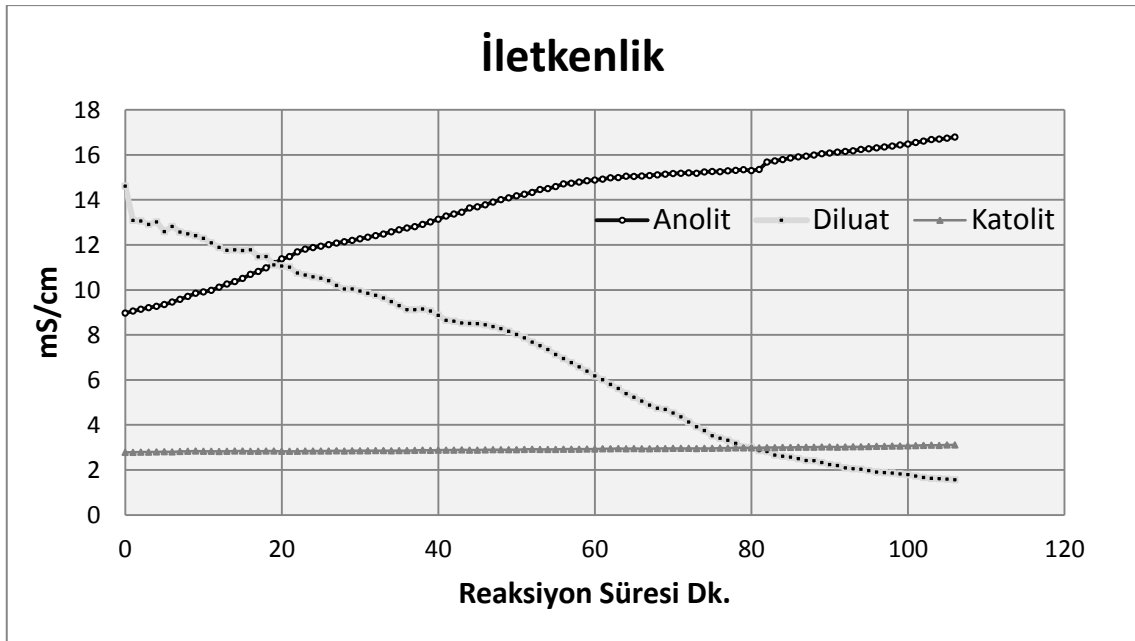
UF + ID 5 ön arıtma prosesi ile arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyu için Çizelge 7.2' de verilen 16 setlik optimizasyon çalışması yapılmıştır. Çalışma süresince diluat, anolit ve katolit çözeltilerinde online olarak pH, iletkenlik, sıcaklık ve akım ölçümleri yapılmıştır. Her bir çalışma için ölçüm sonuçları grafikler halinde proje raporunda yer almaktadır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda EDBM proses için verimi gösteren iletkenlik değerine bakılarak en optimum prosesin 1 membran – 25 V olduğu çıkarımı yapılmıştır.

4. çalışmada EDBM prosese 1 membran takımı (2 KSM, 1 ASM ve 1 BM) ve 25 voltluk elektriksel gerilim uygulanmıştır. Proses bu işletme koşulları ile 95. dakikada sızıntı suyu çıkış iletkenliği 2 mS/ cm' ye düşmüştür. 1 membran takımı ile çalıştırılan 1, 2 ve 3 numaralı çalışmalar arasında 360 dakikada elde edilemeyen iletkenlik değeri 4. çalışmada 95. dakikada elde edilebilmiş olması akım değeri artışının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. İletkenlik gideriminin yanısıra pH değerinde ufak çaplı değişimler olmuştur. Başlangıç koşullarında atıksuyun +4 °C' de olması nedeniyle sıcaklıklar düşüktür. Reaksiyon boyunca sıcaklık artışı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı iletkenlik giderimine hız kazandırmıştır. Anolit ve katolit değerleri 95 dakikada artış göstermiştir. 4. çalışmada akım, diğer çalışmalara oranla fazlaca düşmüştür. Bunun

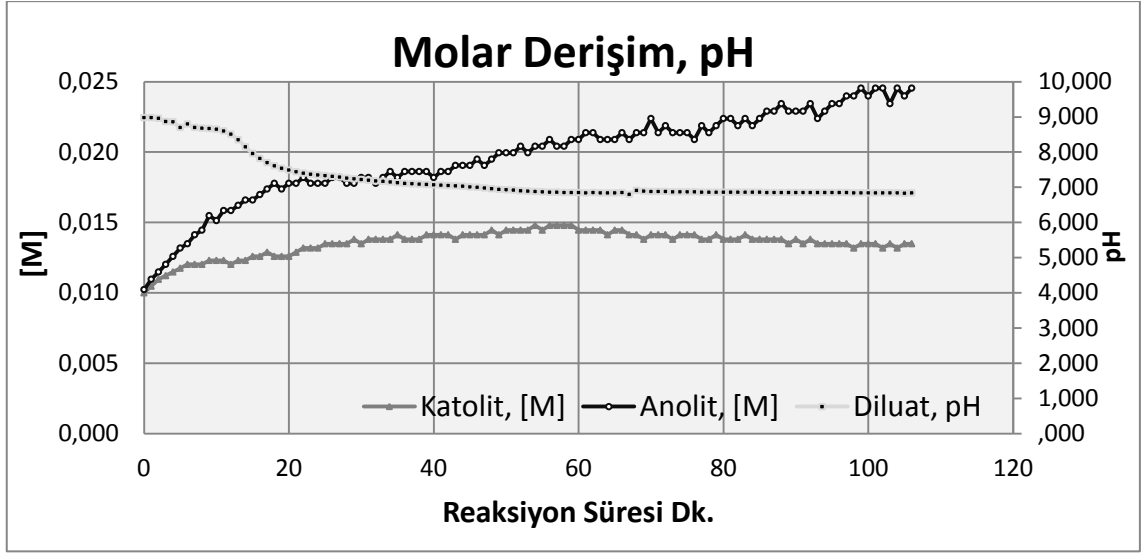
nedeni ise 1 membran takımının diğer membran takımlarına oranla daha hızlı tıkanmasıdır. Tıkanma sonucu ilave direnç oluşumu ile akım düşüşü fazladır.

Çizelge 7.2 Orta yaşlı sızıntı suyu için yapılan optimizasyon çalışmalarına ait çalışma seti

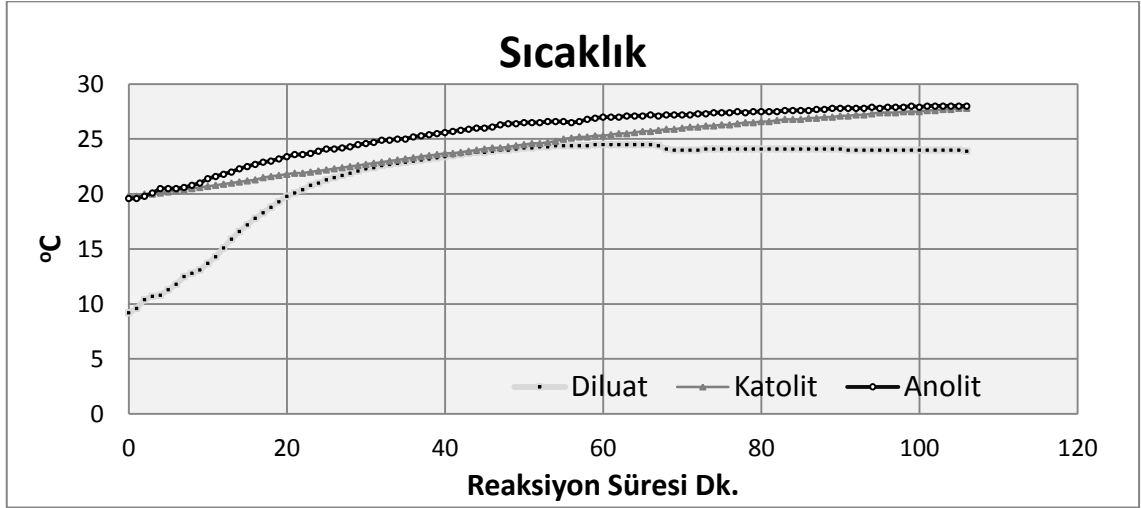
Çalışma No	Atıksu Türü	Elektriksel Gerilim (V)	Membran Takım Sayısı
1	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	10	1
2	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	15	1
3	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	20	1
4	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	25	1
5	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	10	2
6	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	15	2
7	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	20	2
8	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	25	2
9	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	10	3
10	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	15	3
11	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	20	3
12	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	25	3
13	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	10	4
14	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	15	4
15	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	20	4
16	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	25	4



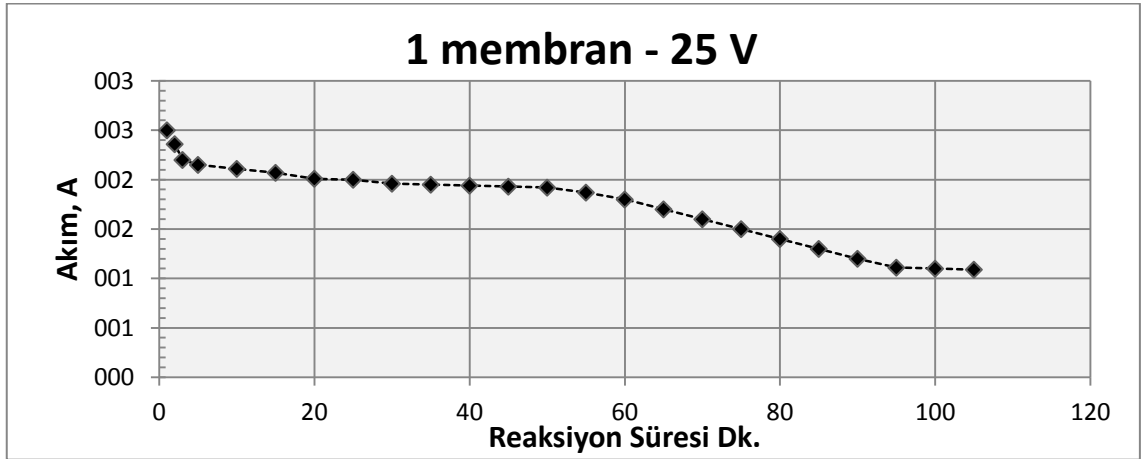
Şekil 7.11 EDBM ile 4. çalışma iletkenlik sonuçları



Şekil 7.12 EDBM ile 4. çalışma pH sonuçları



Şekil 7.13 EDBM ile 4. çalışma sonuçları

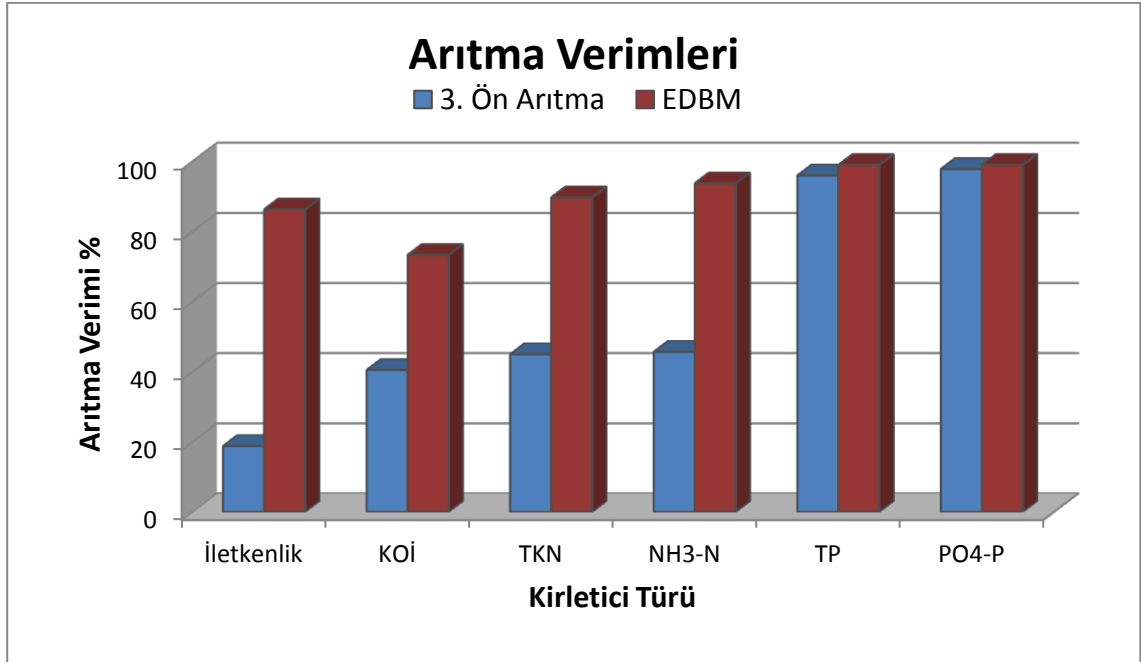


Şekil 7.14 En optimum EDBM prosesi (1 membran – 25 V) akım değişimi

Ön arıtma prosesi (UF + ID 5) ile yaklaşık % 19 iletkenlik, % 40 KOİ, % 45 azot bileşenleri ve % 96 fosfor bileşenleri giderilmiştir. Akabinde, EDBM prosesi ile 4. çalışmada yaklaşık olarak % 86 iletkenlik, % 73 KOİ, % 90 TKN, % 94 NH₃-N ve % 99 fosfor bileşenleri giderimi sağlanmıştır.

