

Karma bir balast suyu arıtım sistemi ve elektrokimyasal teknoloji

Ceren BİLGİN GÜNEY*, Fatma YONSEL

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Balast tanklarında taşınan yabancı türler dünya gemi inşa endüstrisinin küresel boyuttaki en önemli çevresel problemlerinden birisidir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak son 10-15 yılda birçok çalışma tamamlanmıştır. Bununla birlikte bu çalışmalar, kullanılan yöntem ve balast suyu yer alan organizmalara bağlı olarak farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle günümüzde gemi üzerinde balast suyu arıtımı konusunda yapılan çalışmaların çoğu birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı karma sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Klor gerek içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan en eski ve en genel yöntem olması, gerekse büyük hacimlerdeki sularda istenmeyen organizmaları gidermede de kullanılabilmesi nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonu için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Ancak başta klor olmak üzere, dezenfektanların gemi üzerinde depolanması ve kullanılması gemi ve mürettebat güvenliği açısından riskler içermektedir. Diğer taraftan Cl_2 gazı $HOCl$ olmak üzere çeşitli dezenfektanların elektrokimyasal olarak üretimi gün geçtikçe önem kazanmakta ve balast suyu arıtımı için de alternatif haline gelmektedir. Bu çalışma Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma projesi BaWaPla (Sustainable Ballast Water Management Plant) sonunda hayata geçirilen filtre, UV ve elektrokimyasal teknolojilerin bir arada kullanıldığı karma sistem için elektrokimyasal hücrelerin geliştirilme ve optimizasyon aşamasındaki laboratuvar çalışmalarının bir kısmını içermektedir. 3.5 yıllık Proje süresinin iki yıllık dönemde birbirinden farklı şekilde tasarlanmış 5 elektroliz hücresi farklı çalışma koşullarında test edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak yeni bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve işletim parametreleri belirlenmiştir. Geliştirilen hücreler, Ağustos ve Eylül 2009'da Blyth-İngiltere'de kurulan büyük ölçekli pilot sistemde de kullanılarak test edilmiştir. Gerçekleştirilen testlerde IMO (International Maritime Organization-Uluslararası Denizcilik Örgütü) tarafından imzaya açılan "Gemilerin Balast Suları ve Sedimanının Kontrolü ve Yönetimi" sözleşmesinde yer alan deşarj standartları sağlamıştır. BaWaPla sistemi, IMO onayına hazır durumdadır.

Anahtar Kelimeler: Balast suyu arıtımı, elektrokimyasal hücre, klor üretimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ceren BİLGİN GÜNEY, bilgincer@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 64 66.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Balast suyu arıtımında elektrokimyasal hücre uygulaması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 23.03.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 24.05.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Bilgin Güney, C., Yonsel, F., (2011) 'Karma bir balast suyu arıtım sistemi ve elektrokimyasal teknoloji', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 57-68" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Hybrid ballast water treatment system and electrochemical technology

Extended abstract

The transportation of exotic species in ballast tanks is one of the most important environmental problems of the ship industry at the global levels. The technologies that will be adapted to both existing and new built ships should be developed immediately to minimize problems caused by the ballast water and sediment. There are a number of techniques taken into consideration to eliminate the organisms in ballast water. However, it is generally agreed that a single treatment method would not be sufficient to prevent the translocation these organisms. Consequently various projects which focus on the hybrid systems were initiated. These systems generally include one primary treatment and one or more secondary treatment techniques. Primary treatment is achieved by mechanical treatment such as filters. Secondary treatment may consist several physical and chemical options. Chlorine disinfection is one of the most applied techniques. The main subjects of concern about employing chlorine disinfection for ballast water organisms is the safety risk during handling and onboard storage of chlorine gas or HOCl solutions. On the other hand, electrochemically generation of disinfectants, especially oxidants as HOCl, is an emerging technique. Electrochemical generation of active chlorine on board would eliminate those unfavorable features of chlorine disinfection.

This work has been prepared from the doctoral thesis which is titled as “Electrochemical Cell Application for Ballast Water Treatment” and submitted to Institute of Science and Technology of Istanbul Technical University. This study has been conducted within the project “BaWaPla – Sustainable Ballast Water Management Plant”, funded by the European Union under contract number 031529, which is started at 15/11/2006 and finalized at 15/05/2010. A new hybrid ballast water treatment system has been developed within the project. This self-controlled system consists of filter systems, UV and electrochemical technologies. The electrochemical component of BaWaPla produces active substances onboard through electrolysis of seawater and eliminates the require-

ment to carry or store hazardous and corrosive chemicals.

A laboratory system has been prepared by Project partner LVPG GmbH, Germany and provided to Istanbul Technical University. This system is used for test assumptions and proposals for the best and optimal cell design. Employing electrolysis techniques to produce disinfectants, saline water/seawater is introduced into an electrochemical cell in the heart of the test system. Electrochemical reaction within the cell results in the production of highly effective “Hypochlorous acid rich” disinfectant. Disinfectant fluid can be affected by the design of the fluid path within the electrochemical cell, the selection of material used to produce the permeable membrane that separates the fluid paths or to direct solution past the anode and cathode (electrodes) as well as the electrical current applied to the electrodes. The choice of materials used for coating the relevant electrodes must also be considered. In this study five different electrochemical cells are assessed for BaWaPla system. The cells are supplied from FumaTech GmbH, Germany. The cells are referred as “standard cell, FTEC 100, FTEC 500, EC 100 Nr. 201, EC 100Nr. 240”. The changing parameters of the cell designs are the geometry of electrodes, the dimensions of electrodes and the materials used for electrodes and their coatings. The results show that, the enlargement of electrode surface results in more chlorine figures in disinfectant. On the other hand, suitable electrode and coating material are essential for “reverse polarity” operation to avoid scaling of Ca^{2+} and Mg^{2+} on electrodes and clogging the membrane. Taken into consideration of these results of laboratory works, FumaTech GmbH produced new cells for BaWaPla. These cells have the electrode dimensions as FTEC 500 and the material used for electrodes and their coatings is the same as EC 100 Nr. 201. The cells have capacity of 500 L/h disinfectant production and they have the ability to be run reverse polarity so that a self cleaning process takes place. Six of these cells are employed within the land based pilot BaWaPla system at Blyth-England on August 2009. The pilot system achieved IMO (International Maritime Organization) standards and it is ready for IMO approval.

Keywords: Ballast water treatment, electrochemical cell, chlorine generation.

