



**İKİ KOMPARTMANLI BİPOLAR MEMBRAN
ELEKTRODİYALİZİ İLE AMONYUM KLORÜR VE
SODYUM KLORÜR İÇERİKLİ ÇÖZELTİDEN
AMONYAK OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ**

Fatemah ABBASI

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2025

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**İKİ KOMPARTMANLI BİPOLAR MEMBRAN ELEKTRODİYALİZİ İLE
AMONYUM KlorÜR VE SODYUM KlorÜR İÇERİKLİ ÇÖZELTİDEN
AMONYAK OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ**

(Investigation of Ammonia Formation From Solution Containing Ammonium Chloride and Sodium Chloride by two-compartment Bipolar Membrane Electrodialysis)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatemeh ABBASI

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum
Şubat, 2025

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Fatemeh ABBASI tarafından hazırlanan “İki Kompartmanlı Bipolar Membran Elektrodializi ile Amonyum Klorür ve Sodyum Klorür İçerikli Çözeltilerden Amonyak Oluşumunun İncelenmesi” başlıklı çalışması 06 / 02 / 2025 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği, Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Osman Nuri ATA <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr.Öğr. Üyesi. Meltem KIZILCA ÇORUH <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	DOÇ.Dr. ERBİL KAVCI <i>Kafkas Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Prof.Dr. Osman Nuri ATA* danışmanlığında sunulan “İki Kompartımanlı Bipolar Membran Elektrodializi ile Amonyum Klorür ve Sodyum Klorür İçerikli Çözeltiden Amonyak Oluşumunun İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnet’in Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	8	30
Materyal ve Yöntem	4	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	2	20
Sonuç ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	6	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Fatemeh ABBASI	Prof. Dr. Osman Nuri ATA
10.2.2025	10.2.2025
İmza:	İmza:
Aslı Islak İmzalıdır	Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Eğitim sürecimin her aşamasında tecrübelerini ve bilgi birikimini benimle paylaşan, desteğini esirgemeyen ve birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, yüksek lisans sürecim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşarak bana destek olan jüri üyelerine teşekkür ederim. Bunun yanı sıra, akademik ve manevi anlamda her zaman yanımda olan Sayın Dr. Duygu Adıgüzel'e şükranlarımı sunarım.

Bu süreçte her zaman yanımda olan, sevgileri ve sabırlarıyla bana güç veren sevgili aileme, özellikle babam Mohammad ABBASI'ye ve annem Tayebah KHORYANI'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, bu çalışma, kendi aydınlık gelecekleri için umut ve coşkuyla dolu olan tüm İranlı genç kızlara ithaf edilmiştir.

Fatemeh ABBASI

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İKİ KOMPARTMANLI BİPOLAR MEMBRAN ELEKTRODİYALİZİ İLE AMONYUM Klorür VE SODYUM Klorür İÇERİKLİ ÇÖZELTİDEN AMONYAK OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

Fatemeh ABBASI

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Amaç: Amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum klorür (NaCl) içeren bir çözelti kullanarak iki kompartımanlı bipolar membran elektrodializ (BMED) ile amonyak (NH_3) oluşum sürecini incelemektir. Bu çalışma, farklı operasyonel koşulların performans kriterleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve BMED'in, karbonat sodyumunun (Na_2CO_3) üretim yöntemi olan Solvay sürecindeki distilasyon ünitesine alternatif olarak incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

Yöntem: Bu çalışmada, iki kompartıman BMED'in performansı temel operasyonel parametrelerin etkileri incelenerek değerlendirilmiştir. İncelenen parametreler arasında uygulanan voltaj farkı, besleme çözeltisindeki tuz konsantrasyonu, ED hücre sayısı ve kullanılan bipolar membranların türü yer almaktadır. Her bir parametre, kontrollü koşullar altında bağımsız olarak değiştirilmiş ve bunların performans kriterleri üzerindeki etkileri, asit ve baz üretim konsantrasyonu ve tuzun ürünlere dönüşüm oranı açısından test edilmiştir. Bu yaklaşım, ED sürecinin performansını etkileyen faktörlerin kapsamlı bir şekilde analiz edilmesine olanak sağlamıştır.

Bulgular: İki kompartımanlı BMED prosesi ile amonyum klorür ve sodyum klorür çözeltilerinden amonyak ve hidrojen klorür oluşum sürecini akım/potansiyel ve membran türünün etkilediği belirlenmiştir. Aynı koşullar altında daha düşük elektrik direncine sahip PCCell membranlar ile prosesleme hızının daha yüksek elektrik direncine sahip Fumatech membranlara kıyasla çok yüksek olduğu bulunmuştur. 270 dakikalık bir proseslemede PCcell membranlar ile üretilen amonyum hidroksit miktarının Fumatech membranlara kıyasla 2,25 kat daha büyüktür. Ayrıca artan akım ve potansiyelin tüm proses performans kriterlerini iyileştirdiği belirlenmiştir.

Sonuç: Bu çalışmanın sonuçları, iki kompartımanlı BMED prosesinin, Solvay prosesinin distilasyon ünitesinin yerine kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Solvay prosesi, soda, bipolar membranlı elektrodializ, bipolar membran, iki kompartıman.

Şubat 2025, 74 sayfa

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

INVESTIGATION OF AMMONIA FORMATION FROM SOLUTION CONTAINING AMMONIUM CHLORIDE AND SODIUM CHLORIDE BY TWO-COMPARTMENT BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS

Fatemeh ABBASI

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Purpose: The aim is to investigate the process of ammonia (NH_3) formation using a solution containing ammonium chloride (NH_4Cl) and sodium chloride (NaCl) through two-compartment bipolar membrane electrodialysis (BMED). This study was conducted to evaluate the effects of different operational conditions on performance criteria and to examine the potential of BMED as an alternative to the distillation unit in the Solvay process, which is a method for producing sodium carbonate (Na_2CO_3).

Method: In this study, the performance of the two-compartment BMED was evaluated by examining the effects of key operational parameters. The parameters investigated include the applied voltage difference, the salt concentration in the feed solution, the number of ED cells, and the type of bipolar membranes used. Each parameter was independently varied under controlled conditions, and their effects on performance criteria were tested in terms of acid and base production concentration and the conversion rate of salt into products. This approach has enabled a comprehensive analysis of the factors affecting the performance of the ED process.

Findings: It has been determined that the formation process of ammonia and hydrogen chloride from ammonium chloride and sodium chloride solutions is influenced by current/potential and membrane type in the two-compartment BMED process. Under the same conditions, it was found that the processing rate with PCCell membranes, which have lower electrical resistance, is significantly higher compared to Fumatech membranes, which have higher electrical resistance. In a 270-minute processing period, the amount of ammonium hydroxide produced with PCCell membranes was found to be 2,25 times greater than that produced with Fumatech membranes. Additionally, it was determined that increasing current and potential improved all process performance criteria.

Results: The results of this study have shown that the two-compartment BMED process has the potential to replace the distillation unit of the Solvay process.

Keywords: Solvay process, soda, bipolar membrane electrodialysis, bipolar membrane, two-compartment.

February 2025, 74 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	3
Membran Teknolojileri	3
Membranların tarihsel gelişimi	3
Membran ve membran prosesleri.....	3
Membran Modül Şekilleri	7
Levha-çerçeve membran	8
Hallow fiber membran modülü	8
Spiral sargılı membran modülü	9
Tübüler (borusal) membran modülü	9
Membranların Yapı ve Morfolojisi	9
Gözeneksiz (yoğun) membranlar	9
Gözenekli membranlar	10
Membranların Malzemeleri.....	11
Organik membranlar	11
İnorganik membranlar	11
Diğer membranlar	11
Elektrodiyaliz (ED)	13
Elektrodiyaliz sürecinin prensipleri	14
Süreç parametreleri	14
Elektrodiyaliz uygulamaları	15
Elektrodiyaliz hücresi.....	16
Bipolar Membranlar (BM)	17

Bipolar membranlı elektroliz	18
İyon Değiştirici Membranlar.....	19
İyon değiştirici membranların tarihsel gelişimi	19
İyon değiştirici membran prosesleri.....	21
Solvay Prosesi	21
Solvay prosesi ve distilasyon atığı	22
Literatür Özeti	23
MATERYAL VE METOT	28
Materyal	28
Deney Seti	28
Yöntem.....	30
Elektrokimyasal yöntem.....	30
Elektrodiyaliz deneyleri	32
Asit konsantrasyonu	34
Beslemedeki amonyum klorürün hidrojen klorüre dönüşüm %	34
Amonyum hidroksit konsantrasyonu	34
Beslemedeki amonyum klorürün amonyum hidrokside dönüşüm %	35
ARAŞTIRMA BULGULARI	36
Akım ve Potansiyel Farkının Performans Kriterleri Üzerine Etkisi	36
Besleme Konsantrasyonunun Performans Kriterleri Üzerine Etkisi.....	45
Hücre Sayısı Performans Kriterleri Üzerine Etkisi.....	51
Farklı Membran Türleri Performans Kriterleri Üzerine Etkisi	58
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR.....	63
EKLER	68
EK-1. Besleme iletkenlik değerinde zamanla değişim	68
EK-2. Asit iletkenlik değerinde zamanla değişim.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	74

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Elektrodializ İçin Kullanılan Membran Özellikleri (Pccell Gmbh)	28
Tablo 2. Kullanılan Hücre ve Membran Sayısı	30
Tablo 3. Deney Planı	33
Tablo 4. Deneyin Özellikleri Farklı Voltaj ve Amperlerde	36
Tablo 5. Farklı Besleme Konsantrasyonlarında Deney Özellikleri	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Membran ayırma prosesi.....	4
Şekil 2. Ters osmozun şematik gösterimi.....	5
Şekil 3. Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi	6
Şekil 4. Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi.....	7
Şekil 5. Geometrik şekillerine göre membranlar	8
Şekil 6. Elektrodializ temel çalışma prensibi	14
Şekil 7. Elektrodializ hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH) (Mohammadali 2019).....	16
Şekil 8. Solvay prosesinin şeması	22
Şekil 9. (a) PCCell ED 64 004 BMED sistemi, (b) İskelet yapısı polipropilen ve bağlantı elemanları polietilen olan BMED hücresi, (c) Poplama seti	29
Şekil 10. Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi	30
Şekil 11. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde besleme çözeltisinin pH değerinin zaman ile değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)	40
Şekil 12. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde baz konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)	41
Şekil 13. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde asit konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)	42
Şekil 14. Farklıakım ve potansiyel farkının değerlerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b).....	44
Şekil 15. Farklıakım ve potansiyel farkının değerlerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b).....	45
Şekil 16. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde besleme çözeltisinin pH değerinin zaman ile değişimi.....	47
Şekil 17. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde baz konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi	48
Şekil 18. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde asit konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi	49
Şekil 19. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi	50
Şekil 20. Farkli besleme konsantrasyonunun farki değerlerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi	51