Çizelge 7.3 Arıtma Sonuçları

Parametre	HSS	UF + ID 5	EDBM (4. Çalışma)
İletkenlik (mS/ cm)	18	14,61	2
KOİ (mg/ lt)	12100	7200	1920
TKN (mg/ lt)	3970	2180	225
NH ₃ -N (mg/ lt)	3300	1790	110
TP (mg/ lt)	32	1,29	< 0,5
PO ₄ -P (mg/ lt)	23	< 0,5	< 0,5

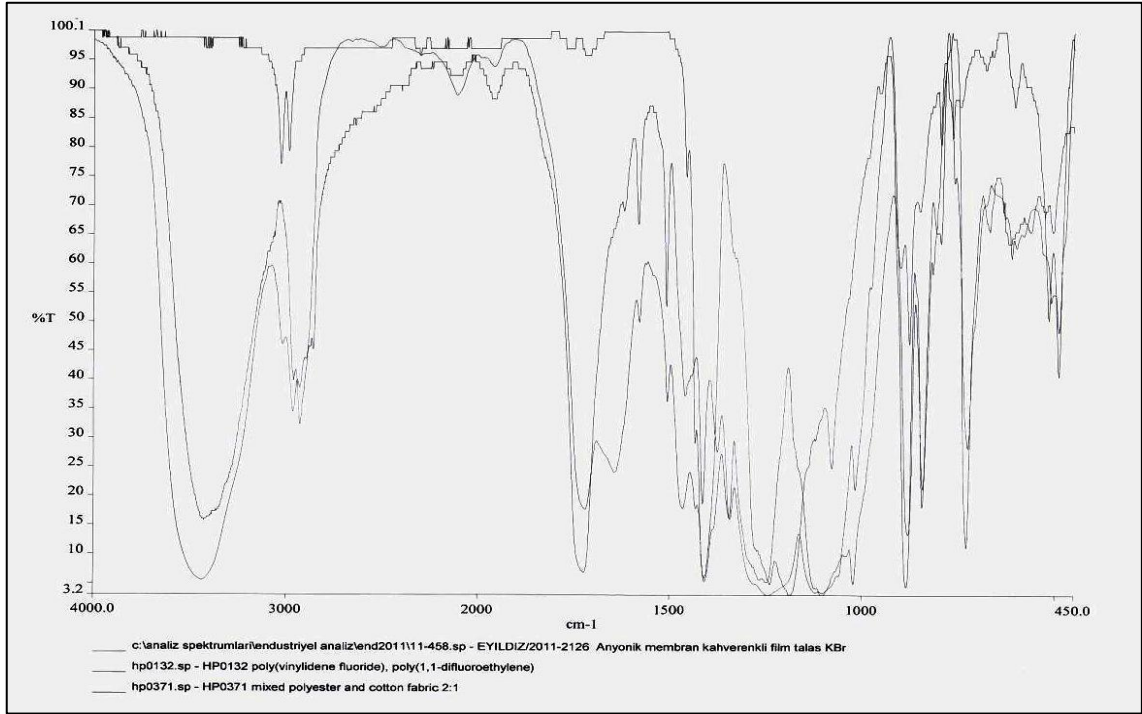


Şekil 7.15 UF + ID 5 ve EDBM prosesleri arıtma sonuçları

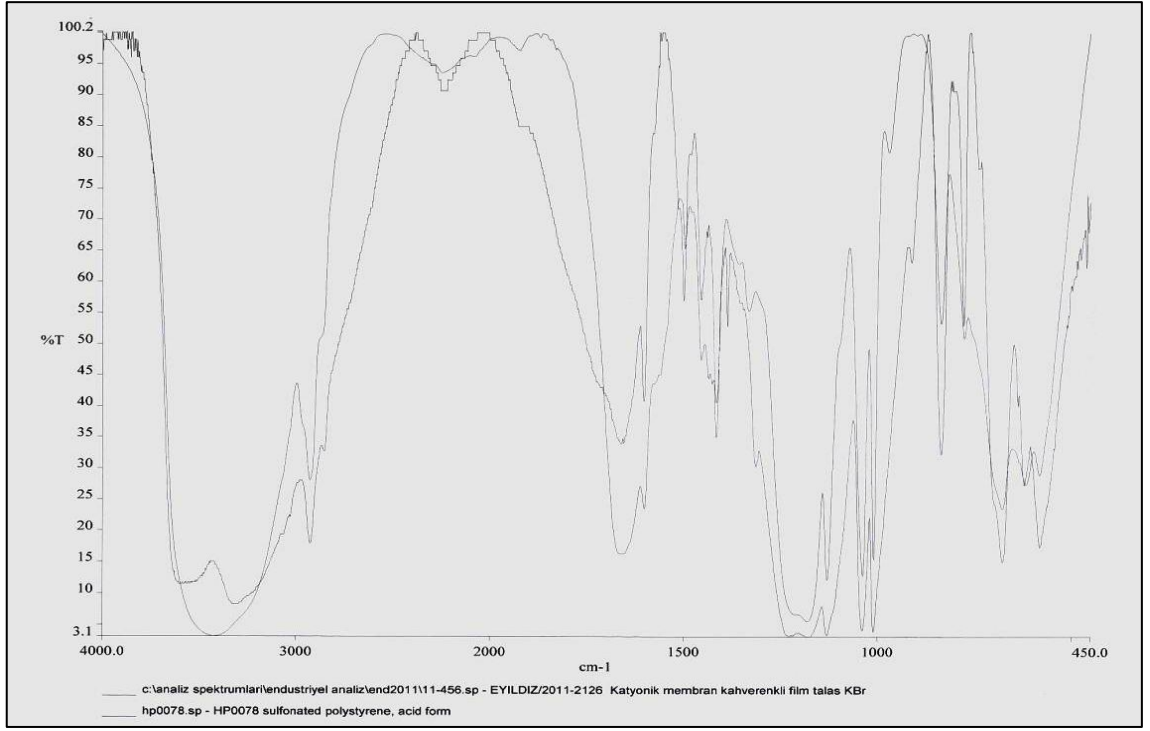
7.4 EDBM Sistem Tıkanma Mekanizması Tanımı

7.4.1 İyon Seçici Membran Özellikleri

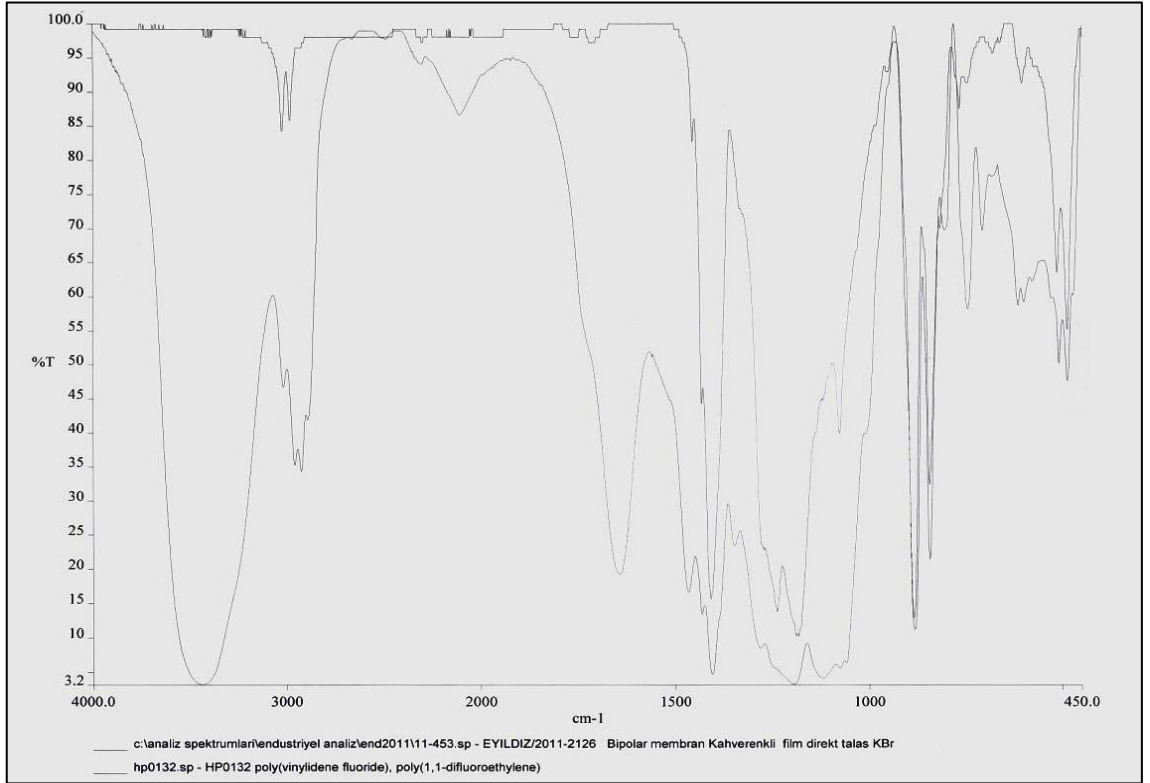
TÜBİTAK MAM – Kimya Enstitüsü’nde FTIR spektrofotometresi ile spektroskopik inceleme sonucu EDBM sistemde kullanılan KSM, ASM ve BM yapıları hakkında veriler elde edilmiştir. Bu verilere göre; KSM, sülfonlanmış polistiren yapısında olduğu; ASM, pamuk elyaf ile polyester esaslı olduğu; BM, iki katmandan (şeffaf ve kahverengi katman) oluşmaktadır ve şeffaf katmanın poliarilen eter, kahverengi katmanın ise poliviniliden florür yapısına benzer olduğu belirtilmiştir.



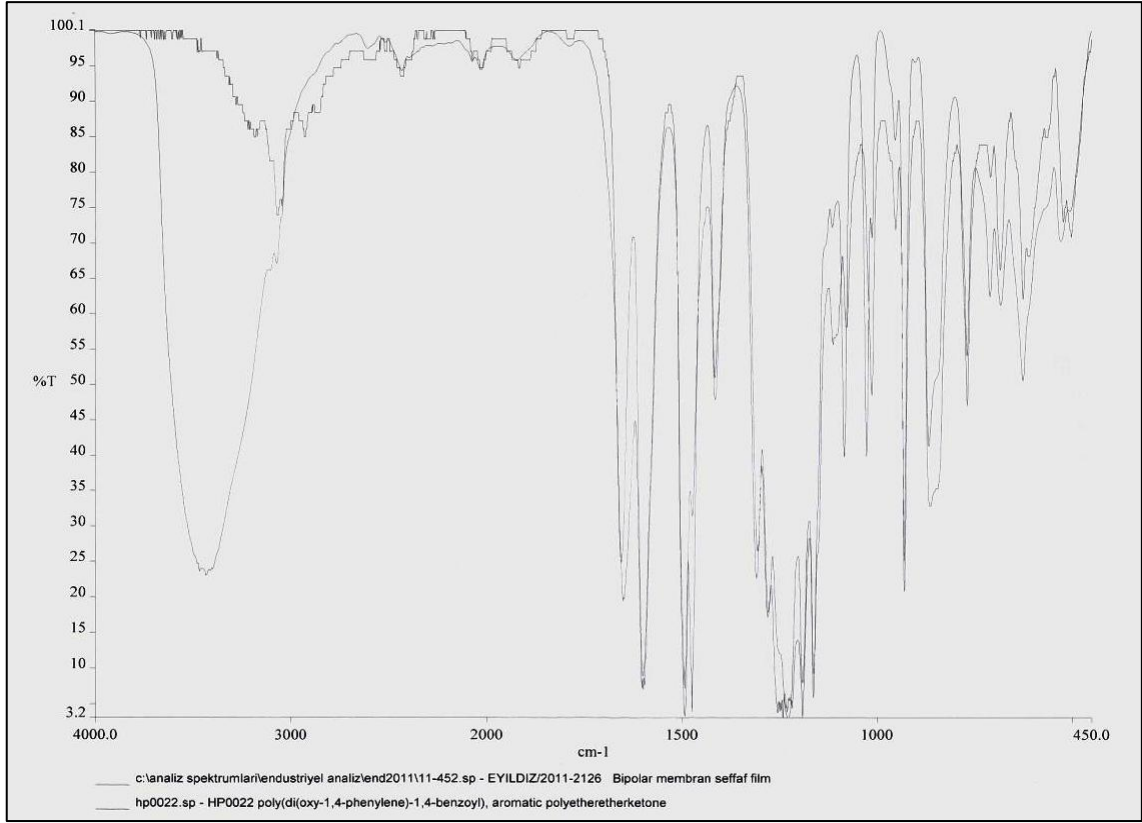
Şekil 7.16 Anyonik membran FTIR analiz sonucu



Şekil 7.17 Katyonic membran FTIR analiz sonucu



Şekil 7.18 Bipolar membran (kahverengi katman) FTIR analiz sonucu



Şekil 7.19 Bipolar membran (şeffaf katman) FTIR analiz sonucu

7.4.2 Membranlar Üzerinde Taramalı Elektron Mikroskobu ve Yarı Kantitatif Element Analizleri

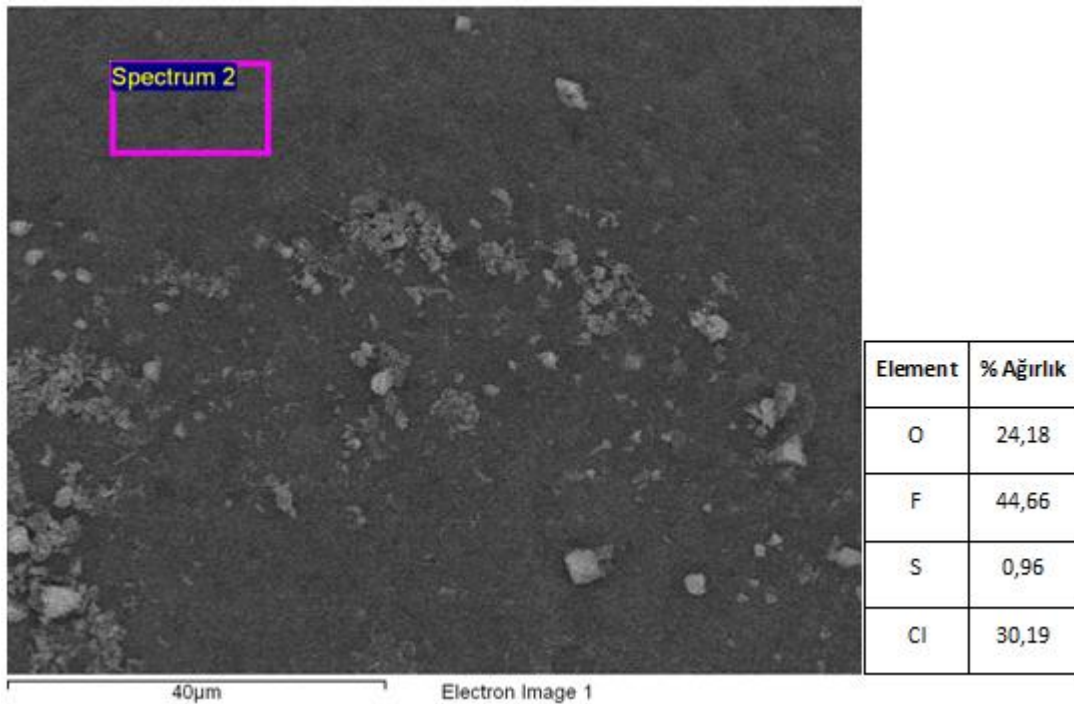
Orta yaşlı sızıntı suyunun UF + ID 5 prosesleri ile ön arıtımı sonrası EDBM prosesle 16 setlik optimizasyon çalışması boyunca kullanılan anyon ve katyon seçici ile bipolar membranlar, TÜBİTAK – MAM ‘da taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif elemental analize tabi tutulmuştur. Membranlar optimizasyon çalışması boyunca değiştirilmemiş, her çalışma sonrası temizlenip bir sonraki çalışmada kullanılmıştır. Bu nedenle optimizasyon çalışmaları sonunda membranlar incelemeye alınmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır.