Giriş

Balast tanklarında taşınan yabancı türler dünya gemi inşa endüstrisinin küresel boyuttaki en önemli çevresel problemlerinden birisidir. Bu nedenle gemi balast sularının ve sedimanının neden olacağı problemleri en aza indirmek için yeni inşa veya mevcut gemilere dahil edilecek sistemlerin en kısa zamanda geliştirilmesi gerekmektedir. Son 10-15 yılda balast suyu arıtımı için birçok seçenek göz önünde bulundurulmuştur. Ancak balast suyu arıtımı için uygulanabilecek çeşitli yöntemler, arıtma yöntemine ve balast suyunda yer alan organizmalara bağlı olarak farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle günümüzde gemi üzerinde balast suyu arıtımı konusunda yapılan çalışmaların çoğu birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı karma sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu sistemlerde arıtma genel olarak, iki basamakta gerçekleşecek şekilde sağlanmaktadır. Birincil arıtım balast suyunda mevcut partikül ve büyük organizmaların filtre gibi mekanik yöntemlerle tutularak balast suyunun ikincil arıtıma hazırlanması şeklinde gerçekleşmektedir. İkincil arıtımda ise birincil arıtımın ardından balast suyunda kalan organizmaların tamamen dezenfeksiyonunu amaçlayan bir veya birden fazla kimyasal ve fiziksel yöntem tek başlarına ya da bir arada yer alabilmektedir (Andruschenko vd., 2004; Hesse vd., 2004; Mackey vd., 2000; Röpell ve Mann, 2004; Wright vd., 2004). Bu şekilde birkaç basamaktan oluşacak karma sistemlerle, balast suyu arıtım sisteminin esnekliği artırılırken hedef alınan organizma yelpazesinin genişletilmesi amaçlanmaktadır.

Klor gerek su dezenfeksiyonunda kullanılan en eski ve en genel yöntem olması, gerekse büyük hacimlerdeki sularda mevcut organizmaları gidermede de kullanılabilmesi nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonu için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Klorun diğer kullanım şekillerine göre daha düşük miktarlarda yeterli olması nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonunda sodyum hipoklorit (NaOCl), üzerinde en çok durulan klorlu bileşiklerdendir (Stocks, 2004; Zhang vd., 2004; Derek vd., 2006). Ancak başta klor gazı olmak üzere, dezenfektanların gemi üzerinde depolanması ve kullanılması gemi ve müret-

tebat güvenliği açısından riskler içermektedir. Diğer taraftan klor (Cl₂) gazı ve hipokloröz asit (HOCl) gibi çeşitli dezenfektanların elektrokimyasal proseslerin uygulanması esnasında yerinde üretimi gün geçtikçe önem kazanmakta (Vijayaraghavan vd., 1999; Kraft vd., 1999; Jorguera vd., 2002) ve balast suyu arıtımı için de bir alternatif oluşturmaktadır. Balast suyu arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin kullanımını iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımda balast suyunun tamamı elektroliz hücrelerinden geçirilerek doğrudan dezenfeksiyon uygulamasına tabi tutulmaktadır (Dang vd., 2004; Kim vd., 2006; Tsolaki vd. 2010). İkinci uygulamada ise balast suyunun belli bir miktarı elektroliz edilerek dezenfektan üretilmekte, üretilen dezenfektan ana balast suyu akımına karıştırılmaktadır (Aliotta vd., 2003; Lefler vd., 2004; Matousek vd., 2006). Elektrokimyasal tekniklerle üretilerek balast suyu arıtımını tamamlayacak dezenfektanın farklı deniz suyu özelliklerinde optimum performans göstermesi hedeflenmektedir. Elektrokimyasal süreçte üretilen dezenfektanın yapısı elektroliz edilecek sıvının kimyasal içeriğine, elektroliz hücresi tasarımına, elektrotlar ve membran seperatör için seçilecek malzemeye ve elektriksel akım gibi işletim koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak hazırlanan "Balast Suyu Arıtımında Elektrokimyasal Hücre Uygulaması" konulu doktora çalışması için yapılan deneyler ve literatür araştırmaları değerlendirilerek hazırlanmıştır. Söz konusu doktora çalışması Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma projesi olan "Sürdürülebilir Balast Suyu Yönetimi Tesisi" (*Sustainable Ballast Water Management Plant; BaWaPla*) kapsamında gerçekleştirilmiştir. BaWaPla Projesi sonunda balast suyu arıtımı için uygun filtre sistemleri, UV ve elektrokimyasal teknolojilerinin bir arada kullanıldığı karma bir pilot sistem hayata geçirilmiştir. Bu sistemde yer alan elektrokimyasal bileşen sayesinde deniz suyu elektroliz edilerek dezenfektan üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dezenfektan pilot sistemde ana balast suyu akımına karıştırılarak balast suyu arıtımı tamamlanmış-

tır. Bu çalışma, BaWaPla Pilot sisteminde nihai olarak kullanılan elektroliz hücresinin belirlenmesi ve işletim parametrelerinin tespiti için doktora sürecinde gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarını özetlemektedir.

Materyal ve yöntem

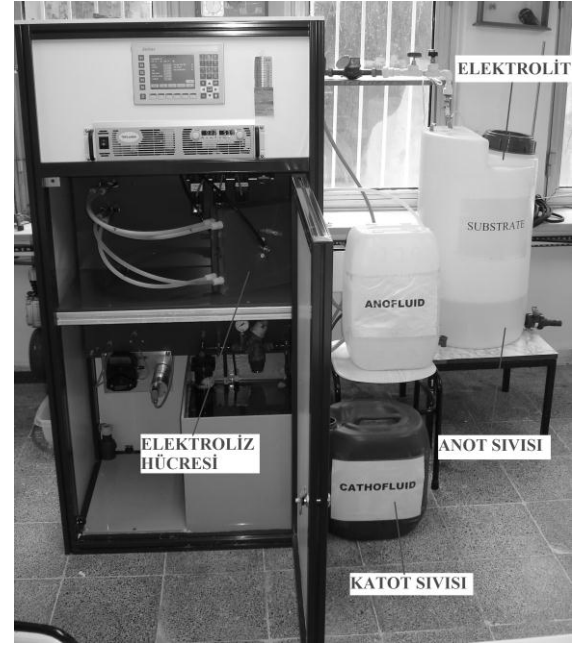
Deney sistemi

Elektrokimyasal hücre deneyleri, proje ortaklarından LVPG International GmbH (Almanya) tarafından sağlanan sistem ile İ.T.Ü. Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi İlham Artüz Deniz Bilimleri laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sistemin en önemli bileşeni elektrokimyasal hücredir. Bu hücre tuzlu su ile beslenmektedir ve hücre içinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda yüksek derişimde aktif klor içeren dezenfektan üretilmektedir. Membran teknolojilerinin elektrokimyasal aktivasyon teknikleri ile birleştirilmesiyle elektroliz hücresinin anot tarafında hipokloröz asit içeriği zengin bir dezenfektan olan “anot sıvısı” üretimi gerçekleştirilmektedir. Sistem, proje kapsamında üretilen elektroliz hücresi ile akım yönü değiştirildiğinde normal şartlarda katot olarak çalışan bölmeden yine dezenfektan etkisi olan katot sıvısı üretimi gerçekleştirilecek şekilde geliştirilmiştir (Şekil 1).