Şekil 21. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde besleme çözeltisinin pH zamanla değişimi	53
Şekil 22. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde asit konsantrasyonu zamanla değişimi	54
Şekil 23. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde baz konsantrasyonu zamanla değişimi	55
Şekil 24. Hücre sayısı farkı deneylerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi, 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) ..	56
Şekil 25. Hücre sayısı farkı deneylerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi, 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) ..	57
Şekil 26. Farklı membran türleri farkının değerlerinde besleme çözeltisinin phdeğerinin zamanla değişimi	59
Şekil 27. Farklı membran türleri farkının değerlerinde baz konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi	60
Şekil 28. Farklı membran türleri farkının değerlerinde asit konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi	60
Şekil 29. Farklı membran türleri farkının değerlerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi	61
Şekil 30. Farklı membran türleri farkının değerlerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi	61
Şekil 31. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde besleme iletkenliğinin değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)	68
Şekil 32. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde besleme iletkenliğinin değerinin zamanla değişimi	69
Şekil 33. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde besleme çözeltisinin iletkenliğinin zamanla değişimi	70
Şekil 34. Farklı membran türleri farkının değerlerinde besleme iletkenliğinin değerinin zamanla değişimi	70
Şekil 35. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde asit iletkenliğinin değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b).....	71
Şekil 36. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde asit iletkenliğinin değerinin zamanla değişimi	72
Şekil 38. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde asit çözeltisinin iletkenliğinin zamanla değişimi.....	73

Şekil 39. Farklı membran türleri farkının değerlerinde asit iletkenliğinin değerinin zamanla değişimi	73
--	----



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

ADM	Anyon Değişim Membran
BM	Bipolar Membran
BMED	Bipolar Membran Elektrodializ
DW	Distillation Waste
ED	Elektrodializ
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
TO	Ters Osmoz
UF	Ultrafiltrasyon

GİRİŞ

Gelişmiş sanayi genellikle doğal kaynaklara zarar verir ve çevresel kirliliğe yol açar. Bu nedenle, sürdürülebilir ve yeşil sanayiye duyulan ihtiyaç her zamankinden daha önemlidir. Sürdürülebilir sanayi, mevcut ihtiyaçları karşılamalıdır, ancak çevreye zarar vermemelidir ve gelecek nesillerin de bu kaynaklardan yararlanabileceği şekilde düşünülmelidir. Bu amaç, tüketim ve üretim kalıplarının sorumlu yöntemlerle değiştirilmesini ve endüstriyel altyapının sürekli olarak güncellenmesini gerektirir (Halkman *et al.* 2000).

Çeşitli sürdürülebilir sanayi çalışmalarında, çevresel etkilerin azaltılması, doğal kaynakların verimliliğinin artırılması ve gelecek nesiller için sağlıklı bir çevre garantisi hedeflenmektedir. Bu çalışmalar genellikle dört ana bölüme ayrılmaktadır: yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, enerji ve kaynak verimliliğinin artırılması, atık yönetimi ve geri kazanımı ile yeşil teknolojilerin ve yenilikçi süreçlerin geliştirilmesi (Deng *et al.* 2023).

Bu teknolojilerden biri, giderek daha fazla sürdürülebilir sanayi ve yeşil kimya alanında ilgi gören elektrodializ (ED) süreçleridir. Bu süreçler, seçici geçirgen membranlar aracılığıyla kimyasal maddeleri elektriksel koşullarda ayırarak enerji tüketimini azaltır ve atık üretimini engeller. Bu süreçler, su ve endüstriyel atık su arıtımında oldukça etkili olup, su kaynaklarının korunmasına yardımcı olmaktadır (Kabay *et al.* 2016).

Sodyum karbonat (Na_2CO_3) üretiminde kullanılan *Solvay* prosesinin atık üretimi, bu proseste buharlaştırma ünitesinden (DW) elde edilen NaCl (Sodyum klorür), NH_4Cl (Amonyum klorür) ve CaCl_2 (Kalsiyum klorür) gibi tuzları içerir (Dursun *et al.* 2021). Bu atıkları yönetmek için, *Solvay* prosesinde ayırma adımı olarak bipolar membran elektrodializi (BMED) geliştirilmiştir. Bu yöntem, NaCl ve NH_4Cl besin çözeltisini kullanarak, kimyasal ilave edilmeden, BMED sistemi ile HCl (hidroklorik asit), NaOH (Sodyum hidroksit), NH_3 (Amonyak) ve saf su üretir. BMED tamamlandığında, NaOH ve HCl ticari malzeme olarak değerlendirilebilirken, NH_3 , *Solvay* sürecindeki amonyak (NH_3) ihtiyacını karşılamak için emme kolonuna geri döner. BMED prosesi, geleneksel elektrodializ (ED) tuz ayırıştırma mekanizmasını, bipolar membran (BM) proseslerinin su ayırışma fonksiyonuyla elektriksel alanda birleştirir (Öner and Ata 2018).

Bu çalışmada, NaOH ve HCl'nin BMED süreci ile NaCl ve NH_4Cl çözeltisinden üretimini etkileyen parametreler incelenmiştir. İşlem parametreleri arasında başlangıç tuz

konsantrasyonu ,akım/voltaj değişimi ,hücre sayısı ve iki farklı türde BM bulunmaktadır. İşlem performans kriterleri olarak üretilen (asit ve baz) konsantrasyon ,ürün tabanlı (asit ve baz) dönüşüm ,akım verimi ve ürün saflığı seçilmiştir.

Bu çalışma ,endüstriyel sodyum bikarbonat (NaHCO_3) üretiminde (*Solvay* süreci kullanılarak) BM diyaliz biriminin geleneksel damıtma üniteleri yerine kullanımının daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir yöntem olup olmadığını araştırmıştır. Sonuçlar, BM diyaliz sürecinin, HCl ve NaOH gibi ekonomik kimyasalların üretiminde ve yüksek kalitede su üretiminde etkili olduğunu ve fazladan atık oluşumu yapmadan bu sürecin sürdürülebilir olduğunu göstermiştir.



KURAMSAL TEMELLER

Membran Teknolojileri

Membranların tarihsel gelişimi

Membran teknolojisi, 18. yüzyılda L'abbé Nolet'in suyun membranlardan geçişini "osmoz" terimiyle tanımlamasıyla başlamıştır. 19. yüzyılda ve 20. yüzyılın başlarında, Membranlar çoğunlukla laboratuvarlarda bir araç olarak kullanılmaktaydı. Mesela, Pfeffer ve Traube'in çalışmaları, van't Hoff'un ideal seyreltik çözeltilerin davranışlarını açıklayan teorik çerçeveler geliştirmesine olanak sağladı. Bu dönemde, yarı geçirgen membranların özellikleri, fiziksel ve kimyasal teorilerin gelişiminde önemli bir rol oynamıştır.

1950'lerin sonları ve 1960'ların başlarında ED, endüstriyel ölçekte tuzlu suyun tuzdan arındırılması için etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. İlk iyon değiştirici membranlar, 1880-1900 yılları arasında Ostwald tarafından keşfedilen elektrolit geçirimsizliği ilkeleri üzerine kurulmuştur (Ostwald 1890). Donnan, membran potansiyelini tanımlayarak (Donnan 1911b), iyon değişimi sürecine katkıda bulunmuştur. ED'in ilk pratik uygulamaları 1903 yılına dayanmakta ve bu alanda yapılan çalışmalar, 1940'larda daha etkili sentetik iyon değişim membranlarının geliştirilmesi ile hız kazanmıştır (Haagen and Helfferich 1959).

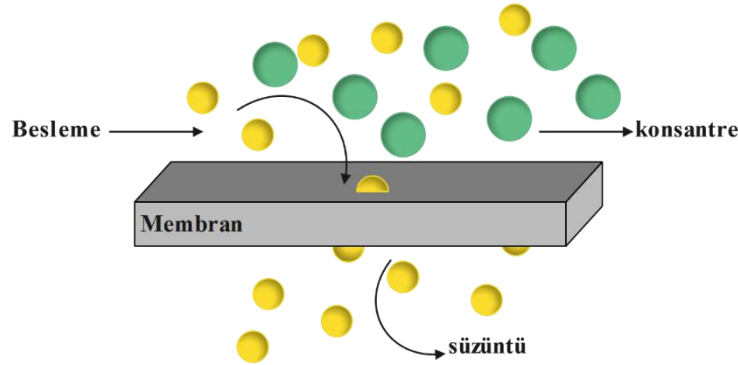
1960'lı yıllarda, Loeb-Sourirajan prosesi sayesinde ters osmoz (TO) membranlarının geliştirilmesi, endüstriyel uygulamaların yaygınlaşmasına öncülük etmiştir. Bu membranlar, suyun tuzdan arındırılmasında pratik bir yöntem sunmuştur (Baker 2012). 1960'ların başında, ilk mikrofiltrasyon (MF) membranları ticari olarak piyasaya sürüldü ve bu süreç, suni böbrek gibi tıbbi uygulamalarda da önemli gelişmelere yol açtı (Kolff and Berk 1944).

1980'lerde gaz ayırma proseslerinin gelişimi, membran teknolojisinde önemli bir ilerleme sağladı. Örneğin, hidrojenin ayrıştırılmasında kullanılan Monsanto Prism® membranı, bu alandaki ilk önemli çalışmalardan biridir (Henis and Tripodi 1980). Sonuç olarak, membran teknolojisi, zamanla endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına yayılmış ve farklı alanlarda yenilikçi çözümler sunmuştur.

Membran ve membran prosesleri

Membran, bazı maddelerin daha serbest geçişine izin verirken diğerlerinin geçişini engelleyen ve iki faz arasında seçim yapan bir bariyer olarak tanımlanan yarı geçirgen bir

malzemedir (Baker 2012). Membranlar, polimer, seramik, sıvı, metal veya camdan oluşan ince katmanlardır ve gözeneksiz/gözenekli, kompozit veya simetrik/asimetrik olarak olabilirler (Yusuf *et al.* 2020). Ayırıştırma prosesinin gerçekleştirilmesi için, bir membran üzerinde bir sürücü kuvveti (konsantrasyon farkı (ΔC), basınç farkı (ΔP), elektrik potansiyel farkı (ΔE) veya sıcaklık farkı (ΔT) gibi oluşturulması gereklidir (Wallis and Meunier 2024Dell'Annunziata *et al.* 2021). Membran proseslerinin avantajları arasında daha az enerji tüketimi, düşük sıcaklık ve basınçta prosese imkanı, yüksek kalitede çıkış suyu, daha az alan kaplama, otomasyon imkanı ve damıtma, adsorpsiyon, ekstraksiyon ve yüzey adsorpsiyonu gibi geleneksel ayırma yöntemlerine kıyasla çok az kimyasal madde tüketimi sayılabilir. Ancak, membranların sınırlı ömrü, düzenli bakım ihtiyacı, membran tıkanması ve performans düşüşü gibi dezavantajları da göz ardı edilmemelidir. Tıkanmanın en önemli nedenleri arasında çamur birikimi, organik madde adsorpsiyonu ve mineral çökmesi sayılabilir (Panayotova and Panayotov 2021; Gupta and Anandkumar 2023). Bugünlerde membran uygulamaları çeşitli endüstrilerde yaygınlaşmıştır: endüstriyel ve evsel atık su arıtımı, suyun tuzsuzlaştırılması, biyoteknoloji ve gıda endüstrileri, Kimyasal proses sanayii. Buna ek olarak, tıp endüstrisi de bu teknolojiye faydalanmaktadır; yapay organ üretimi, ilaç salımının kontrolü ve kan ve idrar diyalizi gibi alanlarda (Wenten 2005 Baker 2012). Şekil 1'de bir membran sistemindeki farklı fazlar şematik olarak sunulmaktadır. Bu sistemde, besleme fazı (Faz I), konsantre (Faz III) fazı ve süzüntü akımları (Faz II) olmak üzere üç ana faz bulunmaktadır.