7.4.2.1 Anyon Seçici Membran SEM ve Elemental Analiz Sonuçları

TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü’nde yaptırılan elektron mikroskobu (SEM) ile inceleme sonucu aşağıda verilmiştir. Bu verilere göre anyon seçici membranlar

üzerinde belirlenen elementlerin bileşik halleri şöyledir: O-SiO₂, F-MgF₂, Al-Al₂O₃, S-FeS₂, Cl-KCl, Mg-MgO, Ca-Wollastonite (CaSiO₃ veya CaO.SiO₂), Cu, Zn'dir.

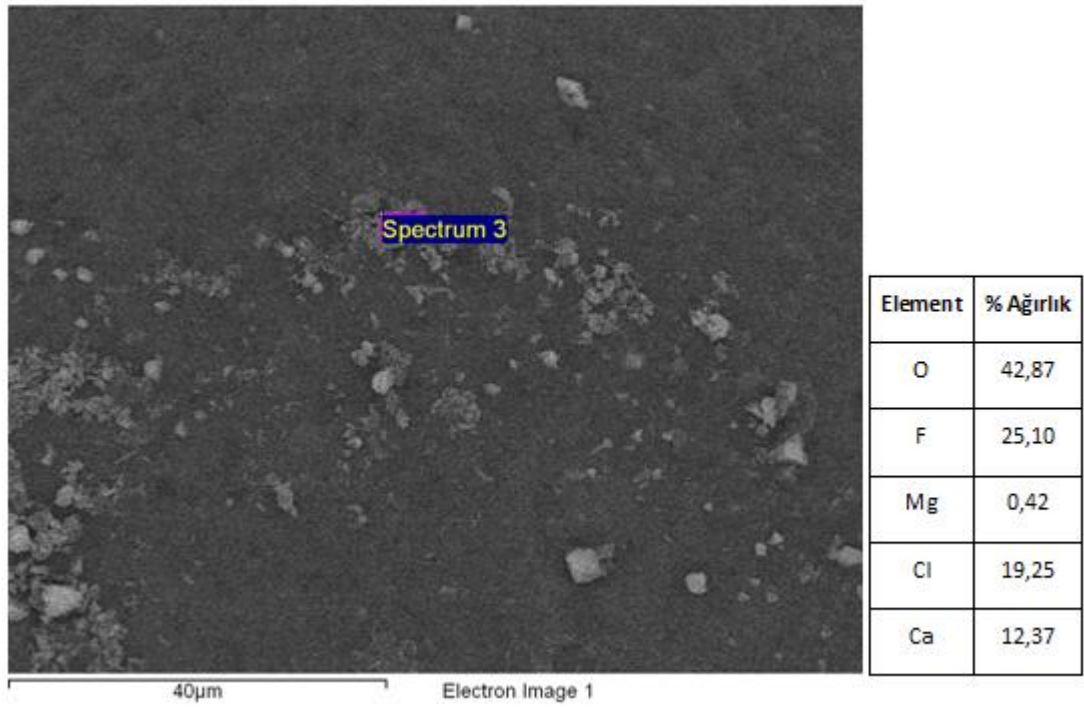
Anyon seçici membran üzerinde elektron mikroskobu ile yapılan inceleme neticesinde, membran üzerinde kirlenmenin kümelenme şeklinde olduğu görülmektedir. Bu sebeple (a) görüntüsünde membran üzerinde seçili bölgenin kirlilik içermediği görülmüş ve bu kısımdaki elemental dağılımın anyon seçici membranın yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Bu çıkarımdan hesapla, (b), (c) ve (d) görüntüleri üzerinde seçili bölgelerin yüzdesel olarak ne kadar kirletici içerdiği bulunmuştur. Hesaplama işleminde (a) görüntüsünde elementlerin yüzdesel ağırlıklarına bakılarak, sızıntı suyu karakterizasyonunda önemsenmeyecek konsantrasyonda bulunan ve yüzdesel ağırlığının tamamının membran yapısından geldiği düşünülen flor elementi referans olarak seçilmiştir.



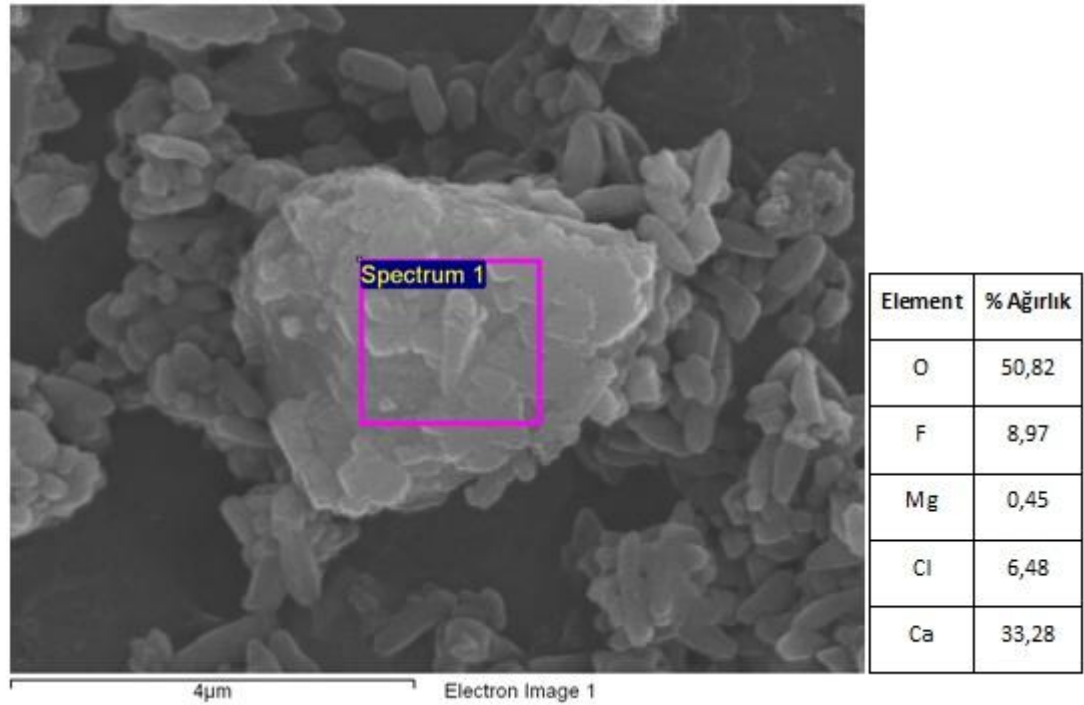
Şekil 7.20 Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (a)

(b), (c) ve (d) görüntülerindeki flor yüzdesel ağırlıkları ayrı ayrı (a) görüntüsü ile eşitlenerek, membran yapısında bulunan elementlerin yüzdesel ağırlıklarından çıkarılarak anyon seçici membran yüzeyinde kirlenmeye neden olan kirleticilerin

ağırlıkça yüzdeleri elde edilmiştir.



Şekil 7.21 Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (b)

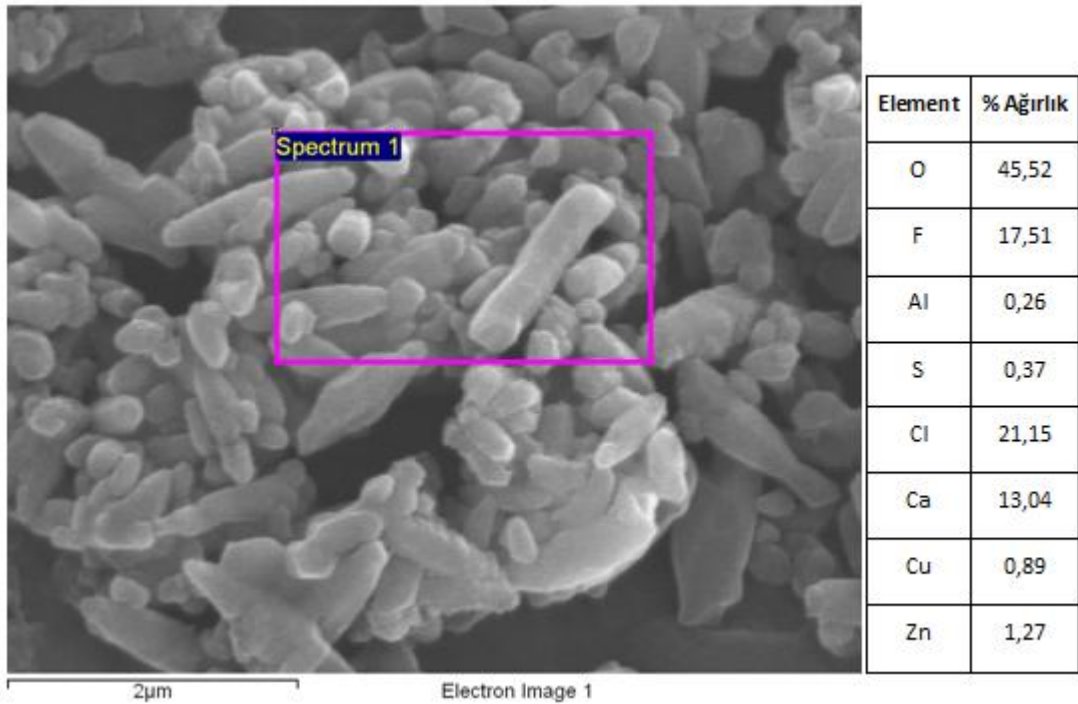


Şekil 7.22 Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (c)

Ayrıca yüzdesel ağırlıkça belirlenen kirleticilerin ortalaması alınarak anyon seçici membranlar üzerinde genel itibariyle kirlenmeye sebep olan elementler tespit edilmiştir.

Çizelge 7.4' teki sonuçlara bakılarak, % 60,52' lik oranla oksijen, % 30,16' lık oranla kalsiyum ve % 6,96' lık oranla klor anyon seçici membran yüzeyinde kirlilik oluşturmaktadır.

Kirliliklerin yapısal olarak görülebildiği (c) ve (d) görüntülerinde, ağırlıkça yüzdesel dağılımla en çok oksijen, kalsiyum ve klor elementi yer almaktadır. (c) görüntüsündeki kristal yapı; % 57,2 oksijen ve % 41,5 kalsiyumdan kaynaklanmaktadır. (c)' deki kristal yapı kenarında bulunan çubuksu yapılar 2 kat büyütülerek (d) görüntüsünde gösterilmiştir. Bu çubuksu yapılar; % 59,26 oksijen, % 21,45 kalsiyum ve % 15,31 klor içermektedir. Kristal yapıdaki kirliliklerin daha çok kalsiyum kaynaklı olduğu literatür bilgileri ile doğrulanmaktadır [9].



Şekil 7.23 Anyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analiz sonuçları (d)

Çizelge 7.4 Anyon seçici membranlar üzerindeki kirleticilerin yüzdesel dağılımı

	(b) Görüntüsü	(c) Görüntüsü	(d) Görüntüsü	Ortalama
Kirletici	% Dağılım	% Dağılım	% Dağılım	% Dağılım
O	65,22	57,2	59,26	60,56
S	1,20	0,24	0	0,72
Cl	5,08	0,5	15,31	6,96
Mg	0,95	0,56	-	0,755
Ca	27,55	41,5	21,45	30,16
Al	-	-	0,43	0,43
Cu	-	-	1,46	-
Zn	-	-	2,09	-

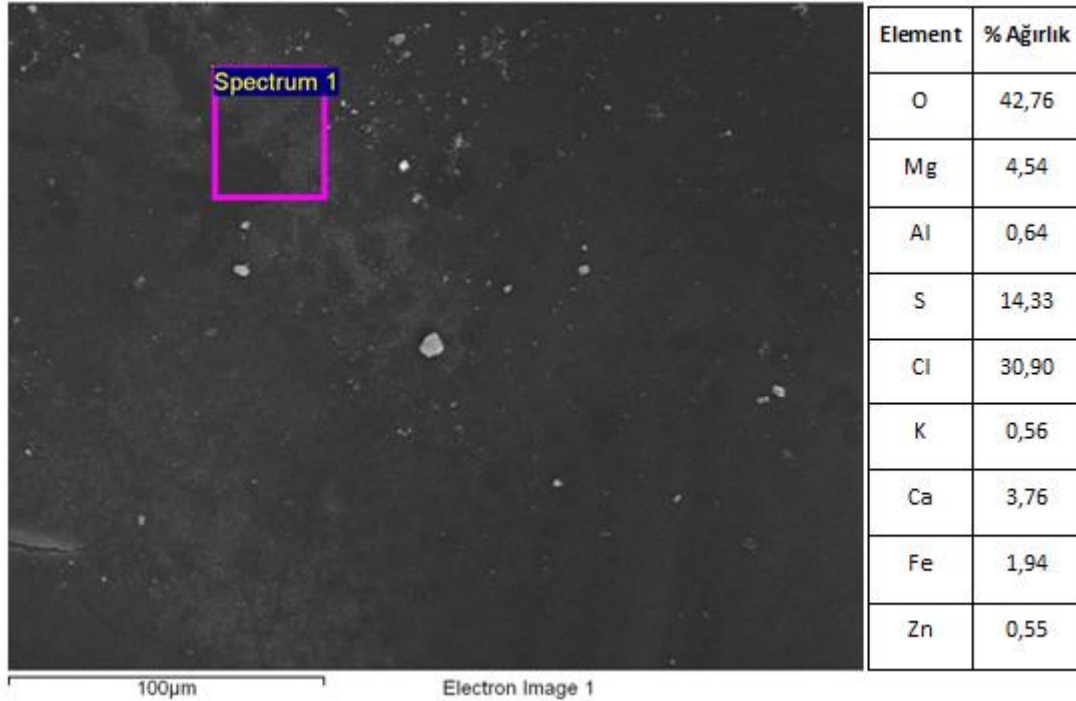
Elektrodiyaliz bipolar membran sistem içinde anyon seçici membran, dizilim ve çalışma prensibine göre (Şekil 6.11) bir yüzünden atıksu, bir yüzünden anolit akımı verilirken, anyonları seçerek geçirmektedir. Bu geçiş boyunca yüzeyinde birikime neden olan elementler, atıksu ve anolit (HCl) akımında bulunan, oksijen, kalsiyum ve klor olmuştur.

7.4.2.2 Katyon Seçici Membran SEM ve Elemental Analiz Sonuçları

Yapılan analizler sonucu elde edilen elemental dağılımlar bileşik halinde şöyledir: O-SiO₂, F-MgF₂, Cl-KCl, Ca- Wollastonite (CaSiO₃ veya CaO.SiO₂), Fe,Mn, Cr, Si-SiO₂, S-FeS₂, Zn, Mg-MgO, Al-Al₂O₃, K-MAD 10, Na-Albite (NaAlSi₃O₈).