Deneylerde kullanılan elektroliz hücreleri

Elektroliz hücrelerinin balast suyu arıtımında kullanılabilmesi ve optimize edilebilmesi için iki yıllık dönemde 5 farklı elektroliz hücresi¹ ile çalışılmıştır. Başlangıç deneyleri hâlihazırda tavuk çiftlikleri, hastaneler ve dezenfeksiyon gereken diğer tesislerde kullanılmakta olan standart elektrokimyasal hücre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra BaWaPla sisteminde yer alarak, gemi üzerinde deniz suyu elektrolizinde kullanılacak elektroliz hücresinin belirlenmesi için 4 farklı hücre ile laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Standart hücre dışındaki hücreler sırası ile FTEC 100, FTEC 500, EC100 Nr. 240 ve EC100 Nr. 201 olarak adlandırılmaktadır.

¹ Elektroliz hücreleri ile ilgili tüm teknik detaylar üretici firma FumaTech GmbH. ile yapılan yazışmalardan ve yayınlanmamış şirket dökümanlarından elde edilmiştir.



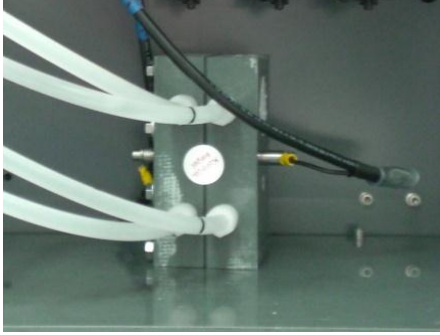
Şekil 1. Deney sistemi

Elektroliz hücrelerinin tümünde anolit ve katolit çevrimleri, yapılacak çalışmaya bağlı olarak, tuzlu su veya deniz suyu ile beslenmiş ve elektrotlara dışarıdan elektrik akımı uygulanarak anotla klor oluşumu sağlanmıştır. Eş zamanlı olarak katotta suyun parçalanması ile oksijen açığa çıkmış ve hidronyum iyonu $[H_3O]^+$ oluşumu gerçekleşmiştir. Daha sonra hücre içerisinde gerçekleşen ikincil reaksiyonların ardından, yüksek derişimde serbest hazır klor içeren anot sıvısı üretilmiştir.

“Serbest hazır klor”, klor gazının su ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan hipokloröz asidi (HOCl) ve bunun iyonlaşması sonucu açığa çıkan hipoklorit iyonunu (OCI⁻) ifade etmektedir. “Bağlı hazır klor” ise suda amonyakın mevcut olması halinde, klorun amonyakla verdiği tepkimelerin ürünleri olan kloraminleri ifade etmektedir. Serbest hazır klor ve bağlı hazır klorun tamamı ise “toplam klor” olarak tanımlanmaktadır. Bağlı hazır klorun dezenfektan etkisi serbest hazır klorla kıyasla oldukça düşüktür.

Standart elektroliz hücresinde (Şekil 2) her iki elektrot genişletilmiş ızgara (*grid*) şeklinde tasarlanmıştır ve elektrotlar 88x42 mm boyutundadır. Anot, titanyum (Ti) üzerinde karışık metal oksit kaplamadan (Rutenyum oksit / İridyum

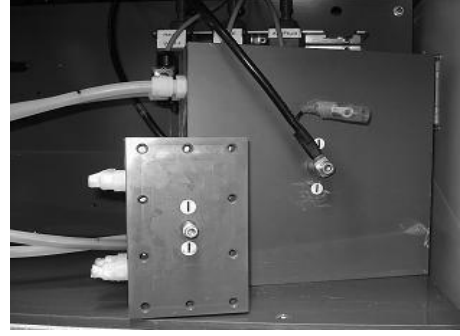
oksit – RuO₂ / IrO₂) yapılmıştır. Katot için kullanılan malzeme ise paslanmaz çeliktir. Elektroliz hücresinde kumaş takviyeli perfloro sülfonik asit katyon değişim membranı kullanılmıştır.



Şekil 2. Standart hücre

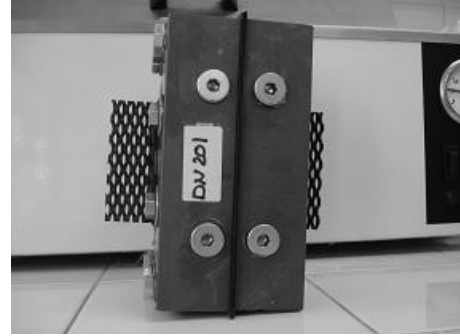
Standart elektroliz hücresi için üretici firma tarafından belirtilen maksimum voltaj değeri 25 V iken çalışma voltajı 8-12 V'dur. Bu hücre için maksimum elektrik akımı 20 A iken çalışma değeri tipik olarak 16 A'dır.

FTEC 100 ve FTEC 500 kodlu elektroliz hücrelerin standart hücreden en önemli farkı anot tasarımında kullanılan şekildir. Her iki hücrede de anot, standart hücreden farklı olarak, kompakt düzlemsel biçimde tasarlanmıştır. Bu değişikliğin amacı aynı akım altında daha fazla klor değerleri elde edebilmektir. Katot ise, standart hücredeki gibi genişletilmiş ızgara şeklindedir. Gerek membran gerekse anotta ve katotta kullanılan malzemeler standart hücre ile aynıdır. FTEC 100 ile FTEC 500 arasındaki fark ise bu iki hücrenin boyutlarıdır. FTEC 100'de elektrotların boyutları standart hücredeki gibi 88x42 mm iken FTEC 500'de elektrotlar 175x175 mm olarak boyutlandırılmıştır (Şekil 3). Her iki hücre de 100 L/sa anot sıvısı üretim kapasitesi ile çalışmaktadır. Bu hücreler için maksimum voltaj 25 V, çalışma voltajı tipik olarak 8-12 V'dir. Elektrik akımının FTEC 100 için maksimum değeri 20 A iken çalışma değeri tipik olarak 16 A'dır. FTEC 500 için bu değerler sırası ile 60 A ve 40 A'dır. Deniz suyunun içerdiği Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları nedeniyle elektrotlar üzerinde oluşabilecek çökeltiler, kutupların kısa süreli olarak ters yönde çalıştırılması ile giderilebilmektedir.