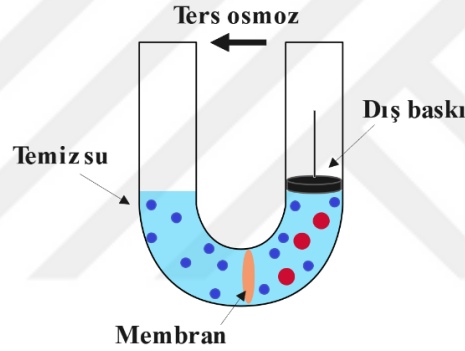


Şekil 1. Membran ayırma prosesi

Membranların sınıflandırması, uygulanan basınca, gözenek çapına, geçirgenliğe ve moleküler ağırlık kesme noktasına dayanmaktadır. Su ve atık su prosese süreçlerinde sıkça kullanılan yöntemler arasında TO, nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve MF bulunmaktadır (Sadr and Saroj 2015).

Ters osmoz (TO)

TO, bir ayırma sürecidir ve bu süreçte, su bir çözeltiden daha yüksek konsantrasyona sahip olan bir çözeltiden, yarı geçirgen bir membran aracılığıyla ve basınç uygulanarak daha düşük konsantrasyona sahip bir çözeltiye geçer (Şekil 2). Bu süreçte, membran sadece suya ve diğer çözücülere geçiş izni verirken, düşük moleküler ağırlığa sahip organik ve inorganik bileşiklerin ve tuzların geçişini engeller. Genel olarak, tuz tutma oranı %98 ile %99,9 arasında değişmektedir (Greenlee *et al.* 2009). Üretilen suyun kalitesi, giriş suyundaki tuz konsantrasyonu, basınç ve membranların tuz geçirgenlik katsayısı gibi faktörlere bağlıdır. TO’da kullanılan membranların gözenek çapları 0,1 ile 1,5 (nm) arasında değişmektedir. Bu sürecin kullanım alanlarına atık su arıtımı, suyun sertliğinin azaltılması, deniz suyundan tatlı su elde edilmesi, gıda ve ilaç ürünlerinin yoğunlaştırılması ve su kalitesinin iyileştirilmesi örnek olarak verilebilir (Scott 1995).

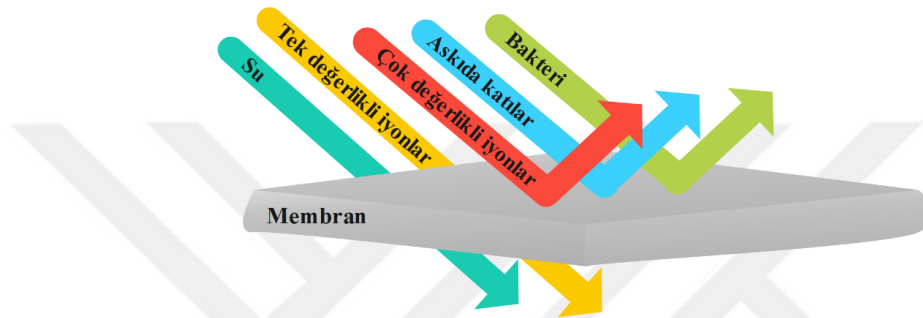


Şekil 2. Ters osmozun şematik gösterimi

Nanofiltrasyon (NF)

NF çok değerlikli iyonları, örneğin sülfat ve karbonatları iyi bir şekilde tutan, tek değerlikli iyonların geçişine izin veren bir süreçtir (Şekil 3). Yüzeyi hafif yüklenmiş NF membranlarına 3 ila 40 bar aralığında basınç uygulandığında, moleküler ağırlığı 200 gram/mol'den yüksek olan laktoz, sakkaroz ve glikoz gibi organik bileşikler etkili bir şekilde karışımdan ayrılır ve 0,001 ile 0,005 mikrometre çapında olan tek değerlikli iyonlar membrandan geçer. NF membranlarının kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri, su geçirgenliği, çözülmüş maddelere karşı seçicilik, mekanik ve termal dayanıklılık ile antifouling özelliklerini belirler. Bu unsurlar, NF uygulamalarında ayrıştırma verimliliğini ve işletme maliyetlerini önemli ölçüde etkiler (Ji *et al.* 2017). Bu membranların gözenek çapı yaklaşık 0,001 mikrometredir. Bu süreç, tuzlar, organik maddeler (sakkaroz, yumurta albümini ve boyalar gibi), ağır metaller, pestisitler ve dezenfeksiyon yan ürünleri de dahil olmak üzere geniş bir kirlenici yelpazesinin giderilmesinde kullanılmaktadır. NF'un diğer uygulamaları arasında

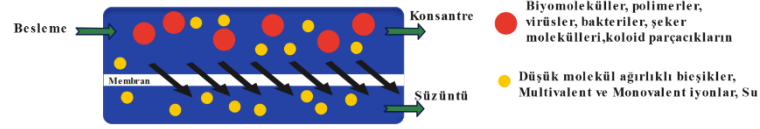
gıda, tekstil ve ilaç endüstrilerinde organik maddelerin yoğunlaştırılması, süt ve tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması, metal endüstrisinde metal sülfatların ve nitratların ayrıştırılması ve su ile atık su arıtma prosesleri yer almaktadır. Ayrıca, NF TO öncesi etkili bir ön arıtma olarak da kullanılmaktadır. TO sisteminde, 200 psi basınç altında tek değerli iyonların %98-99'u giderilirken, NF sisteminde bu oran %50 ile %90 arasında değişmektedir. Bu durum, TO tarafından üretilen suyun kalitesinin, NF tarafından üretilen suya göre daha yüksek olmasına neden olur. Bu iki sistem arasındaki bir diğer önemli fark, NF sisteminin çalışması için gereken besleme basıncının, TO sistemine göre daha düşük olmasıdır. Ayrıca, NF membranlarının kirlenme hızı, TO membranlarına göre daha yavaştır (Mohammad *et al.* 2015).



Şekil 3. Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi

Ultrafiltrasyon (UF)

UF yöntemi Şekil 4'te gösterilmiştir. UF yöntemi, gözenek çapı 0,005 ila 0,1 mikron arasında değişen membranlar kullanır. Bu sayede, molekül ağırlığı kesme değeri (MWCO) 1000 ile 500,000 dalton arasında değişen makromolekülleri içeren sıvılar saflaştırılır, ayrıştırılır veya konsantre edilir. Genel olarak, bu proses biyomoleküller, polimerler, virüsler, bakteriler, şeker molekülleri ve koloid parçacıkların tutulması için uygundur (Singh 2006). UF, gıda ve süt ürünleri, ilaç, kimya, tekstil, metalurji, deri ve kâğıt gibi birçok endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Günümüzde ticari olarak kullanılan UF membranlarının çoğu, polimerik malzemelerden üretilir. Örneğin, poliviniliden florür, alifatik poliamidler, polisülfon, poliakrilonitril, poliamid, selüloz, polieter sülfon ve polieter eterketon bu malzemelerden bazılarıdır. Ayrıca, UF membranları seramik gibi inorganik malzemelerden, özellikle de zirkonya (ZrO_2) ve alümina (Al_2O_3) kullanılarak da üretilir. UF ayrışması esas olarak, çözünen maddenin membrandaki boyutuna ve şekline ve çözünen maddenin hareketinin doğrudan uygulanan basınca bağlıdır. Çalışma basıncı genellikle 3 ila 10 bar arasında değişir (Mulder 2012).



Şekil 4. Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi

Mikrofiltrasyon (MF)

MF düşük basınç koşullarında çalışan ve genellikle 2,0 bara kadar çalışan bir membran (MF) sürecidir. Gazlarda veya sıvılarda 0,5 ile 10 mikrometre boyutundaki parçacıkları ayırmada kullanılan MF membranlarının gözenek çapları 10 ila 0,05 mikrometre arasında de i ir. MF membranlarının üretiminde kullanılan malzemeler organik (polimerik) veya inorganik (seramik, cam, metal) olabilir. Daha iyi termal ve kimyasal dirençlerinden dolayı, genellikle inorganik membranlar polimerik membranlara tercih edilir. MF süreci, ilaç ve gıda endüstrilerinde, atık su arıtımında, yarı iletken endüstrisinde saf su üretiminde partikül gideriminde, meyve suyu, bira ve şarap berrakla tırmada, koloidal oksitlerin geri kazanılmasında, petrol-su emülsiyonlarının ayrılmasında kullanılmaktadır (Mulder 2012).

Membran Modül  ekilleri

Membranlar, dört temel geometriye sahiptir ( ekil 5). Bu geometriler, levha- er eve, spiral sargılı, hallow fiber membran ve tübüler (borusal) membran olarak sınıflandırılabilir (Gürel and Büyükgüngör 2015).



Şekil 5. Geometrik şekillerine göre membranlar

Levha-çerçeve membran

Levha ve çerçeve modülleri, en antik membran sistem türlerinden biridir. Membran, ürün ara parçaları ve besleme ara parçaları arasında katmanlar halinde, iki son levha arasında yerleştirilmiştir (Baker 2012). Besleme karışımı, membran içinden geçirilir; bu karışımın bir kısmı membran üzerinden geçerek permeate kanalına girer ve permeate maddesinin toplandığı manifolda doğru yol alır. Küçük ölçekli uygulamalar için tasarlanan levha ve çerçeve üniteleri, diğer ünitelerle karşılaştırıldığında daha maliyetlidir ve her levha için gerekli olan contalar nedeniyle sızıntı önemli bir sorundur. Günümüzde, levha ve çerçeve modülleri pervaporasyon ve ED sistemlerinde kullanılmakta olup, yüksek kirleticili besleme ile sınırlı sayıda UF ve TO sistemlerinde de kullanılmaktadır (Günther *et al.* 1996).

Hallow fiber membran modülü

Hallow fiber membranlar, UF teknolojisi temel alınarak çalışır ve su ve atık su arıtımı, içecek ve gıda endüstrileri, biyoteknoloji gibi çeşitli sektörlerde kullanılır. Bu membranlar, içten dışa veya dıştan içe akışlarla çalışır; bu şekilde sıvılar merkezden girer ve membran duvarından geçer. Bu membranların esnek tasarımı ve yüksek geçirgenliği, büyük hacimlerde sıvının kolay dolaşımıyla işlenmesini sağlar. Sonuç olarak, boş lif membranlar, minimum alan ve

enerji tüketimi ile büyük sıvı hacimlerinin filtrelenmesi için kompakt ve ekonomik bir çözüm olarak öne çıkar (Mat *et al.* 2014).