Anyon seçici membran analizi sonuçlarından farklı olarak katyon seçici membran sonuçlarında daha fazla çeşitlilikte metaller bulunmaktadır. Özellikle anyon seçici membran sonuçlarında rastlanmayan potasyum, demir ve sodyum gibi metaller katyon seçici membran görüntülerinin elemental dağılımında yer almaktadır. Katyon seçici membran, SEM görüntülerine bakıldığında membran yüzeyindeki kirlenme kümelenme

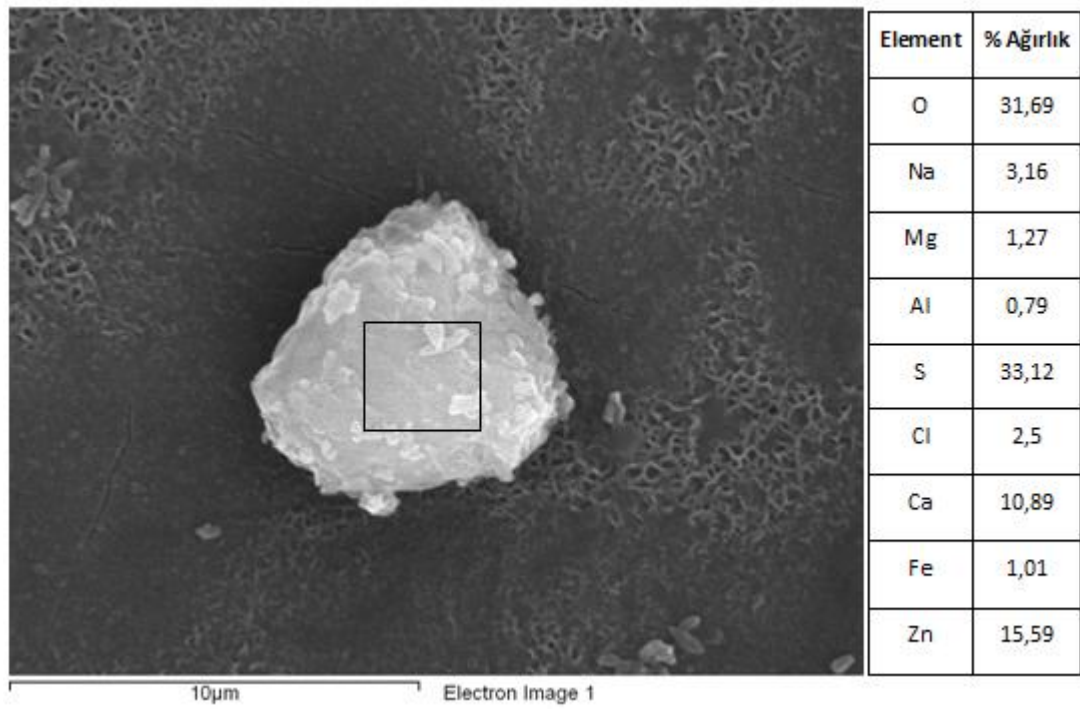
şeklindedir. Anyon seçici membran sonuçlarında yapıldığı gibi aynı hesaplama yöntemi ile katyon seçici membranlar üzerinde birikime neden olan kirleticilerin elemental dağılımları yüzdesel ağırlık olarak belirlenmiştir (Çizelge 7.5).



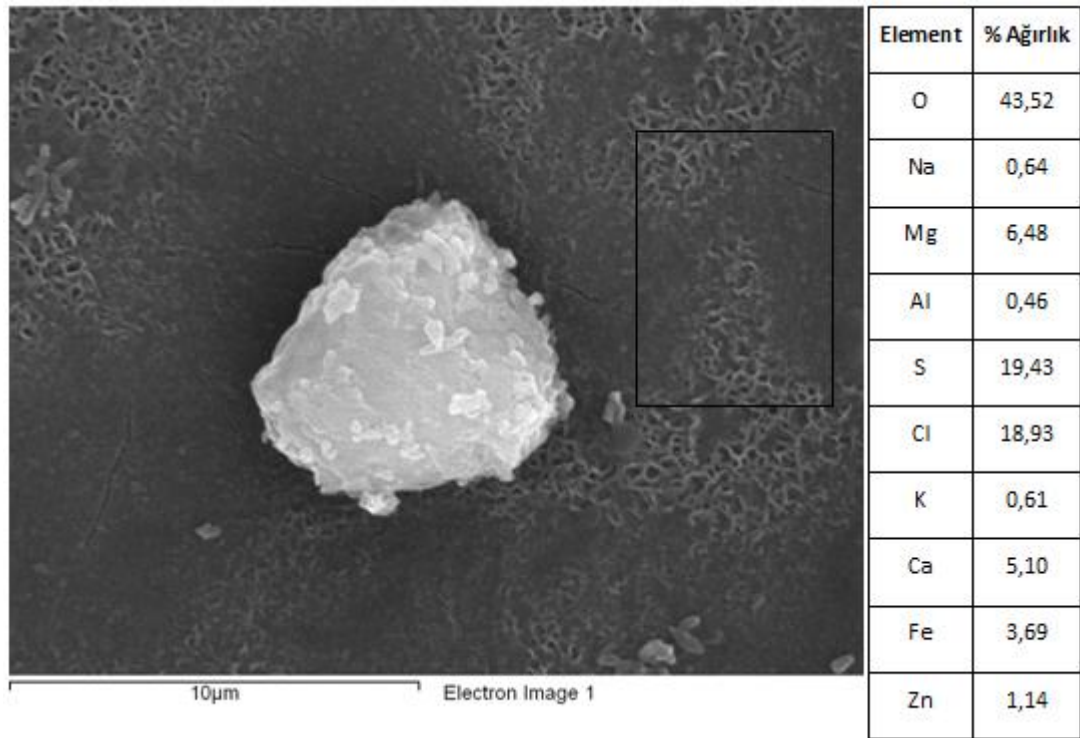
Şekil 7.24 Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (a)

Katyon seçici membran (a) görüntüsünün membran yapısını tanımladığı ve temiz bir bölge olduğu kabul edilmiştir. Katyon seçici membran hesaplamalarında referans element, klor olarak seçilmiştir. (a) görüntüsündeki klor oranı, (b), (c) ve (d) görüntülerindeki elemental dağılımdaki klor oranı ile ayrı ayrı eşitlenerek (b), (c) ve (d) görüntüleri için kirletici parametrelerin belirlenmesini sağlamıştır.

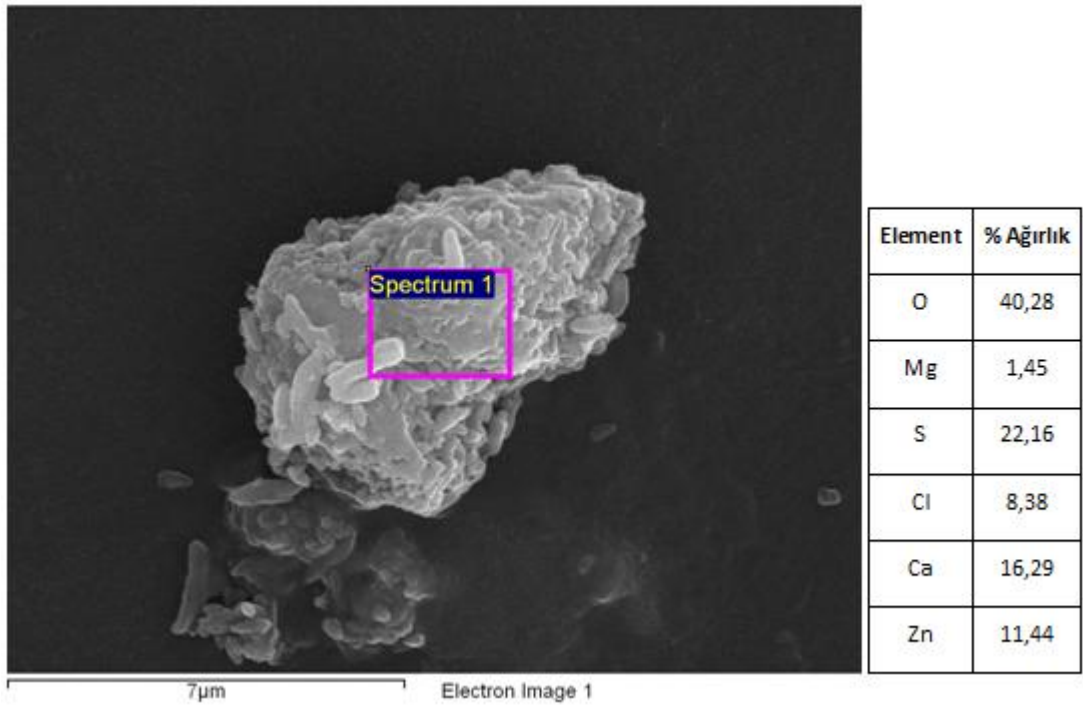
Hesaplamalar sonucunda katyon seçici membran yüzeyinde tıkanmaya sebep olan elementler % 37,94 oksijen, % 28,9 kükürt, % 13,07 kalsiyum ve % 11,36 çinko olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.25 Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (b)



Şekil 7.26 Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (c)



Şekil 7.27 Katyon seçici membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (d)

Çizelge 7.5 Katyon seçici membranlar üzerindeki kirleticilerin yüzdesel dağılımları

	(b) Görüntüsü	(c) Görüntüsü	(d) Görüntüsü	Ortalama
Kirletici	% Dağılım	% Dağılım	% Dağılım	% Dağılım
O	30,68	44,68	38,46	37,94
Mg	0,98	9,55	0,29	3,6
Al	0,8	0,18	0,22	0,4
S	34,73	27,48	24,5	28,9
K	0,05	0,7	0,20	0,32
Ca	11,51	7,22	20,48	13,07
Fe	0,92	6,47	0,71	2,7
Zn	16,89	2,07	15,14	11,36
Na	3,44	1,65	-	2,54

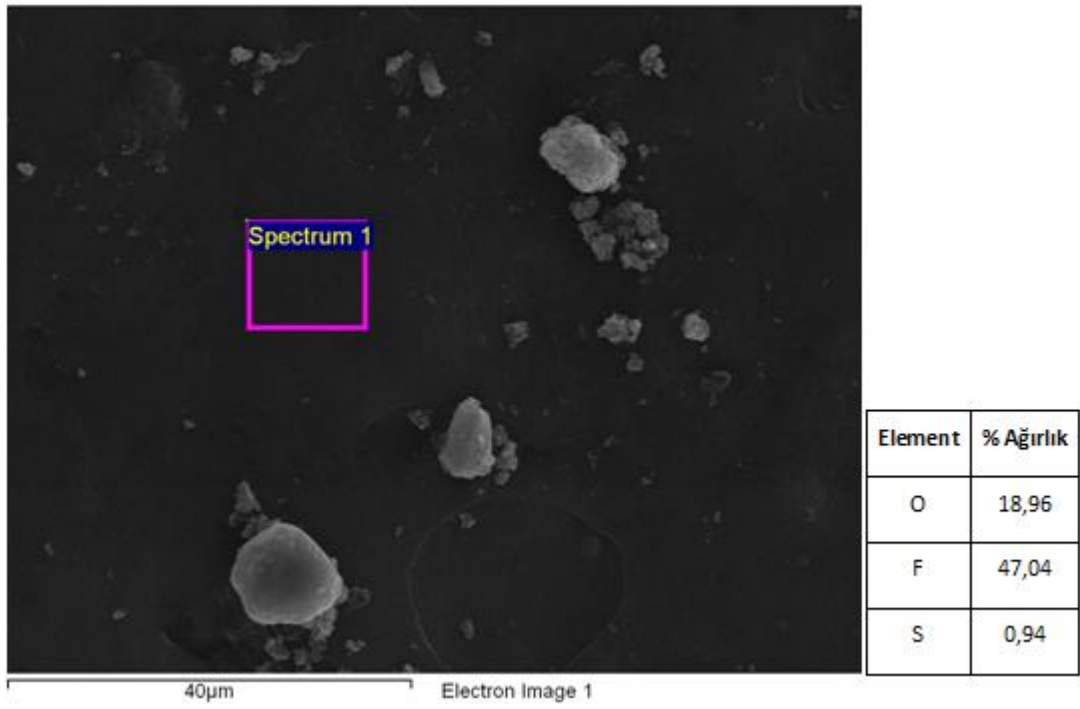
Anyon seçici membranlardan farklı olarak yüksek oranda kükürt elementinin tespit edilme nedeni metallerin kükürtle birleşerek metal sülfürler oluşturmalarıdır. Katyon seçici membranın bir yüzeyinden atıksu, bir yüzeyinden katolit (NaOH) akımı geçmektedir. Dolayısıyla katyon seçici membran yüzeyinde diğer elementlere kıyasla % 2,54 gibi düşük oranda olmasına rağmen sodyum elementi tespit edilmiştir.

Elementlerin ortalama yüzdesel dağılımlarına bakılarak metal sülfürlerin, metallerin ve kalsiyumun katyon seçici membran yüzeyinde birikerek tıkanmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.

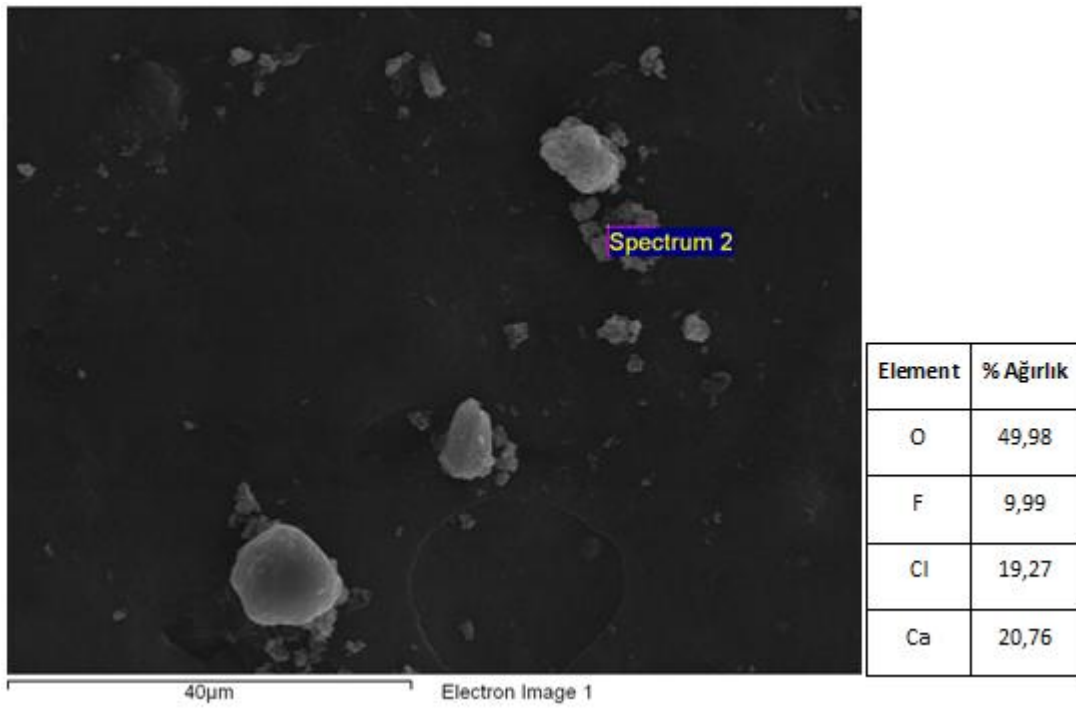
7.4.2.3 Bipolar Membran SEM ve Elemental Analiz Sonuçları

Yapılan analizler sonucu elde edilen elemental dağılımlar bileşik halinde şöyledir: C- CaCO_3 , O- SiO_2 , F- MgF_2 , Cl-KCl, Ca- Wollastonite (CaSiO_3 veya CaO.SiO_2), Ni, Fe, Mn, Cr, Si- SiO_2 , S- FeS_2 .