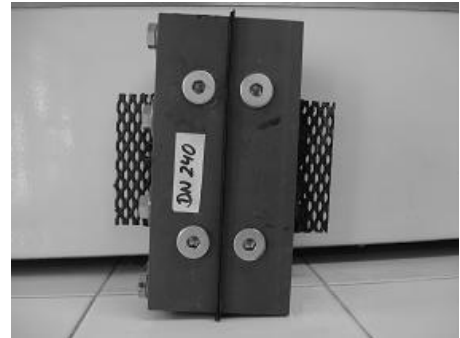


Şekil 3. FTEC 100 ve FTEC 500

EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 elektroliz hücrelerinin elektrotları özel bir geometriye sahiptir. Bu geometriyle, gerekli hallerde, elektroliz hücrelerin gemi üzerinde seri bağlanabilmesi amaçlanmaktadır (Şekil 4 ve Şekil 5).



Şekil 4. EC100 Nr. 201



Şekil 5. EC100 Nr. 240

Her iki elektroliz hücresinin elektrotları deniz suyunun tuzluluk içeriğine dayanıklı olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle titanyum elektrotlarının üzerindeki metal oksit kaplama standart kaplamadan farklıdır. Elektrotların deniz suyuna dayanıklılığı kaplamada kullanılan rutenyum - iridyum karışımının optimize edilmesi

ve temperleme sayesinde sağlanmıştır. Ayrıca metal yüzey ile kaplama arasında kullanılan ek katman kutupların ters yönde çalışmasına olanak tanımaktadır. Genel olarak kutupların kısa süreliğine ters yönde çalıştırılması ile elektrotlar üzerinde zamanla oluşan birikintilerin giderilmesi amaçlanır. Kutupların normal ve ters yönde çalışmaları elektroliz hücresinin hidrolik bağlantılarının sistem üzerinde değiştirilmesiyle sağlanmaktadır.

Ölçülen parametreler ve analiz yöntemleri

Toplam klor (toplam Cl) ve serbest hazır klor (serbest Cl) derişimleri, yapılan çalışmada üretilen dezenfektanın kalitesinin göstergesi olarak ölçülen en önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin analizleri Hach DR 2000 spektrofotometre ile, DPD (APHA, 1998) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra redoks potansiyeli, pH, sıcaklık ve iletkenlik de kontrol parametreleri olarak takip edilmiştir (Tablo 1).

Deneylerde kullanılan su

Standart hücre ile gerçekleştirilen başlangıç deneylerinde klorür kaynağı olarak deiyonize su ve doymuş tuzlu su, istenilen tuzluluk değerini sağlayacak şekilde gereken oranlarda otomatik olarak karıştırılarak kullanılmıştır. Ancak deneyler esnasında, karıştırma işleminin beklenilen kesinlikte gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki elektroliz hücreleri ile yapılan deneylerde, elektroliz hücre önceden hazırlanan ve tuzluluğu belirlenmiş su ile doğrudan beslenmiştir.

Standart hücrenin ardından diğer hücrelerle gerçekleştirilen deneylerde öncelikle deniz suyunun kontrol edilemeyen etkilerini bertaraf etmek

amacıyla musluk suyu ile hazırlanan ve tuzluluğu istenilen şekilde ayarlanan NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Gerçek deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılan deniz suyu İstanbul Boğazı'nda Yeniköy'den alınmıştır ve %~18 oranında tuzluluğa sahiptir. Deneysel çalışmanın bir kısmında deniz suyu doğrudan kullanılırken, bir kısmında musluk suyu ile seyreltilerek tuzluluk %9'a düşürülmüş, bir kısmında ise deniz suyuna NaCl eklenerek tuzluluk %30'a çıkartılmıştır. Çalışmalarda kullanılan tuz EN 973 standardına uygundur (TS-EN 973, 2003). Çalışmamızda musluk suyu ile hazırlanan çözeltiler "yapay deniz suyu" olarak adlandırılarak gerekli hallerde kısaca YDS olarak ifade edilmektedir. Deniz suyu ile gerçekleştirilen deneyler ise DS kısaltması ile belirtilmektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

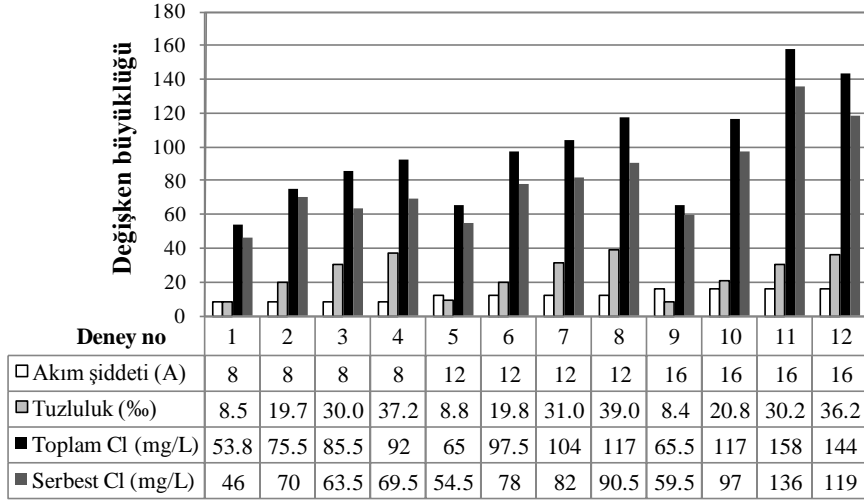
Tasarım olarak birbirinden farklı olan beş elektroliz hücresinin her biri ile gerçekleştirilen performans deneyleri hücrelerin özelliklerine ve bir önceki aşamada test edilen hücre ile geline elde edilen sonuçlara göre şekillenmiştir. Amaç belli işletim koşullarını optimize ederek maksimum toplam ve serbest klor derişimi içeren dezenfektan üretimini sağlamaktır.

Standart elektroliz hücre deneyleri

Bu elektroliz hücresi ile ilk aşamada farklı tuzluluğa sahip elektrolitler ile üç farklı elektriksel akım altında, 100 L/sa hızla anot sıvısı üretilmiştir. Anot sıvısı örnekleme ise 10. dakikanın sonunda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçları gerek akım şiddetinin gerekse tuzluluktaki artışın üretilen dezenfektanın toplam ve serbest hazır klor derişimlerinde artışa yol açtığını göstermektedir (Şekil 6). Elektroliz hücrelerinin çalışma prensipleri göz önünde bulundurulduğunda

Tablo 1. Parametreler ve analiz yöntemleri

| Parametre | Analiz cihazı |
|--------------------------|---|
| Redoks potansiyeli | Hach Sension1 pH / mV Meter |
| pH | WTW 720 InoLabseries - pH Meter |
| Sıcaklık | WTW 720 InoLabseries - pH Meter |
| Tuzluluk | WTW LF 196 –Microprocessor Conductivity Meter |
| İletkenlik | WTW LF 196 –Microprocessor Conductivity Meter |
| Klor (toplam ve serbest) | Hach DR 2000- DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) yöntemi |



Şekil 6. Standart elektroliz hücresi ile elde edilen değerler

bu sonuçlar beklenmektedir. Ancak deney verileri incelenecek olursa, anot sıvısındaki toplam ve serbest hazır klor derişimlerin-deki beklenen artışın tuzluluk veya akım şiddeti ile doğru orantılı olarak gerçekleşmediği dikkati çekmektedir. Şekil 6'da yer almamakla birlikte, üretilen anot sıvılarının sıcaklıkları 22.5-23 °C, pH değerleri ise 3.0-3.5 arasında, değişmektedir. Yapılan hesaplamalar, söz konusu pH ve sıcaklık değerlerinde, anot sıvısının içerdiği serbest hazır klorun %99.99'unun hipokloröz asit formunda olduğunu göstermiştir.