Spiral sargılı membran modülü

Spiral sargılı membranlar genellikle TO veya NF (nano filtrasyon) teknolojilerini kullanır. Spiral sarılı modüllerin en temel uygulaması TO'dur ve bu modüller 4-6 adet spiral şekilde sarılı membrandan oluşur. Genellikle bir basınçlı tank içerisinde seri olarak birbirine bağlanırlar (Baker 2012). Membran yüzeyinde akan besleme çözeltisinin bir kısmı, membran yaprakları arasından filtre edilir. Bu çözelti, bir toplama borusu aracılığıyla dışarı çıkarak merkeze doğru hareket eder. Her bir spiral sarılı modül, 1-2 m² yüzey alanına sahip merkezi bir toplama borusunun etrafına sarılmış çok sayıda membran tabakası bulundurur. Bu membranlar, deniz suyu arıtımı, tuzlu su arıtımı, su yumuşatma ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında oldukça başarılıdır ve süt, gıda ve ilaç ile ilgili uygulamalarda kullanılır (Lin *et al.* 2021).

Tübüler (borusal) membran modülü

Tübüler membranlar, diğer membran sistemlerine göre daha büyük boyutlara sahiptir ve sayıları 1 ile 100 arasında değişen, sert ve gözenekli borular içerisinde boyuna yerleştirilmiş membranlar içerir. Bu membranlar, dayanıklı polimerik materyallerden üretilmiştir ve viskoz akışlar ve katı madde içeren sıvılar için oldukça uygun olan dayanıklı ve düşük enerjili bir yapıya sahiptir. Sürekli ve tekrarlanabilir prosese döngüleri, kullanım kolaylığı, yüksek verimlilik, yüksek akış hızı ve ayrıştırma oranı bu membranların en belirgin özelliklerindendir. Tübüler membranlar, askıda katı maddeler, mikroorganizmalar, koloidal parçacıklar ve istenmeyen proteinleri silika kullanmadan kolayca uzaklaştırabilir ve zorlu endüstriyel ortamlarda yağ, ağır metal, gres ve askıda katı maddelerle kirlenmiş atık suların arıtımı için idealdir. Ancak, bu modüllerin kullanımı şu anda çoğunlukla UF prosesi ile sınırlıdır (Barredo-Damas *et al.* 2012).

Membranların Yapı ve Morfolojisi

Bir diğer membranların sınıflandırma yöntemi, morfoloji ve yapılarının temelinde yapılmaktadır. Aşağıda bu konuya değineceğiz.

Gözeneksiz (yoğun) membranlar

Gözeneksiz (yoğun) membranlar, gözle görülür bir gözenegi olmayan yoğun bir yapıya sahip olan ve bu nedenle suyun içinden geçişi oldukça yavaş olan bir tür membrandır. Bu membranlar, çoğunlukla TO ve gaz ayırma proseslerinde kullanılırlar. Yoğun membranlar, seçici geçirgenlik özelliğine sahip olduklarından, moleküllerin membrandan geçebilmesi için

membran materyalinde çözünmeleri gerekmektedir. Bu tip membranların başlıca kullanım alanları arasında su arıtma, gaz ayırma ve kimya endüstrisinde kimyasal maddelerin ayrıştırılması ve saflaştırılması yer alır (Tung *et al.* 2014).

Gözenekli membranlar

Gözenekli membranlar, genellikle seçici özellik göstermez, çünkü ideal boyuta sahip her bileşik, gözenekler arasında basit difüzyon yoluyla taşınabilir. Ancak bu süreçte, çözünen moleküllerin membran malzemesi içinde çözünmesi de sıkça gözlemlenebilir. Gözenekli membranlarda ayırım özelliğini belirleyen faktör, kullanılan malzemenin türü değil, gözeneklerin büyüklüğüdür ve bu büyüklük, parçacıkların veya moleküllerin boyutlarına göre değişir. Ayrıca, gözenekli membranlar yapısal olarak simetrik, asimetrik ve kompozit formlara ayrılabilir (Aslan 2016).

Simetrik gözenekli membranlar

Simetrik gözenekli membranlarda tüm gözenekler, membranın her bir kesitinde eşit boyutlara sahiptir ve bu boyut, membran boyunca neredeyse sabittir. Membranın yüzeyiyle temas eden su moleküllerinin, tüm gözeneklerde aynı büyüklükteki açıklıklardan geçmeye çalışması, suyun akışına karşı önemli bir direnç oluşturur. Bu durum, suyun küçük çaplı gözeneklerden zorlukla sızarak ilerlemesi nedeniyle ortaya çıkar (Aslan 2016).

Asimetrik gözenekli membranlar

Asimetrik membranlar, anizotropik özelliklere sahip olup, morfoloji ve geçirgenlik gibi iki temel katmandan oluşmaktadır. Bu tür membranlar, kalın gözenekli bir alt yapı katmanı üzerine inşa edilmiş, yoğun ve ince bir üst katman ile karakterize edilir. Su, bu membranlardaki yüzeydeki küçük gözeneklerden dağıldıktan sonra, daha büyük alt gözeneklerden geçerek, daha düşük toplam hidrolik direncin sağlanmasını edilmelerini sağlar. Asimetrik membranlar, simetrik membranlarla karşılaştırıldığında, daha etkili ayırma performansı sunar ve aynı zamanda daha yüksek geçirgenlik değerleri ile dikkat çeker (Aslan 2016).

Kompozit membranlar

Bazı membranlar, farklı gözenekliliklere sahip katmanlardan oluşur. Örneğin, ince film kompozit membranlar, gözenekli bir alt katman ve daha yoğun, seçici bir üst katmana sahiptir. Bu yapı, membranın hem yüksek akı hem de yüksek seçicilik özelliklerine sahip olmasını sağlar. Bu tip membranlar, özellikle deniz suyunun tuzdan arındırılmasında önemli bir rol oynar (Aslan 2016).

Membranların Malzemeleri

Membranlar, üretildikleri malzemelere bağlı olarak üç farklı kategoride gruplandırılmaktadır: organik, inorganik ve kompozit membranlar. Membran üretiminde maliyet, kimyasal direnç ve mekanik dayanıklılık gibi faktörler göz önünde bulundurulmaktadır (Saleh and Gupta 2016).

Organik membranlar

Organik membranlar, polietersülfon (PES), poliakrilonitril (PAN), polisülfon (PSf), poliamid (PA), selüloz asetat (SA) ve polivinildenflorür (PVDF) gibi farklı polimer türlerinden üretilir. Kolay işlenebilirlik sağladığından, yüksek performanslı polimerik membranların kullanımı genellikle tercih edilir. Ancak, pH, sıcaklık ve serbest klor (Cl_2) gibi etkenlerden dolayı bu membranların kullanımı bazı proseslerde sınırlıdır. Son dönemlerde, yüksek pH ve yüksek sıcaklık gerektiren prosesler için inorganik membranlar (metal ve seramik) daha fazla öne çıkmaktadır. Bu tür seramik ve metal membranlar, polimerik olanlara kıyasla daha dayanıklıdır ve ömrü daha uzundur. (Saleh and Gupta 2016).

İnorganik membranlar

İnorganik membranların üretiminde, alüminyum oksitler ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), titanyum dioksit (TiO_2), zirkonyum dioksit (ZrO_2), seryum dioksit (CeO_2), silikon dioksit (cam) (SiO_2) gibi seramik maddeler ve sinterlenmiş çelik elyaflar ile tozlar kullanılmaktadır. Bu membranlar, 100 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklara dayanabildikleri gibi, çok düşük ya da yüksek pH seviyelerinde de işlevsel olabilirler. Ancak, üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle seramik membranların kullanım alanı sınırlıdır. Yine de, seramik membran sektöründeki gelişmelerle birlikte, üretim maliyetleri azalmış ve kullanım alanı giderek genişlemektedir (Saleh and Gupta 2016).

Diğer membranlar

Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar

Nanoteknoloji uygulamaları genellikle nanometre boyutlarında şekil ve yapıların oluşturulmasına dayanır ve bu ölçeklerdeki özellikler makro boyutlardakilerden oldukça farklılık gösterir [23]. Çapı nanometre mertebesinde olan, uzunluğu ise 1 mm'yi bulan karbon nanotüpler (CNT), üstün yapısal dayanıklılık ve iletkenlik özellikleri sergiler. CNT ile güçlendirilmiş iletken lifler, geniş yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilir ve kimyasal ya da biyolojik maddelerin tespit edilmesi ve filtrelenmesi amacıyla sensör olarak görev

yapabilir. Bunun yanı sıra, nikel parçacıklarıyla doldurulmuş karbon bazlı membranlar, gazların ayrıştırılması süreçlerinde kullanılmaktadır [24].

İyon değişim membranlar

İyon değişim membranları genellikle anyon ve katyon değişim membranları olarak sınıflandırılır. Katyon değişim membranları, $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3H^-$ gibi negatif yüklü gruplar içerir ve katyonların geçişine izin verip anyonları engeller. Anyon değişim membranları ise $-NH_3^+$, $-NR_3^+$ gibi pozitif yüklü gruplar içerir, anyonları geçirirken katyonları reddeder. Grupların matrikse bağlanma şekline göre, homojen ve heterojen membranlar olarak ayrılırlar. Çoğu iyon değişim membranı homojen olup hidrokarbon veya florokarbon polimerlerinden yapılır (Xu 2005).

İnorganik-organik (hibrit) iyon değişimi membranlar

İnorganik-organik kompozit malzemeler, bileşenler arasındaki sinerji sayesinde önemli özellikler sunarak giderek daha fazla önem kazanıyor. Bu malzemeler, saf organik polimerler ve inorganik materyallerle karşılaştırıldığında mekanik, termal, elektriksel ve manyetik özelliklerde belirgin değişiklikler gösteriyor. Organik bileşenler, yapısal esneklik, uygun işlenebilirlik, ayarlanabilir elektronik özellikler, fotoiletkenlik, etkili aydınlatma ve metalik davranış potansiyeli sunar (Xu 2005).

Karışık matris membranlar

Polimerik membranlar, seçici taşıma yöntemiyle gaz ayrımı yaparak membran teknolojisinin en hızlı gelişen alanlarından biridir. Ancak, mevcut polimer membran malzemeleri endüstriyel uygulamalarda yeterince etkili değildir. Gelecekteki uygulamalar için umut vaat eden yeni bir tür, homojen ve iç içe geçmiş polimerik ile inorganik parçacık matrislerinden oluşan karışık malzemelerdir. Bu karışık matris membranlar (MMM'ler), geleneksel polimer membranlara kıyasla esneklik kaybı olmaksızın belirgin ayırım özellikleri sunması beklenmektedir (Chung *et al.* 2007). Karışık matris polimerleri yüksek geçirgenlik ve seçicilik sergiler, ancak maliyetleri kullanımını zorlaştırır. Ayrıca, bu malzemelerin sert ve kırılgan yapıları bir diğer dezavantajıdır. Karışık matris membranlar, hava ayrımı ve N_2 üretimi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Baker 2012).