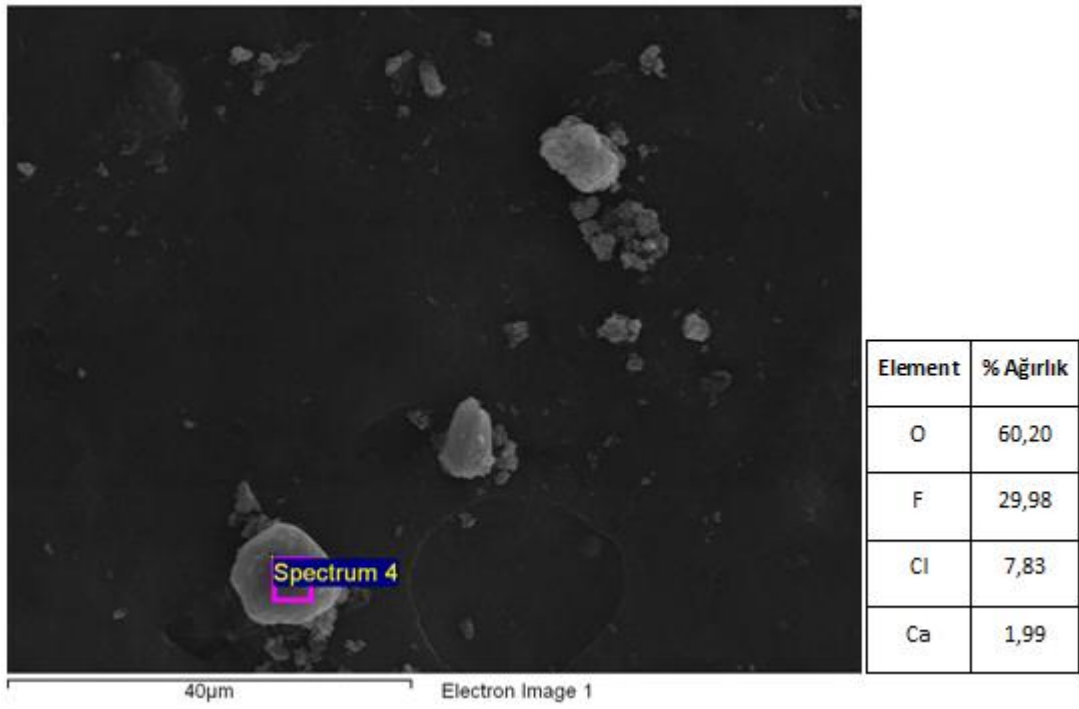
Görüntülerden de anlaşıldığı gibi bipolar membran üzerinde kirlenme kümelenme halinde olmuştur. Daha önce anyon ve katyon seçici membranlarda kullanılan hesaplama yöntemi, bipolar membranda da kullanılmıştır. Bu hesaplamada referans olarak flor elementi seçilmiştir. Kirliliğe neden olan elementlerin yüzdesel ağırlıklarının ortalaması Çizelge 7.6' da verilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak, sırasıyla en fazla kirliliğe neden olan elementler % 60,38 oksijen, % 21,36 kalsiyum, % 17 karbon ve % 12,47 klordür. Bipolar membran kantitatif analiz sonucu elemental dağılımda, diğer iki membran için belirlenen sonuçlardan farklı olarak krom, nikel, karbon, mangan ve silisyum elementleri de yer almaktadır. Şekil 6.11' den de anlaşılabacağı üzere bipolar membranın bir yüzünden katolit, bir yüzünden de anolit akımı geçmektedir. Bipolar membran üzerinde yüksek miktarda klor olması yüzeyden geçen akımların bileşenlerine bağlanmaktadır. Ancak bu iki akım bileşenlerinde kalsiyum bulunmazken, kirlenici olarak görülmesinin nedeni katyon seçici membrandan geçerek bu iki akıma karışmasıdır.



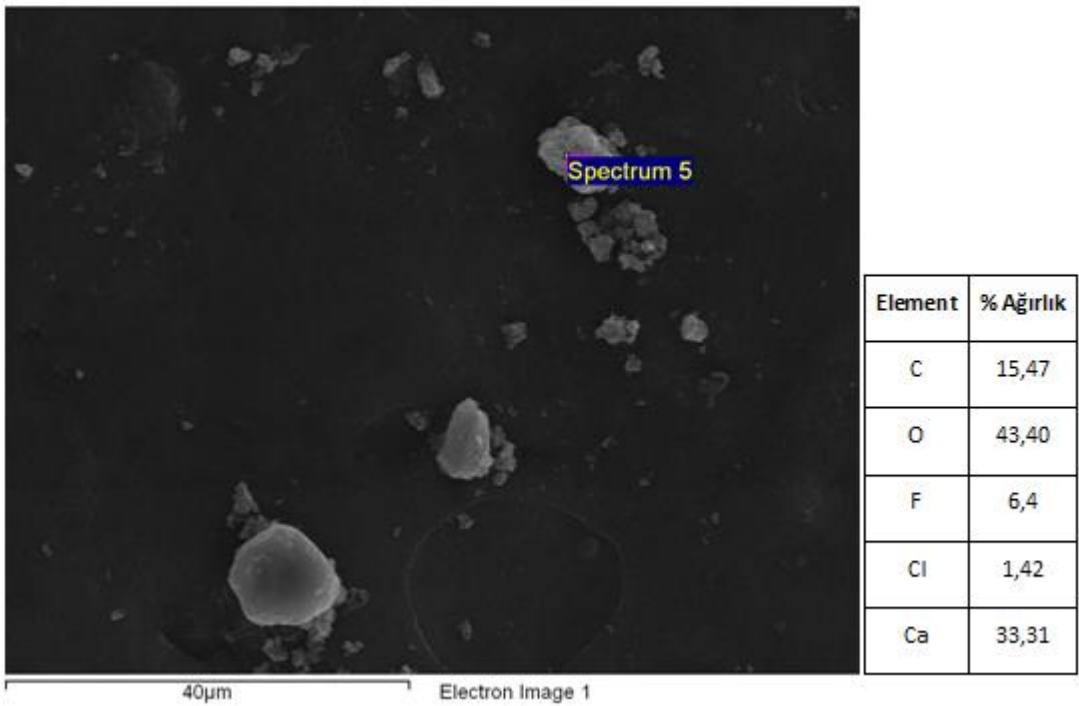
Şekil 7.28 Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (a)



Şekil 7.29 Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (b)



Şekil 7.30 Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (c)



Şekil 7.31 Bipolar membran taramalı elektron mikroskobu ve yarı kantitatif element analizi (d)

Anyon, katyon seçici ve bipolar membran yapılarının her biri için ortak ve yüksek yüzdede kirlilik oluşturan elementler kalsiyum ve oksijen olmuştur.

Çizelge 7.6 Bipolar membran üzerindeki kirleticilerin yüzdesel dağılımı

	(b) Görüntüsü	(c) Görüntüsü	(d) Görüntüsü	Ortalama
Kirletici	% Dağılım	% Dağılım	% Dağılım	% Dağılım
O	53,32	83,05	44,77	60,38
Cl	22,36	13,5	1,55	12,47
Ca	24,09	3,45	36,54	21,36
S	0,23		0,14	0,185
C			17	17

7.5 Kirlenmiş Membranları Temizleme Çalışmaları

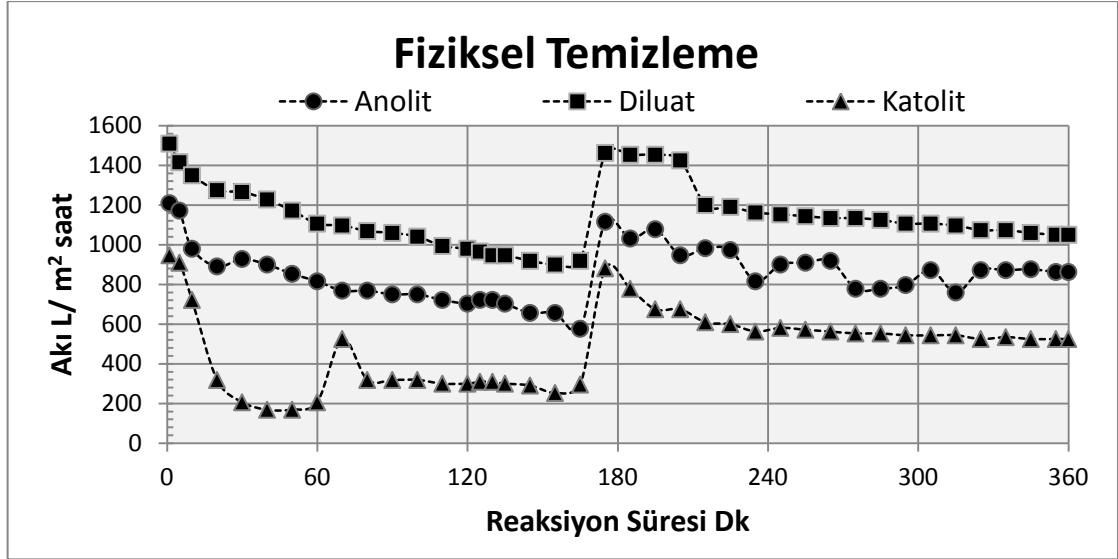
EDBM prosesinde orta yaşlı sızıntı suyu optimizasyon çalışmalarında belirlenen optimum çalışma (1 membran – 25 V) ile kirlenmiş iyon seçici membranları temizleme çalışmaları yürütülmüştür. İlk olarak iyon seçici membranların üreticisi firma tarafından önerilen temizleme çözeltisi (0,1 M NaOH) kullanılmıştır. Ancak iyi bir verim elde edilememiştir. Bu sebeple literatür çalışmalarına bakılarak 3 ayrı temizleme prosesi belirlenmiştir. Bunlar EDBM sistemde kutupları ters bağlama [7], distile su ile fiziksel yıkama ve HCl asit ile kimyasal yıkamadır [113]. Bu proseslerin verimleri akı geri kazanım oranlarına göre karşılaştırılmıştır.

7.5.1 Kutupları Ters Bağlama ve Fiziksel Temizleme

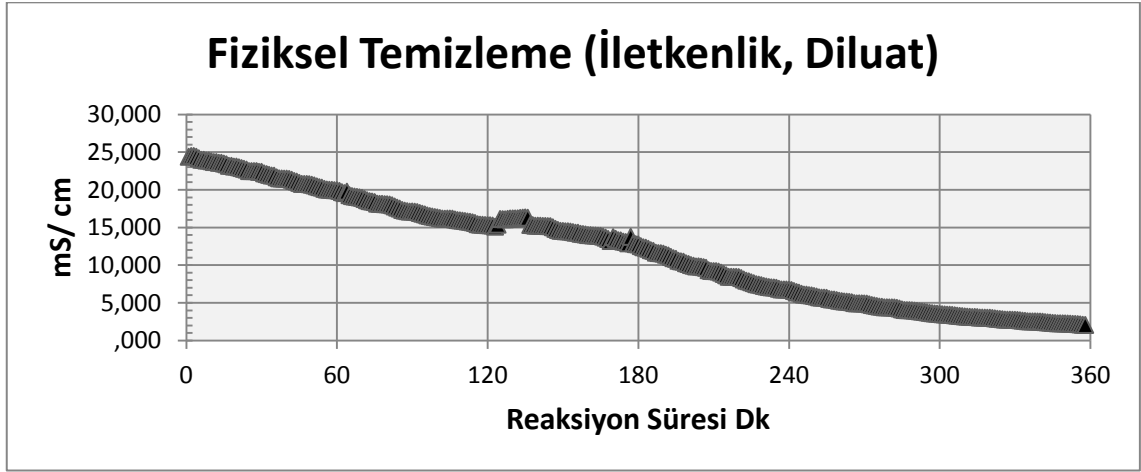
Çalışmayı gerçekleştirmek üzere kullanılmamış 1 membran takımı EDBM hücresine yerleştirilmiş ve 25 V elektriksel gerilim ile sistem çalıştırılmıştır. Proses süresince diluat, anolit ve katolit sıvıları; akı, iletkenlik ve akım değerleri kaydedilmiştir.

İlk olarak proses, 120 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Bu süre boyunca 3 akıda da (anolit, katolit ve diluat) düşüşler gözlemlenmiştir. Ancak en yüksek oranda akı azalması % 68 ile katolit çözeltisinde gerçekleşmiştir. Anolit akısı % 42 ve diluat akısı ise % 35 oranında azalmıştır. Katolit çözeltisinin EDBM sistemde geçiş bölgesi, bipolar ve katyon seçici membranlar arasındadır. Burdan da anlaşılabacağı üzere, en fazla kirlenme, katyon seçici ve bipolar membranlar üzerinde gerçekleşmiştir. 120. dakikada sistem, durdurulup anot ve katot kutupları ters bağlanmış ve 15 dakika boyunca kutuplar ters bağlı olarak çalıştırılmıştır. 15 dakika sonra sistem durdurulup, kutuplar düz bağlanmış ve sistem ilk işletme koşullarında çalışmaya devam etmiştir. Bu yöntem ile membranlar üzerinde oluşan birikimlerin giderilip giderilemeyeceği tespit edilmiştir. Şekil 7.32' de görüldüğü gibi kutupların ters bağlanması sonucunda akı miktarında hiçbir artış olmamıştır.