Bu hücre ile ikinci aşamada ise elektrolit sıvısı sıcaklığının üretilecek anot sıvısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla soğutucuda (~9 °C) ve laboratuvar ortamında (~22 °C) bekletilen %8'lik NaCl çözeltisi anot sıvısı üretiminde elektrolit olarak kullanılmıştır. Her iki sıcaklıktaki elektrolitle anot sıvısı üretimi maksimum elektrik akımı 16 A ve anot sıvısı debisi 100 L/sa olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde maksimum akım şiddeti ayarı 16 olmasına rağmen ~9 °C sıcaklığa sahip elektrolit ile ulaşılabilen akım şiddeti 14 A olmuştur (Tablo 2). Bununla birlikte her iki sıcaklıktaki elektrolitle üretilen anot sıvılarının klor derişimleri karşılaştırıldığında tespit edilen farklılıkların oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

FTEC 100 ile gerçekleştirilen deneyler

Bu hücre ile operasyon koşullarının belirlenebilmesi için birkaç seri deneysel çalışma gerçek-

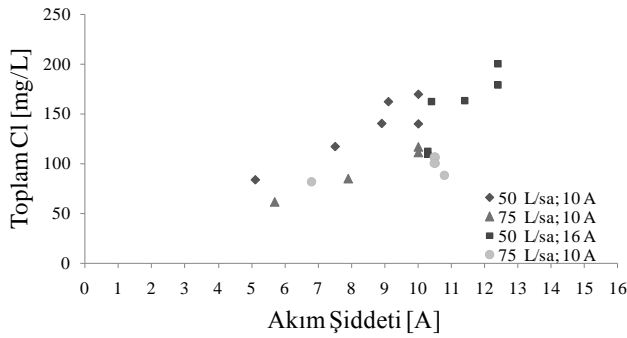
leştirilmiştir. Bu deneyler iki farklı tuzlulukta, iki farklı akım şiddeti kullanılarak üç farklı üretim hızının test edilmesi şeklinde özetlenebilir. Sistem ancak %20 ve üzeri tuzluluklarda 10 A üzerindeki akım şiddetlerinde dengeli çalıştığı için, deneyler 10 A ve 16 A akım şiddeti ile %20 ve %30 tuzlulukta elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde anot sıvısı üretimi 120 dakika sürmüştür ve analizler için 0., 30. ve 120. dakikalarda örnek alınmıştır. Elektrolit tuzluluğu %20 olduğunda gerçekleştirilen deneyler süresince elde edilen akım şiddeti değerleri başlangıçta yapılan maksimum akım şiddeti ayarlarının altında kalmıştır (Şekil 7). Bununla birlikte tuzluluk %30 olduğunda genellikle maksimum akım şiddeti değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 8). Bu hücre ile gerçekleştirilen deneylerde genellikle düşük üretim hızlarında daha yüksek toplam klor derişimleri elde edilmiştir. Üretilen anot sıvılarının pH değerleri ise 5.30-6.75 arasında değişmiştir.

Bu hücreyle ayrıca Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının, hücre performansına etkileri de incelenmiştir (Bilgin ve Yonsel, 2009). Bu deneylerde üretim süresi uzadıkça, deniz suyunun içerdiği Ca²⁺ ve Mg²⁺ derişimlerine yakın elektrolit kullanılarak üretilen anot sıvılarının içerdiği toplam ve serbest hazır klor derişimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının elektrotlar üzerinde birikerek tabaka oluşmasına ve anolit-katolit bölmeleri arasındaki membranda tıkanmalara neden olduğu

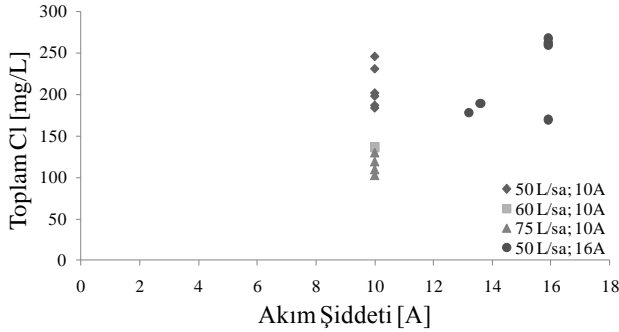
Tablo 2. Elektrolit sıcaklığının etkisi

| Elektrolit sıcaklığı | Redoks (mV) | Akım şiddeti (A) | Toplam Cl (mg/L) | Serbest Cl (mg/L) | pH |
|----------------------|-------------|------------------|------------------|-------------------|------|
| 22°C | 1109 | 16 | 65.5 | 59.5 | 2.83 |
| ~9 ° | 1105 | 14 | 62 | 53.75 | 3 |

anlaşılmıştır. Ayrıca Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeren elektrolitle çalışma süresi uzadıkça yan ürün olarak ortaya çıkan katot sıvısında da önemli miktarda artış olmaktadır.



Şekil 7. FTEC 100 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi (Tuzluluk: %20)

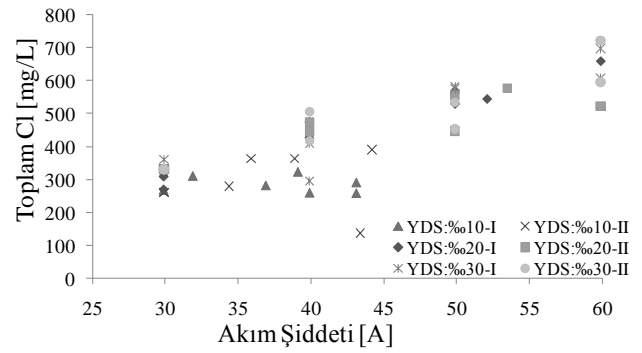


Şekil 8. FTEC 100 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi (Tuzluluk: %30)