Sıvı membranlar

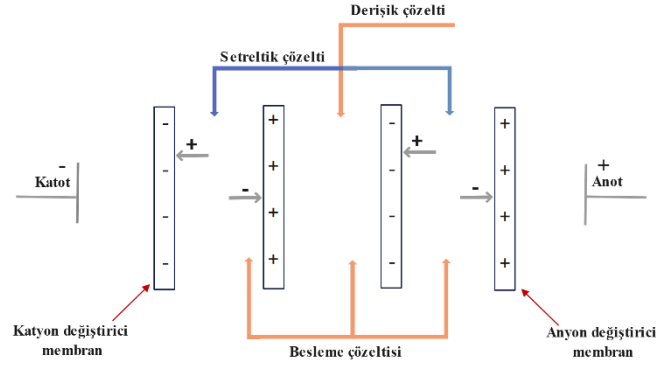
Sıvı membranlar, iyonların ve gaz seçici taşınmasını sağlayan son derece önemli bir membran türüdür. 1970'ler ve 1980'lerde, bu taşıyıcı maddeleri içeren sıvı membranlar üzerinde yoğun araştırmalar yapılmıştır. Taşıyıcılar, besleme bileşenlerini membran boyunca taşımakla

kalmaz, aynı zamanda kimyasal reaksiyonlara da katılır. Sıvı membranlardaki taşıma türleri genellikle yavaş ve seçici olmayan pasif difüzyonla gerçekleşir, ancak kolaylaştırılmış sıvı membranlar, geçirgen maddelerle kimyasal olarak birleşen taşıyıcılar içerir. Bu yöntem, taşıyıcıların iki farklı akışı birleştirmesi sayesinde taşımayı daha etkili hale getirir. Sıvı membranlar, diğer membran türlerine kıyasla daha yüksek verim sunar ve bu da endüstriyel uygulamalarda önemli bir avantajdır. Ancak, bu membranların dayanıklı olması gereklidir; basınç değişiklikleri veya hava akımları gözeneklerin kırılmasına neden olabilir. Ayrıca, sıvı ortamdaki sıvı homojen membranlar, polimer membranlara göre daha hızlı transfer sağlar (Pinto *et al.* 1999).

Elektrodiyaliz (ED)

ED, iyonların seçici geçirgenlik gösteren membranlar aracılığıyla elektriksel bir alan etkisi altında taşındığı bir elektrokimyasal ayırma sürecidir. Bu sistem, bir anot ve bir katot arasında dönüşümlü olarak yerleştirilmiş bir dizi katyon değiştirici ve anyon değiştirici membrandan oluşur. Elektrik potansiyeli uygulandığında, katyonlar katoda, anyonlar ise anoda doğru hareket eder. Katyon değişim membranları sadece katyonların geçişine izin verirken, anyonları engeller; benzer şekilde, anyon değişim membranları anyonların geçişine izin verip katyonları tutar. Bu süreç sonucunda iyonlar, konsantre bölmelerde birikirken, seyreltik bölmelerde azalır. İyonların taşınmasını sağlayan ana itici güç, anot ile katot arasındaki elektriksel potansiyel farkıdır (Baker 2012).

ED sistemi, pompalar, elektriksel güç kaynağı ve elektriksel güç kaynağı kontrol cihazları gibi çeşitli bileşenlerden oluşur, ancak sistemin en önemli kısmı membran yığınıdır. Büyük ölçekli uygulamalarda iki ana yığın tasarımı kullanılmaktadır: tabaka akışı ve spiral akış. Bu süreçle üretilen suyun kalitesi; suyun sıcaklığı, elektrik akım miktarı, iyon türü ve miktarı, membranların seçici geçirgenliği ve işletim parametrelerine bağlıdır (Strathmann 2004). ED sürecinin avantajları arasında düşük enerji tüketimi, yüklü bileşenler için yüksek seçicilik, düşük bakım gereksinimleri ve uzun membran ömrü bulunurken, dezavantajları arasında membran sızıntıları ve elektrotlarda korozyon gibi sorunlar yer alır.



Şekil 6. Elektrodializinin temel çalışma prensibi

Elektrodializ sürecinin prensipleri

ED, elektrik alanının kullanılarak elektrolit çözeltilerindeki iyonların ayrıştırıldığı bir süreçtir. Bu prosede, katot negatif uç, anot ise pozitif uç olarak görev yapar. İyon değişim membranları, elektriksel potansiyel ve konsantrasyon farkı ile çalışarak iyonların hareketini yönlendirir. İyonik bir besleme çözeltisi, membranlar aracılığıyla geçerken, doğru akım uygulandığında pozitif yüklü sodyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise anota yönelir. Sonuç olarak, ED hücresinde seyreltilmiş ve konsantre çözeltiler oluşur; katotta hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları, anotta ise Cl_2 , oksijen (O_2) ve H^+ iyonları üretilir (Mulder 2012).

Süreç parametreleri

Membrandan geçen iyonların miktarı, elektrik akımı I (A) veya akım yoğunluğu eee (A/cm^2) ile doğru orantılıdır. İyonların taşınması için gereken elektrik akımı şu şekilde ifade edilir:

$$I = zFq\Delta ci\xi \quad (1)$$

Burada;

- z : Değerlik,
- F : Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 coulomb/ q veya amper – saniye/ q),
- q : Akış hızı (litre/saniye),
- Δci : Besleme ile sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/litre),
- ξ : Akım verimliliğidir.

İyonların taşınmasında etkin olarak kullanılan toplam akım miktarını gösteren akım verimliliği, hücre çiftlerinin sayısı ile ilişkilidir. Teorik olarak, 1 Faraday (96500 coulomb ya da bir saatte uygulanan akımın 26,8 amperi), katyonun bir eşdeğer gramını (sodyumun 23

gramı) katoda ve anyonun bir eşdeğer gramını (klorun 35,5 gramı) anoda taşımaktadır. Elektrik akımı, Ohm kanununa göre elektriksel potansiyel ile bağlantılıdır:

$$E = R \cdot I^2 \quad (2)$$

Burada,

- R: Membran yığınının toplam direnci,
- N: Yığındaki hücre çifti sayısı,
- R_{cp} : Hücre çiftinin direncidir.
- $R = R_{cp} \cdot N$

Bir hücre çiftinin direnci, serideki dört direncin toplamına eşittir:

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (3)$$

Burada;

- R_{cp} : Birim alanda bir hücre çiftinin direnci,
- R_{am} : Anyon değiştirici membranın direnci,
- R_{pc} : Sızıntı bölümünün direnci,
- R_{cm} : Katyon değiştirici membranın direnci,
- R_{fc} : Besleme bölümünün direncidir.

Akım yoğunluğu, uygulanan voltaj ve membran yığınının toplam direnci ile belirlenmektedir. Akım yoğunluğundaki artış, taşınan iyon sayısında bir artışa sebep olur. Ancak akım yoğunluğu sonsuz bir şekilde artırılamaz.

İyonların transferi için gerekli akım olan sınırlayıcı akım yoğunluğu genellikle mA/cm² olarak ifade edilmektedir. Gerilim arttıkça, yük taşınımını artıracak uygun iyon kalmayacaktır. Gerilim daha da yükseldiğinde, yük taşınımı gerçekleştirecek başka uygun iyonlar da bulunmayacaktır (Mulder 2012).

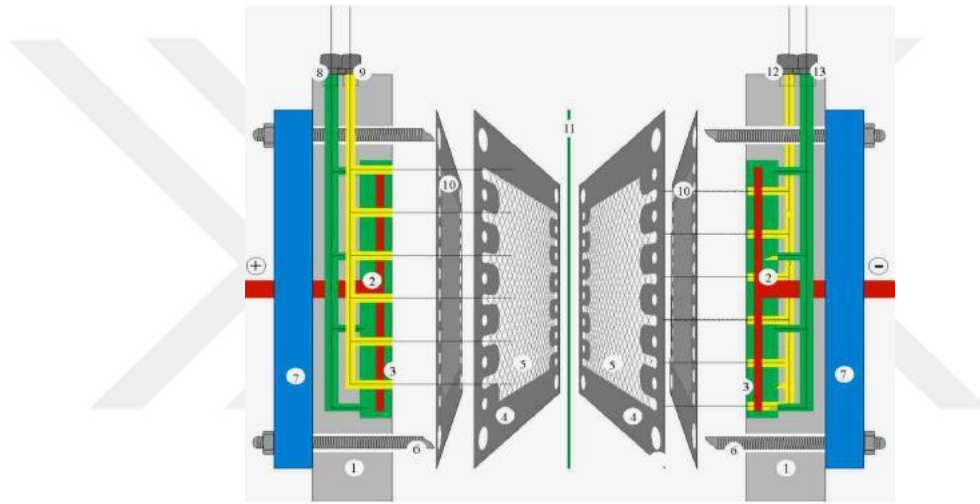
Elektrodiyaliz uygulamaları

ED, su arıtımı, tuz üretimi, gıda prosese, süt ürünleri ve kâğıt endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknoloji, özellikle tuzlu ve acı sulardan içme suyu elde edilmesi, meyve sularının sertliğinin azaltılması, pH seviyesinin düzenlenmesi gibi alanlarda önemli bir role sahiptir. Ayrıca, tuzlu su atıklarından BM'lar kullanılarak asit ve baz üretimi, Cl₂ alkali tesislerinde kostik soda üretimi ve atık sulardan yararlı ürünler ile suyun geri kazanımı gibi proseslerde de tercih edilmektedir. ED, bu özellikleriyle, su ve ürün geri kazanımı

gereksinimlerini karşılayarak çevresel sürdürülebilirliğe katkı sunarken, yakıt hücreleri gibi ileri teknoloji uygulamalarında da kendine yer bulmaktadır (Scott 1995).

Elektrodiyaliz hücresi

ED sistemi genellikle bir plaka ve çerçeve yapısına sahiptir ve bu yapının genel düzeni Şekil 7’de (Kraaijeveld *et al.* 1995) gösterilmektedir. Bu sistemde, elektrik akımının uygulandığı iki ana elektrot, aralarına yerleştirilen iyon değiştirici membranlar ile desteklenir. Membranlar arasındaki mesafe, endüstriyel uygulamalarda genellikle 0,5 ile 2 mm arasında değişir. Ayrıca, membranları ayıran ve hücre içindeki akışın düzenlenmesini sağlayan spacer elemanları kullanılır. Bu tür bir düzenleme, çözeltinin akışını optimize ederken aynı zamanda türbülansı artırarak verimi yükseltir (Kraaijeveld *et al.* 1995).



Şekil 7. Elektrodiyaliz hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH) (Mohammadali 2019)

1. Polipropilen uç tabakası
2. Elektrot
3. Elektrot odası
4. Spacer sızdırmazlık PVC
5. Spacer kumaş
6. Vidalar
7. Giriş anot hücre
8. Giriş konsantresi hücre
9. Katyon değişim membran
10. Anyon değişim membran
11. Giriş seyreltik hücre
12. Giriş katot odası

ED prosesi, kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı biçimde gerçekleştirilebilir. Membran bazlı tüm proseslerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımlarda, iyon değişim membranlarının kirlenmesi ve tıkanması verimliliği olumsuz etkileyebilir. Laboratuvar ölçekli uygulamalarda, kirlenmiş elemanların değiştirilmesi kolay olduğundan kesikli sistemler sıklıkla tercih edilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda ise, her iki yöntem de kullanılabilir (Parulekar 1998).