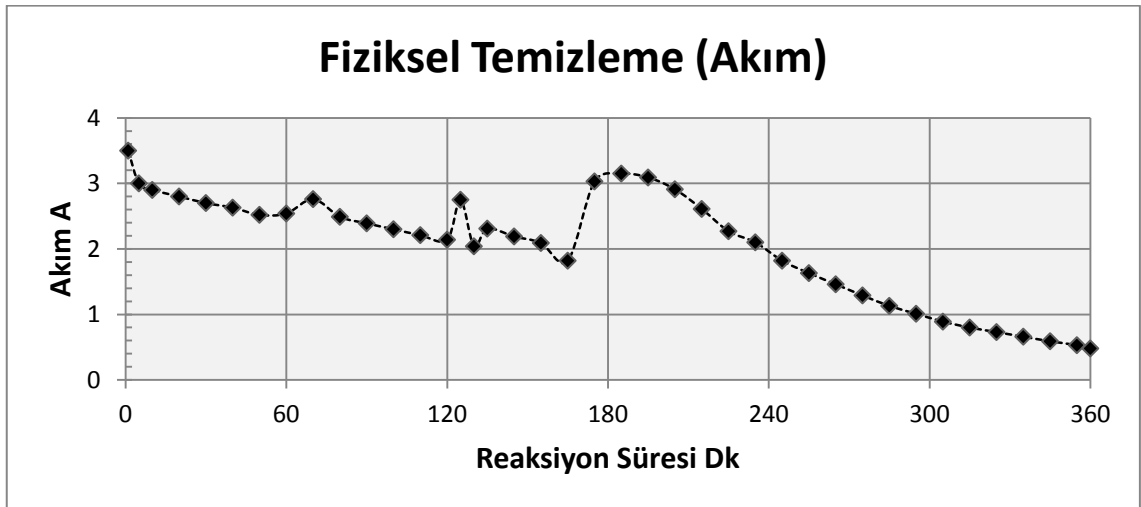
Bu süreçten sonra sistem belli bir süre daha başlangıç koşullarında çalıştırılarak akım değerinin normal seviyelere gelmesi beklenmiştir. 165. dakikada fiziksel temizleme yapılmıştır. 165. dakikada meydana gelen akı azalmaları anolitte % 52, katolitte % 68 ve diluatta % 40 olarak hesaplanmıştır. 165. dakikada sistem durdurulup, EDBM hücresi açılarak tüm membran ve spacerlar distile su ile fiziksel olarak temizlenmiştir. Membranların yüzeyinde partikül halinde bulunan kirlleticiler distile su ile yıkama yapılırken dökülmüştür. Yaklaşık 15 dk boyunca bu işlem sürmüştür. Temizleme sonrası membranlar aynı yüzeyler aynı dizilimlere gelecek şekilde yerleştirilmiş ve 165. dakika akı değerlerine oranla yaklaşık olarak katolit akısı % 200, anolit akısı % 100 ve diluat akısı % 60 artış göstermiştir.



Şekil 7.32 Fiziksel temizlemenin akı değişimine etkisi



Şekil 7.33 Fiziksel temizleme prosesi boyunca iletkenlik değişimi



Şekil 7.34 Fiziksel temizleme prosesi boyunca akım değişimi

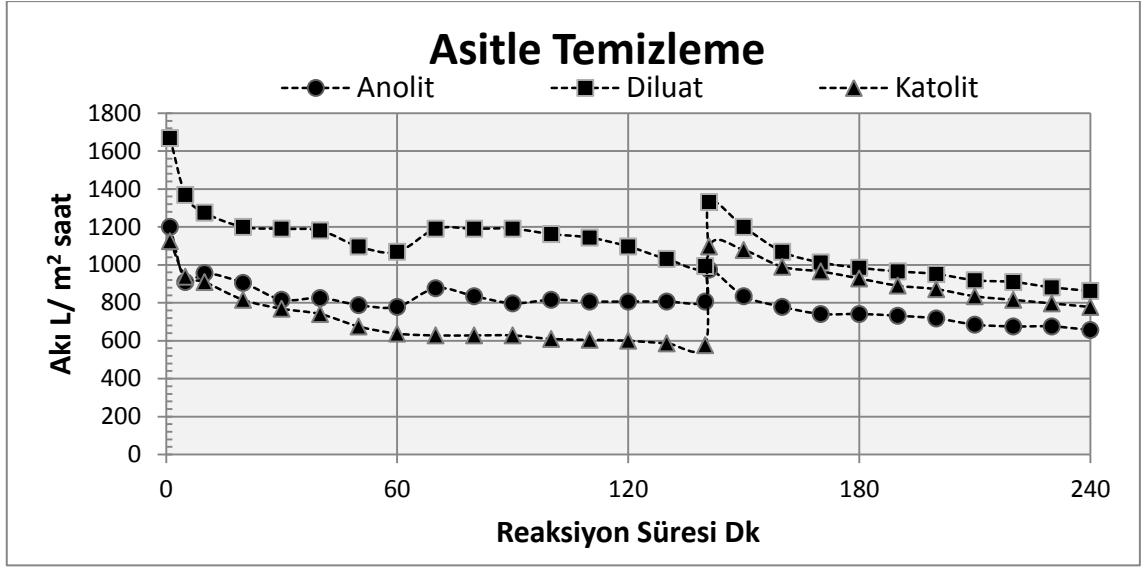
360 dakikalık çalışma periyodu boyunca amper değişimi 3,5 – 0,48 A aralığında olmuştur. İlk 70 dakika boyunca amper değerinde kısmi artış ve düşüş olmasına rağmen, 70. dakikadan sonra kutupların ters bağlandığı 120. dakikaya kadar amper değeri sadece düşüş göstererek 2,14 A değerini almıştır. Kutuplar ters bağlı halde çalıştırıldığında ilk 5 dakikada amper artışı olurken, son 10 dakikada amper değerinde düşüş gözlemlenmiştir. 135. dakikada yeniden düz bağlanan kutuplar ile amper değeri yeniden artış göstererek 2,31 A değerine ulaşmıştır. 30 dakika daha işletildiğinde 165. dakikada amper değeri düşerek 1,82 A' ya ulaşmıştır. Bu noktada sistemde yapılan fiziksel temizleme sonrası amper değeri % 40 artarak 3,03 A' ya gelmiştir. Temizleme sonrası yeniden membran yüzeylerde oluşan kirlilik sonucu amper değeri 0,59 A' ya düşmüştür.

Proses için başlangıç besleme (sızıntı suyu) iletkenlik değeri 24,5 mS/ cm iken 360 dakikalık işletme sonunda 2,08 mS/ cm' ye düşmüştür. Şekil 7.33' den de anlaşılabacağı gibi 6 saatlik periyotta diluat için istenen iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Grafik üzerinde kutupların ters bağlandığı 120 ve 135. dakikalar arası iletkenlik değerinde bir artış olmuştur. Bu durum ters kutup etkileşimine bağlı iyon hareketlerinden kaynaklanmaktadır. İletkenlik düşüşü, membran yüzeylerde zamanla meydana gelen tıkanmalara bağlı olarak yavaşlamaktadır.

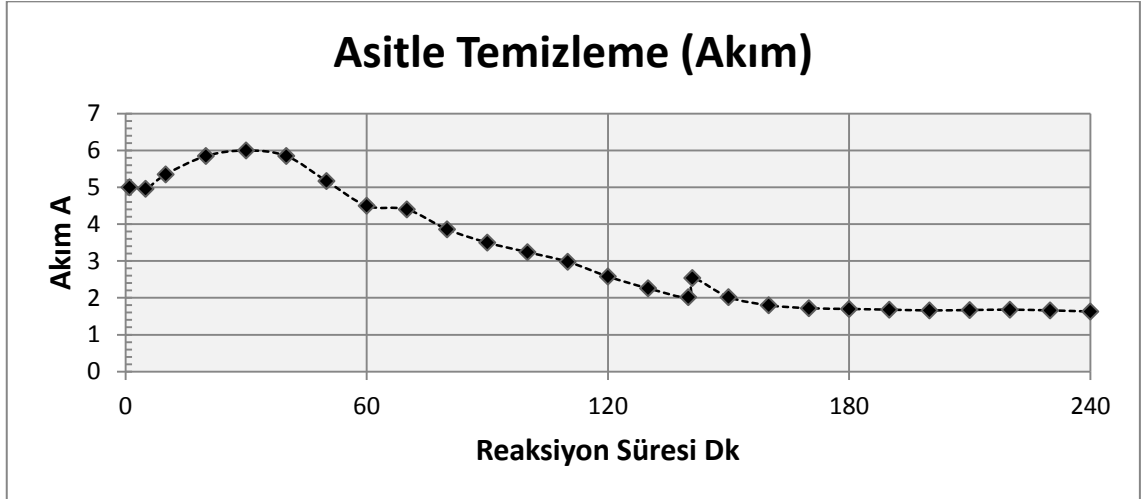
7.5.2 Asit ile Temizleme

İyon seçici membranlar üzerinde kirlenmeyi gidermek üzere yapılan bir diğer çalışma asit ile temizlemedir. Bunun için EDBM sistem, kullanılmamış 1 membran takımı ve 25 V elektriksel gerilim ile çalıştırılmıştır. Proses süresince diluat, anolit ve katolit sıvıları; akı, iletkenlik ve akım değerleri kaydedilmiştir.

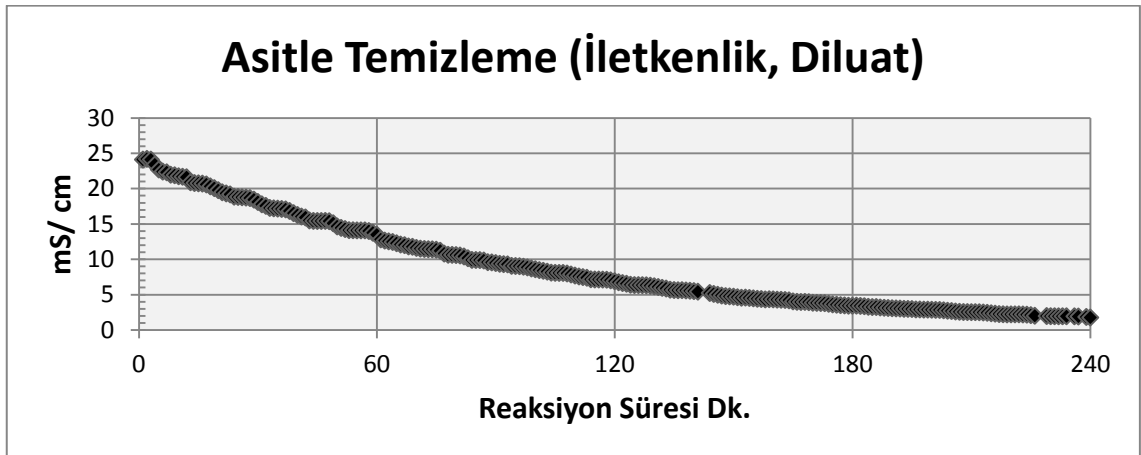
140 dakika boyunca EDBM prosesi çalıştırılmış ve bu süreçte her 3 sıvı akısında da zamanla düşüş görülmüştür. Anolit akısı % 33, katolit akısı % 49 ve diluat akısı % 40 oranında azalmıştır. En fazla düşüş katolit akısında görülmüştür. Buna neden olan kirlenici yapılarının katyonik türler olduğu çıkarımı, katyon seçici membranlar üzerinde yapılan SEM analizleri sonucunda elde edilmiştir. Katyon seçici membranlar üzerinde biriken metal türlerin giderimi için asit ile temizleme prosesi denenmiştir.



Şekil 7.35 Asit ile temizlemenin akı değişimine etkisi



Şekil 7.36 Asit ile temizleme prosesi boyunca akım değişimi



Şekil 7.37 Asit ile temizleme prosesi boyunca iletkenlik değişimi

140 dakika sonunda EDBM hücresi sökülümüş, membranlar çıkarılarak 0,1 M'lık 500 mL HCl çözeltisinde 1 saat boyunca 100 r/ dk' da çalkalanarak temizlenmiştir. Temizleme sonrası membranlar aynı yüzeysel dizilimle yerleştirilerek başlangıç işletme şartlarında çalıştırılmıştır.

Temizleme sonrası akılarda meydana gelen artış Şekil 7.35' ten anlaşılabileceği gibi anolitte % 20, diluatta % 34 ve katolitte % 90 oranındadır. Asit ile temizleme işlemi sonucu katyon seçici ve bipolar membran yapıları üzerindeki katyonik türlerin giderilebildiği çıkarımı yapılabilir.

Çalışma boyunca amper değişimi 5 – 1,63 A aralığında olmuştur. İlk 30 dakika boyunca amper artışı ve 30 dakikadan sonra asit ile yıkamanın gerçekleştiği 140. dakikaya kadar amper düşüşü gözlemlenmiştir. Yıkama sonrası 141. dakikada % 20'lik bir amper artışı olduktan sonra, çalışma sonu 240. dakikaya kadar membranların kirlenmesine bağlı olarak amper düşüşü ile sistem 1,63 A' da sonlandırılmıştır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

“Sızıntı Sularının Geri Kazanım Amaçlı Elektrodializ Prosesiyle Arıtılması” adlı TÜBİTAK projesi kapsamında, bu prosesin işletilmesini kısıtlayıcı, iyon seçici membranlarda meydana gelen tıkanma mekanizmasını ortaya koyma, önleme ve giderim çalışmaları yapılmıştır.

Bu amaçla, elektrodializ bipolar membran prosesi öncesinde, sisteme gelecek kirlilik yüklerini ve zararları önlemek için elektrokoagülasyon, mikrofiltrasyon + iyon değiştirici ve ultrafiltrasyon + iyon değiştirici gibi farklı ön arıtma prosesleri incelenmiştir.

Elektrokoagülasyon ile sızıntı suyu arıtım sonucunda, % 63 KOİ, % 56 TOK, % 29 TN, % 28 TKN, % 29 NH₃-N, % 99 TP ve % 99 PO₄-P giderimi sağlanmıştır. Ancak EDBM öncesi elektrokoagülasyon için optimum işletme koşulları olarak pH 8, akım yoğunluğu 10 mA/cm² ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak seçilmiştir. Ve bu koşullarda elektrokoagülasyon prosesi ile % 50 KOİ ve % 80 AKM giderimlerine ulaşılmıştır[115]. Seçilen elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılan orta yaşlı sızıntı suyu EDBM prosesine beslenmiştir. EDBM prosesi 1 membran takımı (2 KSM, 1 ASM ve 1 BM) – 25 V ile çalıştırılmıştır. EDBM reaksiyon süresi boyunca debi ölçümleri yapılarak akı – zaman grafiği çıkarılmıştır. Başlangıç akıları diluat, katolit ve anolit için sırasıyla; 8,43 – 84 – 75 L/ m² saat iken 210 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, akı değerleri sırasıyla diluat, katolit ve anolit için 0,09 – 30 – 26 L/ m² saat olarak kaydedilmiştir. İlk 60 dakikalık işletme sonucu, diluat – katolit – anolit akımlarında yüksek oranlarda akı düşüşü gözlemlenmiştir. Çünkü elektrokoagülasyon prosesi ile giderilemeyen askıda partiküller iyon seçici ve bipolar membran üzerinde adsorbe olurlar. Membran yüzeyinde adsorbe

olan partiküller gözeneklerde tıkanmaya neden olurlar. Kirlenme ile membran yüzeylerinde ani tıkanmalar gözlemlenir. 60 dakikalık reaksiyon sonrası akı düşüşü devam etmiştir ve 210 dakikalık reaksiyon sonunda diluat akısı yaklaşık olarak “0” değerine ulaşmıştır. Bu kısa süreli ve istenen verime erişilemeyen işletme, EDBM proses için ön arıtma olarak seçilmemiştir.