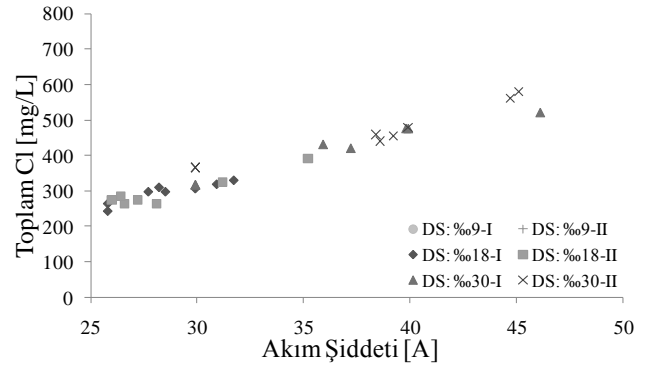
FTEC 500 ile gerçekleştirilen deneyler

Bu hücre ile operasyon koşullarının belirlenebilmesi için birçok deney gerçekleştirilmiştir. Başlangıç deneylerinde yapay deniz suyu kullanılmıştır (Şekil 9). Bu deneylerde 3 farklı tuzlulukta elektrolit kullanılarak 4 farklı maksimum akım şiddeti değeri altında sabit hızda (100 L/sa) anot sıvısı üretimi gerçekleştirilmiştir. Test edilen tuzluluk değerlerinin belirlenmesinde, Baltık Denizinde (%~10) ve İstanbul civarında bulunan deniz sularının tuzluluklarının

yanı sıra (%~20) dünya okyanuslarının (%~30) tuzluluğuna yakın olması temel alınmıştır. Daha sonra İstanbul Boğazı'ndan alınan deniz suyu kullanılarak deneylere devam edilmiştir (Şekil 10). Deneylerin tamamında üretim hızı 100 L/sa olacak şekilde dengeye ulaşıldıktan sonra, anot sıvısı üretimine 10 dakika süre ile devam edilmiştir. Üretimin 0. ve 10. dakikalarında anot sıvısı örnekleme yapılmıştır.



Şekil 9. FTEC 500 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi



Şekil 10. FTEC 500 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

Yapay deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde elektrolit tuzluluğu %10 olduğunda elde edilen akım şiddeti değerleri 45 A'nın altında kalırken, diğer iki tuzlulukta genellikle maksimum akım şiddeti değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 9). Bu de-

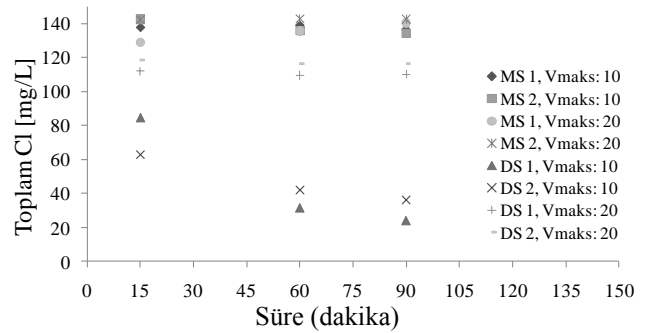
neylerde üretilen anot sıvılarının toplam klor derişimleri irdelendiğinde, beklenildiği gibi aynı tuzlulukta yüksek akım şiddetlerinde daha yüksek klor derişimi elde edildiği göstermiştir. Ancak %10 tuzlulukta gerçekleştirilen deney sonuçları bunun dışında kalmaktadır. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar oldukça istikrarsızdır. Bazı durumlarda daha yüksek akım şiddetine ulaşılsa dahi elde edilen klor derişimleri daha düşüktür. FTEC 500 ile gerçek deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, tuzluluk %30 olduğunda genelde maksimum akım şiddeti değerine ulaşılırken daha düşük tuzluluklarda maksimum akım şiddeti değerinin altında kalmıştır (Şekil 10). Deniz suyunun içerebileceği amonyak (Bilgin Güney ve Yonsel, 2011) gibi organik kirleticilerin yanı sıra sahip olduğu iyonlar (Bilgin Güney ve Yonsel, 2009) nedeniyle gerçek deniz suyu ile üretilen anot sıvılarında mevcut toplam klor derişimleri, yakın tuzluluklarda yapay deniz suyu kullanılarak elde edilenlere göre daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.

EC 100 Nr 201 ve EC 100 Nr. 240 ile gerçekleştirilen deneyler

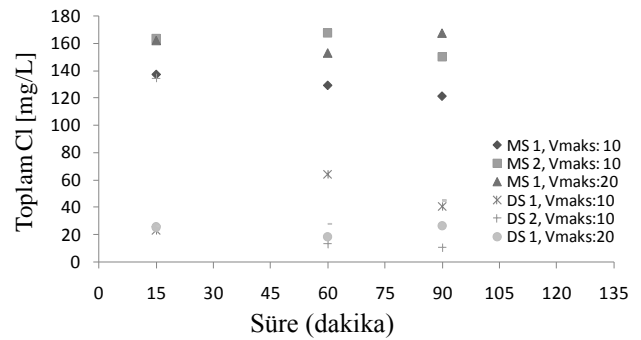
Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi sertlik yapan iyonların hücre elektrotlarında tabakalaşmaya ve membranda tıkanıklara yol açması yeni bir hücre tasarımı ihtiyacını ortaya koymuştur. Bu ihtiyaç doğrultusunda FuMa-Tech GmbH tarafından iki yeni elektroliz hücresi üretilmiştir. Yeni tasarım sayesinde EC 100 Nr. 201 ve EC 100 Nr. 240 kodlu bu elektroliz hücrelerinin kutupları ters yönde de çalıştırılabilmekte, bu esnada elektrotların temizlenmesinin yanı sıra dezenfektan üretimine devam edilebilmektedir. Bu hücrelerle standart akım yönünde anot sıvısı üretilirken, akım yönü ters çevrildiğinde üretilen dezenfektan ise katot sıvısı olarak adlandırılmaktadır.

EC 100 Nr. 240 ile yapay deniz suyu ile üretilen anot sıvılarında toplam klor derişimi bazı örneklem zamanlarında EC 100 Nr. 201 ile elde edilenlerin üzerine çıksa da, genellikle daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 11 ve Şekil 12). Bu hücreler ile gerçek deniz suyu kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları irdelenecek olursa EC 100 Nr. 201 ile elde edilen toplam klor derişimi daima EC 100 Nr. 240 ile elde edilenlerden be-

lirgin bir şekilde daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. EC 100 Nr. 201 ile maksimum voltaj ayarı 20V olduğunda anot sıvısının toplam klor derişimi üretim süresince DS1 deneyinde ~110 mg/L, DS2 deneyinde ~120 mg/L civarında seyretmiştir. Bu hücre ile maksimum voltaj ayarı 10V olduğunda ise DS1 deneyinde başlangıçta ~85 mg/L klor derişimi elde edilirken, DS2 deneyinde 63 mg/L klor derişimi elde edilmiş, bu değerler deney sonunda sırasıyla ~24 ve ~36 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 11). Diğer elektroliz hücresi olan EC 100 Nr. 240 ile deniz suyu kullanılarak üretilen anot sıvısında, elde edilen en yüksek toplam klor derişimi ~32 mg/L'dir (Şekil 12).