ED sistemlerindeki spacer ve membranların yerleşimi, akış düzenleyicilerin doğru çalışmasını sağlarken aynı zamanda çözeltilerin etkin bir şekilde karışmasını da sağlar. Bu düzenek, çözelti içindeki konsantrasyon polarizasyonu gibi pratik zorluklarla başa çıkmak için kritik öneme sahiptir. Konsantrasyon polarizasyonu, besleme akışının hidrodinamik özellikleri tarafından kontrol edilirken, membran tıkanması ise genellikle “yerinde temizleme” yöntemi ile çözülmektedir (Katz 1979).

ED sürecinin toplam maliyetleri, tesisin sermaye giderleri ile işletme maliyetlerinin bir toplamı olarak hesaplanır. Sermaye maliyetleri, belirli bir kapasiteye ve besleme ile ürün konsantrasyonuna göre gerekli membran alanı ile ilişkilidir. İşletme maliyetleri ise, taşınan iyonların miktarıyla doğru orantılıdır ve bu durum, besleme ile üretim arasındaki konsantrasyon farkı ile belirlenir (Strathmann 2010).

ED, bir iyonik çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması veya çözeltinin konsantre hale getirilmesi amacıyla elektriksel potansiyelin kullanıldığı bir prosesdir (Krol 1997). Bu süreçte, elektriksel potansiyel farkı, iyonların hareketini yönlendiren temel güçtür. İyonik çözelti akışı, konsantrasyon gradyanına bağlı olarak gerçekleşirken, elektriksel potansiyel uygulandığında, pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar ise anoda doğru göç eder. Böylece, ED hücresinde seyreltilmiş ve yoğun çözeltiler meydana gelir (Mulder 2012).

Bir ED sistemi, bir anota ve katoda ek olarak, bir AEM ve CEM ile bir araya getirilen bir hücre çifti içerir. ED yığınları, anot ve katot bölmeleri ile birden fazla hücreden oluşabilir; laboratuvar ölçekli sistemlerde bu sayı birkaç hücre iken, endüstriyel sistemlerde 500'e kadar çıkabilmektedir (Parsi 1976 Von Gottberg 1998). Bu yığınlar, propilen ve polikarbonat gibi malzemelerden yapılmış dayanıklı çerçeveler ile desteklenir. Kullanılacak ED prosesi doğrultusunda membran ve spacer yerleşimi ayarlanabilir ve bu sayede sistemin verimliliği artırılabilir.

Bipolar Membranlar (BM)

BM'lar, bir yüzünde anyon değişim katmanı, diğer yüzünde katyon değişim katmanı bulunan yapılarıyla, suyun ayrıştırılarak asit ve baz üretilmesi gibi elektrokimyasal süreçlerde

önemli bir rol oynamaktadır. Elektrik alanı uygulandığında, bu membranlar, suyu H^+ ve OH^- iyonlarına ayırarak O_2 ve H_2 gibi gazlar üretmeden bu prosesi gerçekleştirebilir. Bu özellik, onları geleneksel elektroliz yöntemlerine kıyasla daha enerji etkin hale getirir. Bu süreç, katyon ve anyon değişim katmanları arasındaki arayüzde gerçekleşir ve burada proton ve OH^- iyonları sürekli olarak yeniden üretilerek etkin elektrik yükü transferine katkıda bulunur. Bu özellikler, BM'ları çevre dostu ve ekonomik bir şekilde tuzlardan asit ve baz üretimi için değerli bir seçenek haline getirir, çünkü ikincil kirliliği önler ve enerji tüketimini azaltır (Strathmann 2001).

BMED gibi süreçlerde, asitler ve bazlar yoğun tuz çözeltilerinden daha yüksek verimlilik ve daha düşük enerji tüketimi ile üretilir, çünkü yüzlerce hücre iki elektrot arasında bir araya getirilir. Bu teknoloji, kimyasal üretim, su arıtma, gıda prosese ve atık geri kazanımı gibi çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu potansiyele rağmen, yüksek üretim maliyetleri ve pratik deneyim eksikliği gibi zorluklar, bu teknolojinin daha geniş çapta yayılmasını sınırlamaktadır. Ancak, BMED, geleneksel yöntemler olan elektrolizin sorunları olmaksızın, asit ve baz üretimi için sürdürülebilir ve çevre dostu bir alternatif sunan umut verici bir teknolojidir (Xu 2001). BM'ın katyon değişim katmanına bitişik bölümde, bir asidik çözeltinin üretimi gerçekleşirken, aynı anda anyon değişim katmanında bir bazik çözeltinin üretimi yapılır. Her iki katmanın da yüksek kimyasal stabiliteye sahip olması gereklidir; bu da anyon değişim katmanının alkalın çözeltilerde, katyon değişim katmanının ise asidik çözeltilerde kararlı olması gerektiği anlamına gelir (Gineste *et al.* 1996).

BM'ların ihtiyaçlarını karşılayabilmesi için, yüksek su ayrışma kapasitesi, yüksek akım yoğunluklarında düşük elektrik direnci, iyi geçirgenlik özellikleri ve uzun kullanım ömrü sunan sağlam mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları gereklidir (Gineste *et al.* 1996).

Bipolar membranlı elektroliz

Klasik elektroliz yöntemi, elektrokimyasal oksidasyon ve redüksiyonun gerçekleşmemesi sayesinde istenmeyen ürünlerin oluşumunu engeller ve düşük maliyet avantajı sunar. Bu yöntemde suyun ayrışması yalnızca anot ve katot üzerinde gerçekleşir, bipolar membranlı elektroliz sistemlerinde bir hücrede birçok BM kullanılabilir. Bu sayede su, sistemin farklı noktalarında parçalanır ve verim artar, böylece ekonomik katkısı normal ED yöntemine göre daha fazladır (Simons and Khanarian 1978).

BM'da suyun ayrışması, normal koşullardaki ayrışmadan daha hızlı gerçekleşir. Bu hızlı ayrışmanın sebepleri çeşitli mekanizmalarla açıklanmaktadır. Bunlardan biri, BM'ın yüzeyindeki elektrik taşıyıcı yüklerin azlığı nedeniyle yüksek seviyede direnç olmasıdır.

Uygulanan elektrik, bir elektrik alanı meydana getirir ve bu alan altında suyun ayrışması iyileştirilir. Diğer bir mekanizma ise proton transfer reaksiyonlarıdır.

BMED sistemi, asit ve baz üretimi sağlamak amacıyla proton ve OH⁻ iyonlarını ayırıştırarak elektrokimyasal bir süreçtir. Klasik ED sisteminde, yalnızca seyreltilmiş ve konsantre ürünler elde edilirken, BMED ile asit ve baz üretimi mümkündür.

BM'lar, çeşitli çözeltilerin asidifikasyonu ve bazifikasyonu için entegre bir teknolojidir. Tuz kirliliği olmadan tuz dönüşümünü gerçekleştirebilir ve H⁺ ile OH⁻ iyonlarını sağlayabilir, bu da çevresel ve ekonomik faydalar sunar. Ayrıca, diğer teknolojilerle birleştiğinde yeni işlevler kazanır. Bu nedenle, BM'lar BMED sistemlerinde, gıda prosese, biyokimyasal sanayi ve çevre koruma gibi pek çok alanda ilginç uygulama potansiyeline sahiptir. Ancak, yüksek membran maliyetleri, yetersiz araştırma ve geliştirme yatırımları gibi sorunlar nedeniyle bu teknolojinin gelişimi kısıtlanmaktadır. BM'ların ilerlemesi için akademik, endüstriyel ve hükümet düzeyinde bir iş birliği oluşturulması gereklidir (Huang and Xu 2006).

İyon Değiştirici Membranlar

İyon değişim membranları, elektromembran süreçlerinin önemli bir parçasıdır ve iki ana tipe ayrılır: katyon değişim membranı (KDM) ve anyon değişim membranı (ADM). Anyon değişim membranları pozitif yüklü gruplara sahip olup yalnızca anyonların geçişine izin verirken, katyon değişim membranları negatif yüklü gruplara sahiptir ve sadece katyonlar bu membranlardan geçebilir. Genel olarak, bu membranlar elektrolit çözeltilerinin ayırıştırılmasında kullanılır ve süreçteki itici güç elektrik potansiyel gradyanıdır. İyon değişim membranı bir elektrolit çözeltisine yerleştirildiğinde, çözeltideki çeşitli iyonlara karşı seçici bir eğilim gösterir. Örneğin, katyon değişim membranındaki sabit negatif gruplar nedeniyle katyon iyonları membrana girebilirken, benzer yüklere sahip anyonlar polimer matrisi tarafından neredeyse tamamen itilir. Bu olgu, "Donnan dışlaması" olarak bilinir (Donnan 1911a). Bu membranların elektroliz, ED, yakıt hücreleri ve difüzyon diyalozu gibi çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. İdeal iyon değişim membranları, sabit iyonik yükleri ve uygun hidrofobik veya hidrofilik yapısıyla yüksek geçirgenlik ve düşük elektrik direncine sahip sıkı bir polimer ağına sahip olmalıdır ve ayrıca mekanik, kimyasal (pH 0 ila 14 aralığında ve oksitleyici maddeler varlığında) ve termal olarak da kararlı olmalıdır (Strathmann *et al.* 2013).

İyon değiştirici membranların tarihsel gelişimi

İyon değiştirici membranlar, iki ayrı çözelti arasında seçici geçirgenlik sağlayan bir bariyer işlevi görerek kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerden faydalanır. 1950'lerin sonları ile 1960'ların başları arasında, bu membranların endüstriyel ölçekteki ilk kullanımı, tuzlu suyun

arındırılması için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak uygulanan ED ile gerçekleşmiştir. İyon değiştirici membranların temel prensipleri, yaklaşık bir asırdır mevcut olup, 1890'larda anyon ve katyon içeren elektrolit çözeltilerinde iyonların seçici olarak membranlardan geçişi ile keşfedilmiştir (Strathmann *et al.* 2013).

1925 yılında, iyon değiştirici membranlarla ilgili ilk önemli çalışmalar yapıldı ve zayıf asit grupları içeren homojen membranlar üretildi. İyonların taşınmasını etkili bir şekilde engelleyen seçimli geçiş sağlayan membranların ortaya çıkması, aynı elektrik yüküne sahip olan iyonların geçişini engelleyerek, çok hücreli düzenlemelerde konsantrasyon gradyanına dayalı bir ayırım sağlamıştır.

1940'ların ortalarından itibaren, ED, bir besleme çözeltisi ile elektrik alanı ve iyon değiştirici membranların entegrasyonu sayesinde ürün ve yoğun besleme çözeltilerinin elde edilmesini sağlayan bir membran bazlı ayırma sürecine dönüşmüştür (Strathmann 2011). İyon değiştirici membran, bu süreçteki ana bileşendir ve genellikle levha biçimindeki bir polimer materyalden oluşur. Bu membranlar, katyon değiştirici, anyon değiştirici ve bipolar olmak üzere üç ana gruba ayrılır (Strathmann 2011).

ED sürecinin sanayi açısından geliştirilmesi sürecinde, Avrupa ve Güney Afrika'da iyon değişim membranları ile ED hücresi tasarımı üzerinde önemli temel araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, tuzlu su kaynaklarından içme suyu elde etme konusunda ilk önemli uygulama Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılmıştır. Sonrasında, ED uygulamaları Orta Doğu ve İran Körfezi'nde de giderek yaygınlaşmaya başlamıştır. İyon değiştirici membranlar, TO, UF ve MF membranlarıyla kıyaslandığında, kimyasal ve termal kararlılıklarının yanı sıra, mekanik özelliklerde de önemli avantajlar sunar. Bilhassa katyon değiştirici membranlar, geniş pH aralıklarında ve yüksek sıcaklıklarda fonksiyonlarını sürdürerek etkili bir şekilde çalışabilir (Strathmann and Koops 2000).