Ön arıtma prosesi olarak içinde mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerinin olduğu iki farklı seri arıtma uygulanmıştır. İlk olarak sızıntı suyu kaba filtreden geçirilmiş, sonra MF ile arıtılmış ve 3 kademeli iyon değiştiricilerden geçirilmiştir. Bu seri arıtmada MF yerine UF prosesi kullanılarak ikinci farklı seri ön arıtım kullanılmıştır. İki seri arıtım prosesi verim karşılaştırması iyonik türler üzerinden yapılmıştır. İyon değiştirici reçine olarak sodyum zeoliti yüklü katyon değiştiriciler kullanılmıştır. Bunun nedeni, EDBM sistem iyon seçici membranları üzerinde kirlenmeye neden olan iyonik türlerin daha çok katyonik türler olması ve sistem çıkışında elde edilecek katolitin yüksek oranda saf NaOH olmasıdır. 2 seri arıtma sonucunda, anyon değişimlerine bakıldığında; fosfat bileşikleri ve florürün giderilemediği, sülfatın % 50 oranında giderildiği ancak konsantrasyonu düşük olması nedeniyle bunun bir önemi olmadığı sonucuna varılmıştır. Katyon değişimlerine bakıldığında; % 90’ nın üzerinde potasyum, % 70 – 80 aralığında kalsiyum ve % 90 magnezyum giderimi sağlanmıştır. UF ve MF içeren 2 farklı seri arıtma verimleri birbirine yakındır. Ancak laboratuvar ortamında işletme kolaylığı ve MF çıkışında iyon değiştiricilerden su geçişinin daha yavaş olması sonucu iyon değiştiricilerde meydana gelen tıkanmalar sebebiyle UF içeren seri arıtma, ön arıtma prosesi olarak belirlenmiştir. Seçilen seri ön arıtmada 3 kademeli iyon değiştiriciler kullanılmıştır. 3 kademeli ID sonucunda, kalsiyum ve magnezyum değerleri 30 – 50 mg/L düzeylerinde kalmıştır. Bu konsantrasyon değerlerini düşürebilmek için iyon değiştiriciler 5 kademeye çıkarılmıştır. 3 kademeli iyon değiştiricilerin 5 kademeye çıkarılması ile KOİ giderim verimi % 27’ den 40’ a, TKN giderimi % 40’ tan 44’ e, NH₃-N giderimi % 38’ den 45’ e yükselmiş, fosfor bileşiklerinden ortofosfat giderim verimi yine % 96 civarında olmuştur.

Seçilen UF + ID 5 ön arıtma prosesi ile arıtılan orta yaşlı sızıntı suyu 2 farklı EDBM prosesine beslenmiştir. Bu 2 EDBM prosesi; 1 membran takımı – 25 V ve 4 membran

takımı (5 KSM, 4 ASM ve 4 BM) – 25 V’ tur. Yapılan 2 farklı çalışmada reaksiyon boyunca debi ölçümleri yapılarak, akı – zaman grafiği oluşturulmuştur. 1 membran takımı ile işletilen prostele sırasıyla diluat, katolit ve anolit akı değişimleri 1575 – 840, 778 – 309, 1218 – 834 L/ m²saat aralığında değişirken, 4 membran takımı ile işletilen prostele sırasıyla diluat, katolit ve anolit akıları 1780 – 640, 1884 – 637, 2250 - 1481 L/ m²saat aralığında değişmiştir. Başlangıç akı değeri 4 membran prostele daha yüksek olmasına rağmen, 2 mS/ cm’ lik çıkış iletkenliğine ulaşabilmek için en az 6 saat çalıştırılması gerekmektedir. 6 saatlik işletme sonucunda akı değeri 640 L/ m²saat’ e kadar düşmüştür. Bunun yanı sıra, 1 membran prostele çıkış iletkenliği 240 dakikada 2 mS/ cm’ye ulaşmıştır. Bu reaksiyon süresi sonunda, akı değeri 840 L/ m²saat’ e düşmüştür. Elde edilen veriler ışığında optimum EDBM prosesinin, UF + ID 5 ile ön arıtılmış sızıntı suyu için 1 membran 25 V prosesi olduğu belirlenmiştir.

Yapılan 3 farklı proses ile elde edilen akı – zaman grafiklerine göre reaksiyon süresi sonunda diluat akı düşüşü % 99 ile en yüksek EK – 1 membran’ da, % 46 ile en düşük UF + ID 5 – 1 membran’ da olmuştur. Katolit akı düşüşleri, her 3 proses için % 65 civarlarında olmuştur. Diluat akı düşüşü ile paralel olarak anolit akı düşüşü de en yüksek % 65 ile EK – 1 membranda ve en düşük akı düşüşü % 31 ile UF + ID 5 – 1 membran prosesinde gerçekleşmiştir.

16 set olarak farklı membran sayıları ve farklı elektriksel gerilim ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları içinde hem en verimli arıtma çalışması hem de en verimli akı sonuçları “UF + ID 5 – 1 membran – 25 V” da elde edilmiştir. Bu çalışma sonucuna göre EDBM sitem arıtma performansı % 86 iletkenlik, % 73 KOİ, % 90 TKN, % 94 NH₃-N ve % 99 fosfor giderimi şeklinde olmuştur.

Elektrodiyaliz bipolar membran sistem UF + ID 5 ile ön arıtılmış sızıntı suyu ile 16 setlik optimizasyon çalışmasına tabi tutulmuştur. Çalışmalar süresince aynı anyon, katyon seçici ve bipolar membranlar kullanılmıştır. 16 setlik çalışma bittiğinde, 3 membran yapısı taramalı elektron mikroskop ile yarı kantitatif elemental analize tabi tutulmuştur. Çeşitli büyüklüklerde görüntüler elde edilmiştir. Görüntüler üzerinde yapılan değerlendirmeler ile membran yüzeylerinde meydana gelen kirliliğin kümelenme şeklinde olduğu belirlenmiştir. Yapılan elemental analizler sonucunda, anyon seçici

membranda tıkanmaya neden olan yapıların % 60,56 oksijen ve % 30,16 kalsiyum içeren bileşikler, katyon seçici membranlar için birikime neden olan yapılar % 37,94 oksijen, % 28,9 kükürt, % 13,07 kalsiyum ve % 11,36 çinko içeren bileşikler olduğu tespit edilmiştir. ASM' ye göre KSM elemental analizinde daha çok çeşitlilikte metallerin bulunduğu belirlenmiştir. KSM yüzeyindeki kirliliklerde kükürt yüzdesinin yüksek olma nedeni, metallerin kükürt ile birleşerek metal sülfürler oluşturmalarıdır. Buna ilaveten bipolar membran kirlilik nedeni yapılar % 60,38 oksijen, % 21,36 kalsiyum, % 17 karbon ve % 12,47 klor içeren bileşikler olarak belirlenmiştir. Bipolar membran yapısı gereği seçici değildir. Ancak bir yüzü katyon seçici membran, bir yüzü anyon seçici membrana dönük olması nedeniyle yüzeyinde hem katyonik hem de anyonik yapılar görülmektedir. Sonuç olarak her üç membran yapısı için ortak ve yüksek orandaki kirlileti elementleri oksijen ve kalsiyum olmuştur.

Optimum koşullarda (1 membran – 25 V) işletilen EDBM prosesinde kullanılan membranlarda, meydana gelen tıkanmayı gidermek için 3 farklı temizleme çalışması yapılmıştır. Bunlar kutupları ters bağlama, distile su ile fiziksel yıkama ve HCl asit ile kimyasal yıkama şeklindedir. Bu 3 proses verimi akı geri kazanımına bağlı olarak karşılaştırılmıştır. Kutuplar ters bağlanarak gerçekleştirilen temizleme prosesi herhangi bir akı değişimi olmaması sebebiyle verimsiz olmuştur. Fiziksel temizleme ile diluat, katolit ve anolit sistem akılarında sırasıyla % 60, % 200 ve % 100, amperde ise % 40 oranında artış olmuştur. En fazla akı artışı % 200 ile katolit çözeltisinde gözlemlenmiştir. Katolit çözeltisinin geçtiği BM ve KSM yüzeylerinde fiziksel temizleme işleminin etkinliği ortaya konmuştur. HCl asit ile yapılan temizleme prosesinde diluat, katolit ve anolit sistem akılarında sırasıyla % 34, % 90 ve % 20, amper ise % 20 oranında artış olmuştur. Asit ile temizleme işleminde de en yüksek akı artışının katolit akısında olması beklenen bir durumdur. Çünkü katolit sıvısının geçtiği membran yüzeylerinde kalsiyum, magnezyum gibi katyonik türler daha çok kirlenmeye sebep olmaktadır ve bu yapıların asit ile giderimi mümkün olmaktadır. Ancak asitle temizleme prosesi verimi, fiziksel temizleme kadar yüksek olmamıştır. Diluat, katolit ve anolit akımlarının her biri için yüksek verim elde edilen fiziksel temizleme prosesi EDBM sistemi için optimum temizleme yöntemi olarak ortaya konmuştur.

-
- [1] Sadrzadeh, M. ve Mohammadi, T., (2009). "Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation", *Desalination*, 249: 279-285.
 - [2] Lameloise, M. L., Matinier, H. ve Fargues, C., (2009). "Concentration and purification of malate ion from a beverage industry wastewater using electrodialysis with homopolar membranes", *Journal of Membrane Science*, 343: 73-81.
 - [3] Ortiz, J. M., Expo' sito, E., Gallud, F., Garc' a-Garc' a, V., Montiel, V. ve Aldaz, A., (2008). "Desalination of underground brackish waters using an electrodialysis system powered directly by photovoltaic energy", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92: 1677-1688.
 - [4] Tongwen, X. ve Weihua, Y., (2002). "Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes", *Chemical Engineering and Processing*, 41: 519-524.
 - [5] Alvarez, F., Alvarez, R., Coca, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R. ve Gavach, C., (1997). "Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes", *Journal of Membrane Science*, 123: 61-69.
 - [6] Shaposhnik, V. A., Zubets, N. N., Strygina, I. P. ve Mill, B. E., (2002). "High demineralization of drinking water by electrodialysis without scaling on the membranes", *Desalination*, 145: 329-332.
 - [7] Schoeman, J. J., Steyn, A. ve Makgae, M., (2005). "Evaluation of electrodialysis for the treatment of an industrial solid waste leachate", *Desalination*, 186: 273-289.
 - [8] Schoeman, J. J., (2008). "Evaluation of electrodialysis for the treatment of a hazardous leachate", *Desalination*, 224: 178-182.
 - [9] Casademont, C., Pourcelly, G. ve Bazinet, L., (2007). "Effect of magnesium/calcium ratio in solutions subjected to electrodialysis: Characterization of cation-exchange membrane fouling", *Journal of Colloid and Interface Science*, 315: 544-554.
 - [10] Bazinet, L. ve Araya-Farias, M., (2005). "Effect of calcium and carbonate concentrations on cationic membrane fouling during electrodialysis", *Journal of Colloid and Interface Science*, 281: 188-196.
 - [11] Lindstrand, V., Sundström, G. ve Jönsson, A. S., (2000). "Fouling of electrodialysis membranes by organic substances", *Desalination*, 128: 91-102.
 - [12] Grebenyuk, V. D., Chebotareva, R. D., Peters, S. ve Linkov, V., (1998). "Surface

modification of anion-exchange electrodialysis membranes to enhance anti-fouling characteristics”, *Desalination*, 115: 313-329.

- [13] Lamminen, O. M., Walker, H. W. ve Weavers, L. K., (2006). “Cleaning of particle-fouled membranes during cross-flow filtration using an embedded ultrasonic transducer system”, *Journal of Membrane Science*, 283: 225–232.
- [14] Bilgili, M.S., (2006). Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Gönüllü, M.T. ve Baştürk, A., (1987). “Katı atıklardaki organik maddelerin sızması”, Çevre’87 Sempozyumu, İzmir.
- [16] İlhan, F., (2006). Sızıntı Sularının Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Çevre Bakanlığı, (2002). Düşük ve Yüksek Bütçeli Belediyeler için Katı Atık Depolama Sahalarının Standart Olarak Planlanması ve Tasarımı Raporu, Ankara.
- [18] Yıldız, Ş., (2005). “Sızıntı Suyu Yönetimi”, Seminer, YTÜ, İstanbul.
- [19] Keser, S., (2008). Katı Atık Düzenli Depolama Sahalarında Oluşan Çöp Sızıntı Suları ve Arıtılması Üzerinde İncelemeler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [20] Yazıcı, R., (2009). Aerobik ve Anaerobik Depo Sahasında Oluşan Sızıntı Sularında Fenol Bileşiklerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Lisk, D.J., (1991). “Environmental Effects of Landfills”, *The Science of the Total Environment*, 100: 415-468.
- [22] Foo, K. Y. ve Hameed, B. H., (2009). “An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process”, *Journal of Hazardous Materials*, 171: 54-60.
- [23] Renoua, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F. ve Moulin, P., (2008). “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”, *Journal of Hazardous Materials*, 150: 468-493.
- [24] Abbas, A. A., Jingsong, G., Ping, L. Z., Ya, P. Y. ve Al-Rekabi, W. S., (2009). “Review on Landfill Leachate Treatments” *Journal of Applied Sciences Research*, 5(5): 534-545.
- [25] Carville, M. ve Robinson, H., (2005). “Leachate Treatment for Domestic Landfills Worldwide”, *Waste Management World: Technologies and Treatment*.
- [26] Kabdaşlı, I., Şafak, A. ve Tünay, O., (2008). “Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate”, *Waste Management*, 28: 2386–2392.
- [27] Günay, A., Karadağ, D., Tosun, İ. ve Öztürk, M., (2008). “Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, 156: 619–623.
- [28] Hasar, H., Ünsal, S. A., Ipek, U., Karataş, S., Çınar, Ö., Yaman, C. ve Kınacı, C.,