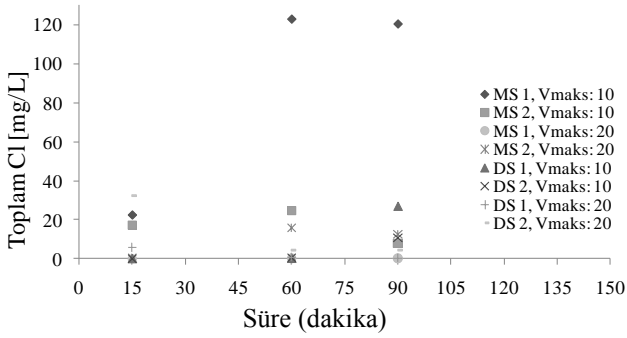


Şekil 11. EC Nr. 100 201 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

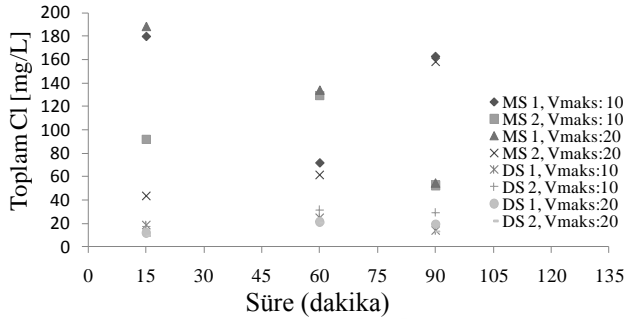


Şekil 12. EC Nr. 100 240 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

Bu hücrelerin kutuplarının ters yönde çalıştırılması ile üretilen katot sıvılarının toplam klor derişimleri Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmektedir. Bu şekillerde EC 100 Nr. 201 ile üretilen katot sıvılarının toplam klor derişimleri belirgin bir şekilde EC 100 Nr. 240 ile üretilen katot sıvılarının altında olduğu gözlenmektedir.



Şekil 13. EC Nr. 100 201 ile üretilen katot sıvısında toplam Cl derişimi



Şekil 14. EC Nr. 100 240 ile üretilen katot sıvısında toplam Cl derişimi

Değerlendirme

Daha önce de vurgulandığı gibi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak hazırlanan "Balast Suyu Arıtımında Elektrokimyasal Hücre Uygulaması" konulu doktora çalışmasında, iki yıllık dönemde birbirinden farklı konfigürasyonda tasarlanmış 5 elektroliz hücresi ile çalışılmıştır. Çalışmanın en önemli hedefi gemi üzerinde balast suyu arıtımında kullanılmak üzere BaWaPla Projesi ile hayata geçirilecek optimal bir karma sistemde, dezenfektan üretimini yapacak elektrokimyasal hücrelerin geliştirilip uygun çalışma koşullarının belirlenmesidir. Tasarım olarak birbirinden farklı olan beş elektroliz hücresinin her biri ile gerçekleştirilen performans deneyleri hücrelerin özelliklerine ve bir önceki aşamada test edilen hücre ile elde edilen sonuçlara göre şekillenmiştir. Amaç belli işletim koşullarında maksimum toplam ve serbest klor derişimi içeren dezenfektan üretimidir. Tablo 3, bu beş hücre ile birbirine yakın işletim koşullarında elde edilen yaklaşık toplam klor değerleri ile hazırlanmıştır. Bu tabloda YDS sütunları musluk su-

yu ile hazırlanan ve %20 tuzluluğa sahip elektrolitlerle elde edilen değerleri, DS sütunları ise Yeniköy'den alınan ve %18 tuzluluğa sahip deniz suyu ile elde edilen değerleri ifade etmektedir.

Tablo 3 incelendiğinde en yüksek toplam klor derişiminin FTEC 500 ile elde edildiği gözlenmektedir. Ancak FTEC 100 ve FTEC 500 arasındaki tek fark elektrot boyutlarıdır. Elektrot boyutlarının büyümesi, üretilen anot sıvısının daha yüksek derişimde toplam klor içermesini sağlamıştır. Diğer elektroliz hücrelerinde de elektrotların yüzey alanlarının genişlemesiyle aynı sonucun gözleneceği açıktır.

Standart elektroliz hücresinde her iki elektrot genişletilmiş ızgara (*grid*) şeklinde tasarlanmıştır. FTEC 100 de ise anot, standart hücreden farklı olarak, kompakt düzlemsel biçimde tasarlanmıştır. Bu değişiklik toplam klor derişiminde önemli artış sağlamıştır. EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 kodlu elektroliz hücrelerinin FTEC 100 ve standart hücreden en önemli farkı, titanyum elektrotlar üzerindeki metal oksit kaplamanın standart kaplamadan farklı oluşudur. Bu hücrelerin elektrotlarında metal yüzey ile kaplama arasında kullanılan ek katman kutupların ters yönde çalışmasına olanak tanımaktadır. Deniz suyunun içerdiği Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları nedeni ile gerek elektrotlar üzerinde oluşabilecek çökeltiler gerekse membranda meydana gelecek tıkanmalar FTEC 100 ile çalışıldığında kutupların kısa süreli olarak ters yönde çalıştırılması ile giderilebilmektedir. Ancak bu esnada ortaya çıkacak olan ürün dezenfektan olarak kullanılamamaktadır. Bununla birlikte EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 kodlu hücrelerde kutuplar ters yönlerde çalıştırıldığında yine dezenfektan bir sıvı olarak kullanılabilen katot sıvısı üretimi gerçekleştirilmektedir. Tablo 3 ile de verilen değerler göz önünde bulundurulduğunda, EC 100 Nr. 240'ın YDS deneylerinde en yüksek klor derişimini sağladığı, bunun yanı sıra dezenfektan olarak katot sıvısı üretimi yapabildiği anlaşılmaktadır. Bununla beraber bu hücre deniz suyu ile dezenfektan üretiminde EC 100 Nr. 201 kadar etkin olamamıştır. Gemi üzerinde kullanılacak elektrokimyasal sistemin asıl hedefinin deniz suyu kullanılarak yüksek derişimde klor içeren anot sıvısı üretmek olduğu

Tablo 3. Benzer koşullarda farklı hücreler ile üretilen dezenfektanlar

| | Anot sıvısında toplam Cl (mg/L) | | Katot sıvısında toplam Cl (mg/L) | |
|---------------|------------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| | YDS | DS | YDS | YDS |
| Standart | 75 | X | X | X |
| FTEC 100 | 150 | 70 | X | X |
| FTEC 500 | 470 | 240 | X | X |
| EC 100 Nr.201 | 140 | 120 | 90 | 13 |
| EC 100 Nr.240 | 160 | 50 | 140 | 25 |

göz önünde bulundurulursa, en efektif elektroliz hücresinin EC100 Nr. 201 olduğu açıktır. Bu hücrenin kutuplarının ters yönlerde çalıştırılabilmesi çok önemli bir avantajdır.