1980'lerin başlarında, endüstriyel ölçekte tuzlardan asitlerin ve bazların geri kazanımında BM'ların kullanımı, ED için yeni bir uygulama alanı açmıştır. Bipolar membranlar, ADM ve KDM ile birlikte kullanılan hücre yapıları sayesinde, tuzlardan asit ve baz üretimine olanak tanımaktadır. BMED prosesi, tuz ayrıştırma açısından konvansiyonel ED ile benzerlik göstermektedir; ancak, elektrotlarda oluşan H^+ ve OH^- iyonları, elektroliz sürecinde tekrar birleşmez (Alcaraz *et al.* 2001). BMED prosesi, enerji verimliliği sağlayan ve kimyasal olarak stabil bir yapı sunarak, kimya, gıda, ilaç endüstrisi ve atık su arıtımı gibi birçok alanda uygulama bulmuştur.

İyon değiştirici membran prosesleri

İyon değiştirici membranları temel bileşen olarak kullanan ve ticari ölçeklerde uygulanan pek çok elektro-membran süreci bulunmaktadır. Bu süreçlerin hepsi, membran ve elektrik alanı yardımıyla belirli türlerin ayrılmasına dayanır. Ancak, bu ayırma proseslerinin kullanım alanları farklılık göstermektedir ve genel olarak üç ana gruba ayrılabilir:

Enerji üretim süreçleri: Yakıt hücreleri bu gruba örnek olarak verilebilir (Tanaka 2015Service 2002).

Ayırma süreçleri: Örnek olarak BMED, elektrodeiyonizasyon (EDI), difüzyon diyaliz, elektro-elektrodiyaliz (EED), ED ve Donnan diyaliz sayılabilir (Porter 1989Noble and Stern 1995).

Kimyasal sentez süreçleri: Klor-alkali prosesi veya H^+ üretimi bu kategoriye girer (Noble and Stern 1995).

ED ve klor-alkali gibi süreçlerin ortak bir yanı vardır; bu nedenle bu tür proseslere sıkça elektrokimyasal bölme veya elektromembran bölme prosesleri de denir.

Solvay Prosesi

Solvay Yöntemi, yüksek saflıkta soda üretimi sağlayan ve ekonomik açıdan avantajlı bir prosestir. Bu yöntemde pahalı kimyasallardan kaçınılarak, doğada bol bulunan kayatuzu ve kireç taşı gibi hammaddeler kullanılır. Yöntemdeki en pahalı hammadde amonyaktır; ancak NH_3 geri kazanılabilir olduğundan kayıplar minimum düzeydedir (Steinhauser 2008).

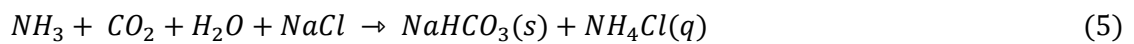
Bu reaksiyonlar sonucunda son üründe soda (Na_2CO_3) elde edilir (Şekil 8). Aşağıda her basamağın kimyasal denklemleri verilmiştir (Erbil 2004).

1. Amonyaklı Tuzlu Su Hazırlama:

İlk olarak, NH_3 doygun tuzlu su çözeltisine ($NaCl$) çözülür ve amonyaklı bir çözelti elde edilir.

2. Karbondioksit (CO_2) Enjeksiyonu:

Kireç taşının yakılmasından elde edilen CO_2 bu çözeltiye verilir. Bu proses sonucunda $NaHCO_3$ çöker:



Sodyum bikarbonat, düşük çözünürlüğe sahip olduğu için çökeltilerek ayrılır.

3. Kalsinasyon (Isıl Bozunma):

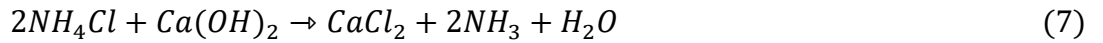
Çöktürülen NaHCO_3 , yaklaşık 200°C 'de ısıtılarak Na_2CO_3 elde edilir:



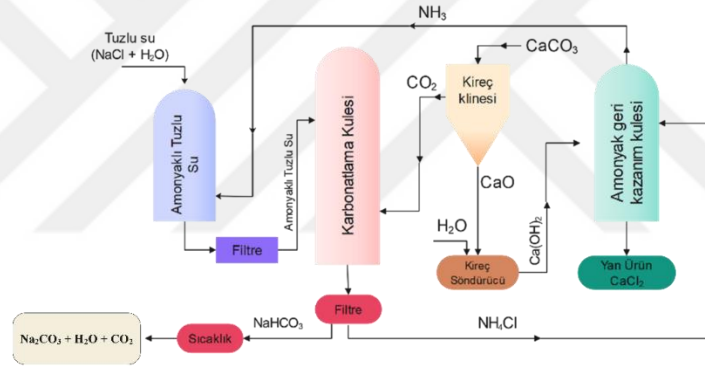
Açığa çıkan CO_2 , tekrar sürece geri döndürülür.

4. Amonyak Geri Kazanımı:

Geriye kalan NH_4Cl çözeltisi, kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile reaksiyona girerek NH_3 açığa çıkarır:



$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO su ile reaksiyonu sonucu oluşur.



Şekil 8. Solvay prosesinin şeması

Soda üretiminde verim, kullanılan NaCl ve NH_3 oranları ile sıcaklık kontrolüne bağlıdır. Karbonatlaşma sırasında sıcaklık yaklaşık 30°C 'de tutulduğunda daha yüksek verim elde edilir. Ancak, endüstriyel koşullarda sıcaklığın sabit tutulması zordur ve bu nedenle %65-70 arasında bir NaHCO_3 verimi sağlanabilir (Erbil 2004).

Solvay Yöntemi, sadece soda üretiminde değil, aynı zamanda kireç ve CO_2 gibi bileşenlerin kullanıldığı diğer endüstrilerde de değerlidir. Bu yöntem, yüksek saflık ve maliyet avantajı ile endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir (Erbil 2004).

Solvay prosesi ve distilasyon atığı

Distilasyon atığını oluşturan bileşenler, reaksiyona girmemiş NaCl , CaCl_2 ve eser miktarda kireçtir. Solvay prosesi ile üretilen en temel atık olan bu damıtma atığı, çevreye

salındığında göletlere veya nehirlerle karışarak klorür (Cl^-) konsantrasyonunun artmasına ve pH yükselmesine yol açar, doğal hayat üzerinde olumsuz etkilere neden olur (Erbil 2004).

Solvay prosesi, her 1 ton soda külü (Na_2CO_3) başına 12,5 ton alkali atık su salmaktadır ve bu durum, toprak tuzlanmasına ve yeraltı suyu kirliliğine sebep olmaktadır (Kasikowski *et al.* 2008).

Atık suyun geri kazanımı veya bertarafı için çeşitli çalışmalar yapılmıştır; bunlar arasında distilasyon atığından kalsit (Czaplicka and Konopacka-Lyskawa 2019), nano kalsit (Sun *et al.* 2011) ve alçıtaşı (Kasikowski *et al.* 2004) üretimi öne çıkmaktadır. *Solvay* prosesinde atık oluşumunu azaltmak için yapılan girişimlere rağmen, sistemin yaygın kullanımı ve firmaların radikal değişikliklere direnmesi çevresel zararların devamına yol açmaktadır. Bu çalışma kapsamında, süreçle uyumlu ve ölçeklenebilir bir BMED sistemi önerilerek *Solvay* prosesinde sürdürülebilirlik ve sıfır atık hedeflenmiştir.

Literatür Özeti

Alvarez *et al.* (1997), BMED kullanarak salisilik asit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) üretimini araştırmıştır. Araştırmacılar, ilaç ve kozmetik alanlarında yaygın olarak kullanılan bir bileşik olan $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ sentezinde BMED yönteminin uygulanabilirliğini ve verimliliğini incelemeyi amaçlamıştır. Bulgular, BMED 'nin $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ üretimi için etkili bir yöntem olduğunu ve geleneksel kimyasal sentez yöntemlerine kıyasla enerji tüketimini azaltma ve çevresel etkileri en aza indirme gibi avantajlar sunduğunu göstermiştir. Bu araştırma, organik asit üretimi için BMED'nin sürdürülebilir bir alternatif olma potansiyelini vurgulamaktadır (Alvarez *et al.* 1997).

Iizuka *et al.* (2013), atık lityum-iyon pillerden lityum (Li) ve kobaltın (Co) ayrılması için metal iyon şelasyonu ile birleştirilen BMED içeren yenilikçi bir süreç tanıtmıştır. Araştırmacılar, kullanılmış pillerden bu değerli metallerin geri kazanımı için verimli bir yöntem geliştirmeyi amaçlamıştır. Bulgular, uygulanan elektrik alan altında lityumun Li geri kazanım hücresine, CO ise kobalt geri kazanım hücresine başarıyla taşındığını göstermiştir. Bu araştırma, BMED ve şelasyonun birleşiminin, pil atıklarından Li ve Co seçici ayrılması ve geri kazanımı için umut verici bir yöntem olma potansiyelini vurgulamaktadır (Iizuka *et al.* 2013).

Ghyselbrecht *et al.* (2014), yaklaşık 75 g/L NaCl ve organik madde ile kontamine olmuş endüstriyel bir tuzlu akışın BMED kullanılarak tuzdan arındırılması üzerine teknik bir fizibilite analizi gerçekleştirmiştir. Araştırmacılar, BMED 'nin tuzlu atık akışlarını prosesekteki etkinliğini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Laboratuvar ölçekli deneylerde %99'un üzerinde tuzdan arındırma sağlanmış ve eşzamanlı olarak 1,5 ila 2 M konsantrasyonlarında ve nispeten yüksek saflıkta HCl ve NaOH üretilmiştir. Çalışma, iki farklı üreticinin BM'lerini da

karşılaştırmış ve Fumasep membranlarının elektrik direnci ve akım verimliliği açısından biraz daha iyi performans sergilediğini, PCA membranlarının ise daha yüksek akım yoğunluklarına izin verdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, organik madde ve Cl^- iyonları arasında rekabetçi bir taşınım davranışı gözlemlenmiştir. Bulgular, BMED 'nin tuzlu atık suların geri kazanımı ve yeniden kullanımı için umut verici bir teknoloji olduğunu göstermektedir (Ghyselbrecht *et al.* 2014).

Erkmen *et al.* (2016), hidroflorik asit (HF) ve NaOH üretimi için çevre dostu, yenilikçi ve pratik bir alternatif yöntem sunmayı hedeflemişlerdir. Bu amaçla, sodyum florürden HF ve NaOH üretimi, BMED yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Prosesin uygulanabilirliği, bir laboratuvar ED hücresi kullanılarak test edilmiştir. Çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (0,05 ve 0,025 M) ve çeşitli potansiyel değerlerinde (5, 7,5, 10 V) proses davranışı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 10 V ve 0,05 M'lik potansiyel uygulamasıyla %98,51 verim elde edilmesini sağlamış ve HF ile NaOH için sırasıyla %99,7 ve %99,1 saflık oranları elde edilmiştir. Bu yüksek saflık seviyeleri, herhangi bir zararlı atık veya yan ürün ortaya çıkmadan başarıyla sağlanmıştır (Erkmen *et al.* 2016).