- (2009). "Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 171: 309–317.
- [29] Kaşıkçı, K. ve Çallı, B., (2011). "INVESTIGATION OF BURSA HAMİTLER LANDFILL LEACHATE TREATMENT PLANT", *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma*, 3: 65-74.
- [30] Atmaca, E., (2009). "Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method", *Journal of Hazardous Materials*, 163: 109–114.
- [31] Aydın, F. ve Kuleyin, A., (2011). "THE INVESTIGATION OF REMOVAL NH₃-N FROM LANDFILL LEACHATE USING ZEOLITE WITH CONTINUOUSLY SYSTEM", *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma*, 3: 90-98.
- [32] Karadağ, D., Tok, S., Akgül, E., Turan, M., Öztürk, M. ve Demir, A., (2008). "Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural G^oordes clinoptilolite", *Journal of Hazardous Materials*, 153: 60–66.
- [33] Kurt, U., (2000). Sızıntı sularının demir katalizli hidrojen peroksit oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] Arıkan, Y., Uzal, N., Oğuz, M. ve Demirer, G. V., "Mamak Kentsel Katı Atık Vahşi Depolama Sahası Yüzey Sızıntı Suyunun Karakterizasyonu ve İmrakor Çayı'na Etkileri", V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- [35] Gönüllü M. T. ve Baştürk A., (1988). "Katı atık depo yerlerinde oluşan sızıntı suyu inorganik kirletici özelliklerinin zamanla değişiminin modellenmesi", 7. Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu'88, 221-237.
- [36] Şahin T. İ. ve Öncel M. S., (2005). "Gebze Katı Atıklarının Dökümden Önce ve Sonra Oluşan Sızıntı Sularının Karakteristiklerinin Belirlenmesi", 3. Ulusal Katı Atık Kongresi, İzmir.
- [37] Amokrane, A., Comel, C. ve Veron, J., (1997). "Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation", *Water Research*, 31 (11): 2775-2782.
- [38] Ahn, D. H., Yun-Chul, C. ve Won-Seok, C., (2002). "Use of Coagulation and Zeolite to Enhance The Biological Treatment Efficiency of High Ammonia Leachate", *Journal of Environmental Science*, 37 (2): 163-173.
- [39] Chiang, L., Chang, J. ve Chung, C., (2001). "Electrochemical Oxidation Combined With Physical-Chemical Pretreatment Processes for The Treatment of Refractory Landfill Leachate", *Environmental Engineering Science*, 18 (6): 369-378.
- [40] Im, J., Woo, H., Choi, M., Han, K. ve Kim, C., (2001). "Simultaneous Organic and Nitrogen Removal from Municipal Landfill Leachate Using an Anaerobic-Aerobic System", *Water Research*, 35(10): 2403-2410.
- [41] Bohdziewicz, J., Bodzek, M. ve Gorska, J., (2001). "Application of Pressure Driven Membrane Techniques to Biological Treatment of Landfill Leachate", *Process Biochemistry*, 36(7): 641-646.
- [42] Vesilind, P.A., Worrell, W.A. ve Reinhart, D.R., (2002). "Solid Waste Engineering", Brooks- Cole/Thomson Learning, ISBN: 0-534-37814-5, 17-153.

- [43] Öztürk, T., (2006). İzmit Evsel ve Tehlikeli Katı Atık Düzenli Depolama Tesisi Sızıntı Sularının Elektro- ve Kimyasal Koagülasyon Yöntemleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [44] Özgöçmen, S., (2007). Düzenli Depolama Sahaları Sızıntı Suları, Kontrol ve Bertaraf Yöntemleri ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [45] Water Environment Federation, (2006). Membrane Systems for Wastewater Treatment, First Edition, Mc Graw-Hill Book Co., New York.
- [46] Özkan, Ü., (2007). Tekstil Endüstrisi Proses Suyu Hazırlanmasında Membran Proseslerin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] Singh, R., (2006). Hybrid Membran System for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations, Elsevier Science & Technology Books.
- [48] Koyuncu, İ., (2001). Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Mulder, M., (1996). Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- [50] Koyuncu, İ., (1997). Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli ve Ters Osmoz ile Amonyum İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Hasar H., (2001). Batık Membran-Aktif Çamur Sistemlerinin Arıtma Kapasitesinin Geliştirilmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [52] Demiral N., (2008). Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı, Yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [53] Bayar S., (2010). Biyolojik Arıtma Çamur Özelliklerinin Klasik Membran Filtrasyonuna Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [54] Kaleli, B., (2006). Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] Kural, E., (2000). Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı ve Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [56] Koçak, İ., (2007). Ters Osmoz Sistemi ile Sudan Borun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [57] Cheryan, M., (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing.
- [58] Baker, R. W., (2004). Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, Menlo Park, California.
- [59] Taşıyıcı, S., (2009). Batık Membran Sistemleri ile İçme Suyu Arıtımı: Membran

- Tıkanıklığını Azaltmak için Farklı Yöntemlerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] Yıldız, A. H., (2000). Membran Arıtma Sistemiyle Florürün Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [61] Deveci, F., (2007). Elektrodializ Yöntemi ile SO_4^{-2} ve BO_3^{-3} 'ün Endüstriyel Atık Sularda Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [62] Gönüllü, M. T., (2004). Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, Birsan Yayınevi, Cilt 1, 1. Baskı, İstanbul.
- [63] Koter, S. ve Warszawski, A., (2000). "Electromembrane Processes in Environment Protection, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 1, 45-56.
- [64] Shaposhnik, V. A. Ve Kesore K., (1997). " An early history of electrodialysis with permselective membranes", Journal of Membrane Science, 136: 35-39.
- [65] Çetin, B., (2006). Bakır ve nikel iyonlarının hibrit iyon değişimi-elektrodializ süreci ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [66] Karabacakoğlu, B., (2001). Seyreltik çözeltilerden Gümüş iyonların uzaklaştırılmasında elektrodializin uygulanması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [67] Hacıoğlu, B., (2006). Elektrodializ yöntemi ile model çözeltilerden sitrik asit geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [68] Farias, M. A. ve Bazinet, L., (2006). "Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis", Journal of Colloid and Interface Science, 296: 242–247.
- [69] Lee, H. J., Choi, J. H., Cho, J. ve Moon, S. H., (2002). "Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis" Journal of Membrane Science, 203: 115–126.
- [70] Bribiesca, E. A., Pourcelly, G. Ve Bazinet, L., (2006). "Nature identification and morphology characterization of cation-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis, Journal of Colloid and Interface Science, 300: 663 -672.
- [71] Ergin, E., (2008). Elektrodializ yöntemiyle sulardan Florür'ün giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [72] Hayes T., (2004). "The electrodialysis alternative for produced water management, Produced Water, GasTIPS.
- [73] Scott, K., (1996). Industrial Membrane Separation Technology, edited by Scott K. And Hughen R., Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, Great Britain.
- [74] Sadrzadeh, M., Razmi, A. Ve Mohammadi, T., (2007). "Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis", Desalination, 205: 53-61.

- [75] Tezakıl, F., (2008). Sertlik Gideriminde Elektrodializ ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [76] Xu, T., (2005). "Ion exchange membranes: State of their development and perspective" *Journal of Membrane Science*, 263: 1-29.
- [77] Sata, T., Sata, T. ve Yang, W., (2002). "Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis", *Journal of Membrane Science*, 206: 31-60.
- [78] Strathmann, H., (1994). Electrodialytic membrane processes and their practical application, *Studies in Environmental Science 59 Environmental Oriented Electrochemistry*, C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam.
- [79] Shee, F. L. T., Arul, J., Brunet, S. ve Bazinet, L., (2007). "Chitosan solubilization by bipolar membrane electroacidification: Reduction of membrane fouling", *Journal of Membrane Science*, 290: 29-35.
- [80] Noble, R. D. ve Stern, S. A., (1995). *Membrane Separation Technology principles and applications*, Membrane Science and Technology Series 2, Department of Chemical Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424, USA.
- [81] Huang, C. ve Xu, T., (2006). "Electrodialysis with Bipolar Membranes for Sustainable Development", *Environ. Sci. Technol.*, 40: 5233-5243.
- [82] Wang, Y., Zhang, X. ve Xu, T., (2010). "Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids", *Journal of Membrane Science*.
- [83] Molnar, E., Nemestothy, N. ve Belafi-Bako, K., (2010). "Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid", *Desalination*, 250: 1128-1131.
- [84] Mafe, S., Ram'irez, P. ve Alcaraz, A., (1998). "Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane", *Chemical Physics Letters* 294: 406-412.
- [85] Shi, S., Lee, Y. H., Yun, S. H., Hung, P. V. X. ve Moon, S. H., (2010). "Comparisons of fish meat extract desalination by electrodialysis using different configurations of membrane stack", *Journal of Food Engineering*, 101: 417-423.
- [86] Zhanga, Y., Bruggena, B. V., Pinoy, L. ve Meesschaertc, B., (2009). "Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis", *Journal of Membrane Science*, 332: 104-112.
- [87] Sadrzadeh, M. ve Mohammadi, T., (2009). "Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation", *Desalination*, 249: 279-285.
- [88] Heijne, A. T., Hamelers, H. V. M., Wilde, V., Rozendal, R. A. ve Buisman, C. J. N., (2006). "A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells", *Environ. Sci. Technol.*, 40: 5200-5205.

- [89] Strathmann H. ve Koops G. H., (2000). Process economics of the electrodialytic water dissociation for the production of acid and base, in: A.J.B. Kemperman (Ed.), Handbook on Bipolar Membrane Technology, Twente University Press, Enschede, pp. 193–218.
- [90] Walsh, F.C., (1993). A first course in electrochemical engineering, The electrosynthesis Co. Inc., New York, 341 p.
- [91] Walsh, F.C. ve Pletcher, D., (1993). Industrial Electrochemistry, Second Edition, The electrosynthesis Co. Inc., New York, 92 p.
- [92] Brett, C.M.A. ve Brett, A.M.O., (1993). Electrochemistry Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, Oxford, 427 p.
- [93] Klein, E., Ward, R. A. Ve Lacey, R. E., Membrane Process- Dialysis and Electrodialysis.
- [94] Acun, T., (2008). Çapraz Akışlı Membran Prosesinde Zeytin Karasuyun Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [95] Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T. Ve Shammass, N. K., (2011). Membrane and Desalination Technologies, Springer Science Business Media, LLC, London.
- [96] Kaykıoğlu, G., (2010). Biyolojik Ön Arıtmalı Membran Sistemler ile Tekstil Atıksularının Geri Kazanımı, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Yalçın, F., (1998). Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [98] Parka, J.-S., Chilcottb, T.C., Costerb, H. G. L. ve Moon, S.-H., (2005). "Characterization of BSA-fouling of ion-exchange membrane systems using a subtraction technique for lumped data", Journal of Membrane Science, 246: 137-144.
- [99] Lindstrand, V., Jönsson, A.-S. ve Sundström, G., (2000) "Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage", Desalination, 130: 73-84.
- [100] Park, J.-S., Lee, H.-J. ve Moon, S.-H., (2003). "Determination of an optimum frequency of square wave power for fouling mitigation in desalting electrodialysis in the presence of humate", Separation and Purification Technology, 30: 101-112.
- [101] Lee, H.-J., Choi, J.-H., Cho, J. ve Moon, S.-H., (2002). "Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis", Journal of Membrane Science, 203: 115-126.
- [102] Lee, H.-J., Kim, D. H., Cho, J. ve Moon, S.-H., (2002). "Characterization of anion Exchange membranes with natural organic matter (NOM) during electrodialysis", Desalination, 151: 43-52.
- [103] Lee, H.-J., Hong, M. K., Han, S. D., Shim, J. ve Moon, S. H., (2008). "Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant", Journal of Membrane Science 325: 719-726.
- [104] Watkins, E. J. Ve Pfromm, P. H., (1999). "Capacitance spectroscopy to characterize organic fouling of electrodialysis membranes", Journal of

Membrane Science, 162: 213-218.

- [105] Lee, H.-J., Hong, M.-K., Han, S.-D., Cho, S.-H. ve Moon, S.- H., (2009). "Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants", Desalination, 238: 60–69.
- [106] Mi, B. ve Elimelech, M., (2010). "Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents", Journal of Membrane Science, 348: 337-345.
- [107] Lee, S., Cho, J. ve Elimelech, M., (2000). "Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes", Desalination, 160: 1-12.
- [108] Ning, R. Y. ve Troyer, T. L., (2007). "Colloidal fouling of RO membranes following MF/UF in the reclamation of municipal wastewater", Desalination 208: 232–237.
- [109] Ayala-Bribiesca, E., Araya-Farias, M., Pourcelly, G. ve Bazinet, L., (2006). "Effect of concentrate solution pH and mineral composition of a whey protein diluate solution on membrane fouling formation during conventional electrodialysis", Journal of Membrane Science, 280: 790-801.
- [110] Choi, M.-J., Chae, K.-J., Ajayi, F. F., Kim, K.-Y., Yu, H.-W., Kim, C.-W. ve Kim, I. S., (2011). "Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance", Bioresource Technology 102: 298–303.
- [111] Jang, N., Ren, X., Cho, J. ve Kim, I. S., (2006). "Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (105SMBR)", Journal of Membrane Science, 284: 352-360.
- [112] Çakmakçı, M., (2010). Membran Uygulamaları Ders Notu, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [113] Wang, Q., Yang, P., ve Cong, W., (2011). " Cation-exchange membrane fouling and cleaning in bipolar membrane electrodialysis of industrial glutamate production wastewater", Separation and Purification Technology, 79: 103-113.
- [114] Chang, D. I., Choo, K. H., Jung, J. H., Jiang, L., Ahn, J. H., Nam, M. Y., Kim, E. S. ve Jeong, S. H., (2009). "Foulant identification and fouling control with iron oxide adsorption in electrodialysis for the desalination of secondary effluent", Desalination, 236: 152-159.
- [115] 109 Y 285 numaralı TÜBİTAK Araştırma Projesi 1. Ara Raporu (01/04/2010 - 30/09/2010).
- [116] Kabuk, H. A., (2010). Sızıntı Sularının Elektrodializ öncesi Elektrokoagülasyon ile Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Senem YAZICI
Doğum Tarihi ve Yeri : 13 / 05 / 1987, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : senem_yazici@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Trakya Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Çemberlitaş Kız Lisesi (Y.D.A.)	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 –	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

- Yazıcı, S., İlhan, F., Sarı, H., Aydın, Y., Ulucan, K. ve Kurt U., (2011).** “ Fouling of Ion Exchange Membranes in Electrodialysis Process for Recovery of Leachate Compounds”, Euraisa Waste Management Symposium, Kasım 2011, İstanbul.
- Ulucan, K., İlhan, F., Çıkaranoğlu, S., Yazıcı, S., Sarı, H. Ve Kurt U., (2011).** “Treatment of Bilge Water By Electrocoagulation/Electroflotation Process:

Optimization With Response Surface Method”, Euraisa Waste Management Symposium, Kasım 2011, İstanbul.