BaWaPla projesi kapsamında tamamlanmış olan bu doktora çalışması süresinde yapılan elektrokimyasal yöntem uygulaması ağırlıklı deneyler ve proje ortaklarından *Newcastle Upon Tyne Üniversitesi* tarafından gerçekleştirilen mikrobiyolojik testlerin sonuçları dikkate alınarak yeni bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve sistemin işletim parametreleri belirlenmiştir (Pazouki vd., 2010a). Geliştirilen hücrenin elektrotları FTEC 500 ile aynı boyutları sahiptir ve EC100 Nr. 201 ile aynı malzemede tasarlanmıştır. Bu şekilde, hücrenin dezenfektan üretim kapasitesi artırılırken kutupların yönleri değiştirilerek de çalışması sağlanmıştır. Ancak bu hücrede anolit ve katolit bölmelerini ayırmak üzere iyon değişim membran yerine diyafram kullanılmıştır. Yeni hücre tasarımı Ağustos ve Eylül 2009'da Blyth-İngiltere'de kurulan büyük ölçekli pilot sistemde de kullanılarak test edilmiştir (Şekil 15). Pilot sistemde her biri 500 L/sa anot sıvısı üretme hızına çıkabilecek 6 adet elektroliz hücresi kullanılmıştır (Pazouki vd., 2010b). Gerçekleştirilen testlerde IMO tarafından imzaya açılan "Gemilerin Balast Suları ve Sedimanının Kontrolü ve Yönetimi" sözleşmesinde yer alan deşarj standartları sağlamıştır (Carney vd., 2010). BaWaPla sistemi, IMO onayına hazır durumdadır.

Teşekkür

Yazarlar, AB 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma

projesi BaWaPla'nın (Sustainable Ballast Water Management Plant) ortaklarına teşekkürlerini sunmaktadır.



Şekil 15. BaWaPla pilot sistemi

Kaynaklar

- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Aliotta, J. Rogerson, A., Campbell, C.B., Yonge, M., (2003). Ballast water treatment by electroionization, *Proceedings*, 1st International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 61-69, 26-27 March, London.
- Andruschenko, A., Dukhanin A., Rabotnyov, V., Skanunov, Y., Tishkin, S., (2004). Hydrodynamic transonic treatment and filtration of ship ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 264-270, 21-23 July, London.
- Bilgin Güney, C. ve Yonsel, F., (2009). Onboard electrochemically generation of disinfectant for ballast water treatment, *Proceedings*, 13th Congress of International Maritime Association of Mediterranean IMAM 2009, 12-15 Ekim, İstanbul.

- Bilgin Güney, C. ve Yonsel, F., (2011). Effects of ammonia on electrochemical chlorine generation for ballast water treatment, *Proceedings*, International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE 2011, June 19-24, Rotterdam.
- Carney, K.J., Delany, J., Mesbahi, E., Pazouki, K., Rajarajan, N., Emami, K., (2010). Biological, technical and operational assessment and recommendations for system's operational optimization, Teknik rapor, D 5.3, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Dang, K., Yin, P., Sun, P., Xiao, J., Song, Y., (2004). Application study of ballast water treatment by electrolyzing seawater, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 103-110, London.
- Derek, K.G., Duggan, I.C. and MacIsaac, H.J., (2006). Can sodium hypochlorite reduce the risk of species introductions from diapausing invertebrate eggs in non-ballast ships?, *Marine Pollution Bulletin*, **52**, 689-695.
- Hesse, K., Casey, M., Zhou, P., Aslan, F., Schmid, A., Leigh, A., Santos, A., (2008). The TREBAWA ballast water project, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, London, 21-23 July, IMO, 231-242, London.
- Jorquera, A.M., Valencia, G., Eguchi, M., Katayose, M., Riquelme, C., (2002). Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment, *Aquaculture*, **207**, 213-224.
- Kim, E., Shin, K., Kang, J.H., Pak, D., Lee, K.P., Lee, I.S., Rhie, K., (2006). Consideration on the environmental acceptability and biological effectiveness of the electrochemical disinfection system for ballast water management, *Proceedings*, Oceans Asia Pacific Conference, 16-19 May, Singapore.
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., Rennau, J., (1999). Electrochemical water disinfection Part 1: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 861-868
- Leffler, C.E., Rogerson, A., Paul, W., Germaine, G., Elliot, M., Antonelli, V., Grubs, S., Campbell, C., Beall, G., Salamone, A., (2004). Electro-sanitization of ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 111-120, London.
- Mackey, T.P., Tagg, R.D., Parsons, G.M., (2000). Technologies for ballast water management, *Proceedings*, 8th ICMES/SNAME New York Metropolitan Section Symposium, May 22-23, New York.
- Matousek, R.C., Hill, D.W., Herwig, R.P., Cordell, J.R., Nielsen, B.C., Ferm, N.C., Lawrence, D.C., Perrins, J.C., (2006). Electrolytic sodium hypochlorite system for treatment of ballast water, *Journal of Ship Production*, **22**, 3, 160-171.
- Röpell, H., Mann, T., (2004). A new modular concept for the treatment of ships ballast water-the Haman project, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 271-273, London.
- Pazouki, K., Mesbahi, E., Enshaei, H., Leigh, T., Lavery, M., (2010a). The assembly of the full-scale BaWaPla system, Teknik rapor, D 3.2, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Pazouki, K., Mesbahi, E., Enshaei, H., Leigh, T., Lavery, M., (2010b). BaWaPla system improvement and optimization, Teknik rapor, D 3.5, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Stocks, D.T., O'Reilly, M., McCracken, W., (2004). Sodium hypochlorite as a ballast water biocide, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, London, 21-23 July, 137-148, London.
- Tsolaki, E., Pitta, P., Diamadopoulos, E., (2010). Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemia salina* as indicator, *Journal of Chemical Engineering*, **156**, 305-312.
- Vijayaraghavan, K., Ramanujam, T.K., Balasubramanian, N., (1999). In situ hypochlorous acid generation for the treatment of syntan wastewater, *Waste Management*, **19**, 319-323.
- Wright, D.A., Dawson, R., (2004). Some shipboard trials of ballast water treatment systems in the United States, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 243-257, London.
- Zhang, S., Yang, C.D., Gong, W., Wang, Q., Xiao, J., Zhang, H., Wang, Q., (2004). Effects of the chlorination treatment for ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 148-157, London.