Fernández-González *et al.* (2016), TO tuzdan arındırma süreçlerinden elde edilen NaCl açısından zengin akışlara odaklanarak, tuzlu suların değerlendirilmesi için BMED uygulanmasını incelemiştir. Araştırmacılar, bu tuzlu akışları değerli asitlere ve bazlara dönüştürerek çevresel etkiyi azaltmak ve kaynak geri kazanımını teşvik etmek amacıyla BMED'nin teknik yönlerini ve uygulanabilirliğini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Analizleri, BMED 'nin tuzlu atık akışlarından verimli bir şekilde asit ve baz üretebilen, sürdürülebilir tuzlu su yönetimi için umut verici bir teknoloji olduğunu göstermiştir (Fernandez-Gonzalez *et al.* 2016).

Li *et al.* (2016), laboratuvar ölçeğinde bir BMED sistemi kullanarak, NH_4Cl içeren simüle edilmiş atık suyun işlenmesini, HCl ve $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretirken aynı zamanda tuzdan arındırmayı araştırmıştır. Araştırmacılar, HCl ve $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verimleri, akım verimliliği ve enerji tüketimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için başlangıçtaki NH_4Cl konsantrasyonu, akım yoğunluğu, tuz çözeltisi hacmi, başlangıç asit ve baz konsantrasyonları ve membran yığını yapısı gibi çeşitli operasyonel parametrelerin etkisini incelemeyi amaçlamıştır. Bulgular, başlangıçtaki daha yüksek NH_4Cl konsantrasyonlarının birim başına enerji tüketimini azalttığını ve akım verimliliğini artırdığını göstermiştir. Özellikle, tuz bölmesindeki NH_4Cl konsantrasyonu yaklaşık 8000 mg/L'nin altına düştüğünde, sabit akım altında membran yığını voltajının hızla arttığı gözlemlenmiştir; bu da bu eşik değerin altındaki konsantrasyonların daha yüksek enerji talepleri nedeniyle BMED için uygun olmadığını göstermektedir. Çalışma,

operasyonel koşulların optimize edilmesiyle performansın iyileştirilebileceğini ve BMED'nin NH_4Cl atık suyundan HCl ve $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretimi için uygulanabilir bir yöntem olduğunu sonucuna varmıştır (Li *et al.* 2016).

Öner ve Ata (2018), BMED sistemi kullanarak NH_4Cl - NaCl çözeltilerinden HCl ve bazlar (NH_4OH ve NaOH) üretiminde sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Deneyler 25, 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, sıcaklığın artmasının akış değerlerini biraz iyileştirdiğini ancak süreç performansını anlamlı ölçüde artırmadığını göstermiştir. Bu durum, daha yüksek sıcaklıklarda NH_3 buharlaşmasının artmasına, dolayısıyla daha fazla NH_3 kaybına ve asit ile baz üretiminin azalmasına bağlanmıştır. Bu nedenle, sıcaklık değişimlerinin BMED sisteminde asit ve baz üretim verimliliği üzerinde olumlu bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır (Öner and Ata 2018).

Abdullah *et al.* (2019), BMED kullanarak simüle edilmiş KCl çözeltilerinden KOH ve HCl üretimini etkileyen önemli faktörleri belirlemeyi amaçlamıştır. Araştırmacılar, başlangıç asit ve baz konsantrasyonları, başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu olmak üzere dört ana parametrenin etkilerini değerlendirmek için 2^{4-1} kesirli faktöriyel bir tasarım kullanmıştır. Normal olasılık grafikleri, Pareto diyagramları, ana etkiler grafikleri ve ANOVA gibi istatistiksel analizler, başlangıç tuz konsantrasyonunun BMED sisteminin performansını etkileyen en önemli parametre olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgu, BMED yoluyla asit ve baz üretim verimliliğini artırmak için besleme çözeltisindeki tuz konsantrasyonunun optimize edilmesinin önemini vurgulamaktadır (Abdullahi *et al.* 2019).

Öner *et al.* (2021), sentetik soda külü üretimi için *Solvay* sürecindeki distilasyon ünitesine alternatif olarak BMED teknolojisinin kullanımını inceledi. Çalışma, sistem parametrelerinin, başlangıçtaki tuz konsantrasyonu, akım, voltaj ve asit-baz konsantrasyonları gibi performans kriterleri üzerindeki etkilerini değerlendirdi. Sonuçlar, BMED'nin etkili bir ayırma teknolojisi olduğunu ve tuz arıtma oranlarını %90 ile %98 arasında, asit-baz dönüşüm oranlarını %60 ile %80 arasında, enerji tüketimini ise 1,54 ile 2,33 kWh/kg asid arasında sağladığını gösterdi. Ayrıca, BMED, distilasyonun aksine ikincil atık oluşumunu ortadan kaldırmakta ve NH_4Cl ve NaCl karışımından NH_3 , NaOH ve HCl üretimine olanak tanımaktadır. Ancak, koilyon geçişi ve elektro-ozmoz nedeniyle NH_3 kaybı ve enerji tüketimi gibi sorunlar potansiyel dezavantajlar olarak belirtilmiş ve bu sorunların, iyon değişim membranlarının yapısal iyileştirilmesiyle, enerji verimliliği ve ürün verimliliği artırılarak azaltılabileceği ifade edilmiştir. Araştırmacılar, BMED'nin karışık tuz çözeltilerini etkili bir şekilde tuzdan arındırabilen ve *Solvay* sürecinde uygulanabilir bir alternatif ayırma yöntemi olduğunu sonucuna varmışlardır (Öner *et al.* 2021).

Kanca *et al.* (2022), BMED teknolojisinin aynı anda tuz arıtma, asit ve baz geri kazanımı ve borik asit (H_3BO_3) saflaştırması için kullanımını inceledi. Çalışma, başlangıçtaki H_3BO_3 konsantrasyonu ve çözeltinin akış hızlarının, tuz arıtma oranı, saflaştırma verimliliği ve enerji tüketimi gibi performans göstergeleri üzerindeki etkilerini araştırdı. Sonuçlar, H_3BO_3 'ün varlığının tuz arıtma sürecini etkilemediğini, ancak daha yüksek H_3BO_3 konsantrasyonlarının saflaştırma ve akım verimliliğinde azalmaya yol açtığını gösterdi. Ayrıca, akış hızının tuz arıtma üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı, ancak saflaştırma verimliliğini artırdığı tespit edildi. Çalışma, BMED teknolojisinin, yüksek saflıkta bor geri kazanımı sağlarken, verimli tuz arıtma ve asit-baz geri kazanımı için uygulanabilir bir teknoloji olduğunu sonucuna vardı (Kanca *et al.* 2022).

Öner *et al.* (2023), çevreye önemli ölçüde zararlı atık üreten *Solvay* sürecindeki damıtma birimine alternatif olarak BMED uygulanabilirliğini araştırmıştır. Araştırmacılar, NaCl ve NH_4Cl simüle edilmiş tuz karışımlarından NaOH, $NH_3 \cdot H_2O$ ve HCl üretimi için *TOPSIS* tabanlı *Taguchi* yöntemini kullanarak koşulları optimize etmiştir. Bulgular, başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun iyon taşınımı ve enerji verimliliği açısından kritik öneme sahip olduğunu ortaya koymuştur. Optimum koşullar altında BMED süreci %99,8 tuzdan arındırma, %93,5 saflıkta 4,04 M HCl ve %98,7 saflıkta 3,66 M NaOH+ $NH_3 \cdot H_2O$ üretimi sağlamıştır. Bu sonuçlar, BMED'nin atıkları en aza indirerek ve değerli yan ürünler üreterek geleneksel damıtma yöntemine daha çevre dostu ve potansiyel olarak ekonomik olarak uygulanabilir bir alternatif sunduğunu göstermektedir (Öner *et al.* 2023a).

Öner *et al.* (2023), besleme çözeltilerindeki Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} ve HCO_3^- gibi safsızlıkların BMED sistemlerinin performansı üzerindeki etkilerini, özellikle kirlilik mekanizmaları ve temizlik yöntemlerine odaklanarak araştırmıştır. Bulgular, bu safsızlıkların kation değişim membranlarında ve spacerlarda çökeltiler oluşturduğunu, bu durumun proses hızını önemli ölçüde azalttığını, enerji tüketimini artırdığını ve ürünleri kontamine ettiğini göstermiştir. Hidroklorik ve asetik asit ile yapılan kimyasal temizliğin, membran performansını yapısal hasar olmaksızın neredeyse orijinal seviyelere geri getirdiği görülmüştür. Ancak çalışma, verimli BMED operasyonu için safsızlık konsantrasyonlarının kontrol edilmesinin önemini vurgulamıştır. Araştırma, BMED sistemlerinin optimize edilmesine yönelik değerli bilgiler sunmakta ve kirliliği azaltarak sistem performansını artırmak için ön arıtma ve bakım stratejilerinin kritik rolünü ortaya koymaktadır (Öner *et al.* 2023b).

Bu araştırmalarda yapılan incelemelerin sonuçları, BMED yüksek saflıkta asit ve baz üretimi ile su çözeltilerinden farklı maddelerin ayrılması için verimli ve potansiyelli bir teknoloji olduğunu göstermektedir. Bu teknoloji, geleneksel süreçlere kıyasla birçok ekonomik

ve çevresel avantaj sunmakta olup, atık su arıtımı ve kimyasal üretimi için uygun bir yöntem olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada, *Solvay* prosesinin atık sorunları göz önüne alınarak, *Solvay* prosesindeki damıtma ünitesi yerine iki kompartımanlı BMED nin kullanılabilme potansiyeli araştırılmıştır. NH_4Cl ve NaCl çözeltilerinden NH_3 , NH_4OH ve HCl üretimi için, iki kompartman bir ED hücresinde ADM ve BM kullanılmıştır. Bu araştırmanın amacı, iki kompartımanlı BMED proses performansı üzerine elektriksel potansiyel farkı / elektriksel akım, başlangıç besleme konsantrasyonu, hücre sayısı ve membran tipi gibi parametrelerin etkisini incelemektir.



MATERYAL VE METOT

Materyal

Deneyler, Almanya'nın Heusweiler kentinde bulunan PCCell GmbH tarafından üretilen PCCell ED 64-004 hücresi kullanılarak yapıldı. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal malzemeler, besleme çözeltisi için NaCl ve NH₄Cl, başlangıç asit çözeltisinin hazırlanması için HCl ve elektrolit çözeltisinin hazırlanması için NaOH dahil olmak üzere, Merck firmasından temin edilmiştir.

Bu çalışmada, iki farklı membran türü kullanılmıştır. BMED hücresi, BM, ADM'ı ve spacerlar PCCell şirketinden temin edilmiştir. Ayrıca, BM ve ADM membranlarının diğerleri de Fuma Tech şirketinden sağlanmıştır. Kullanılan ADM ve BM özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

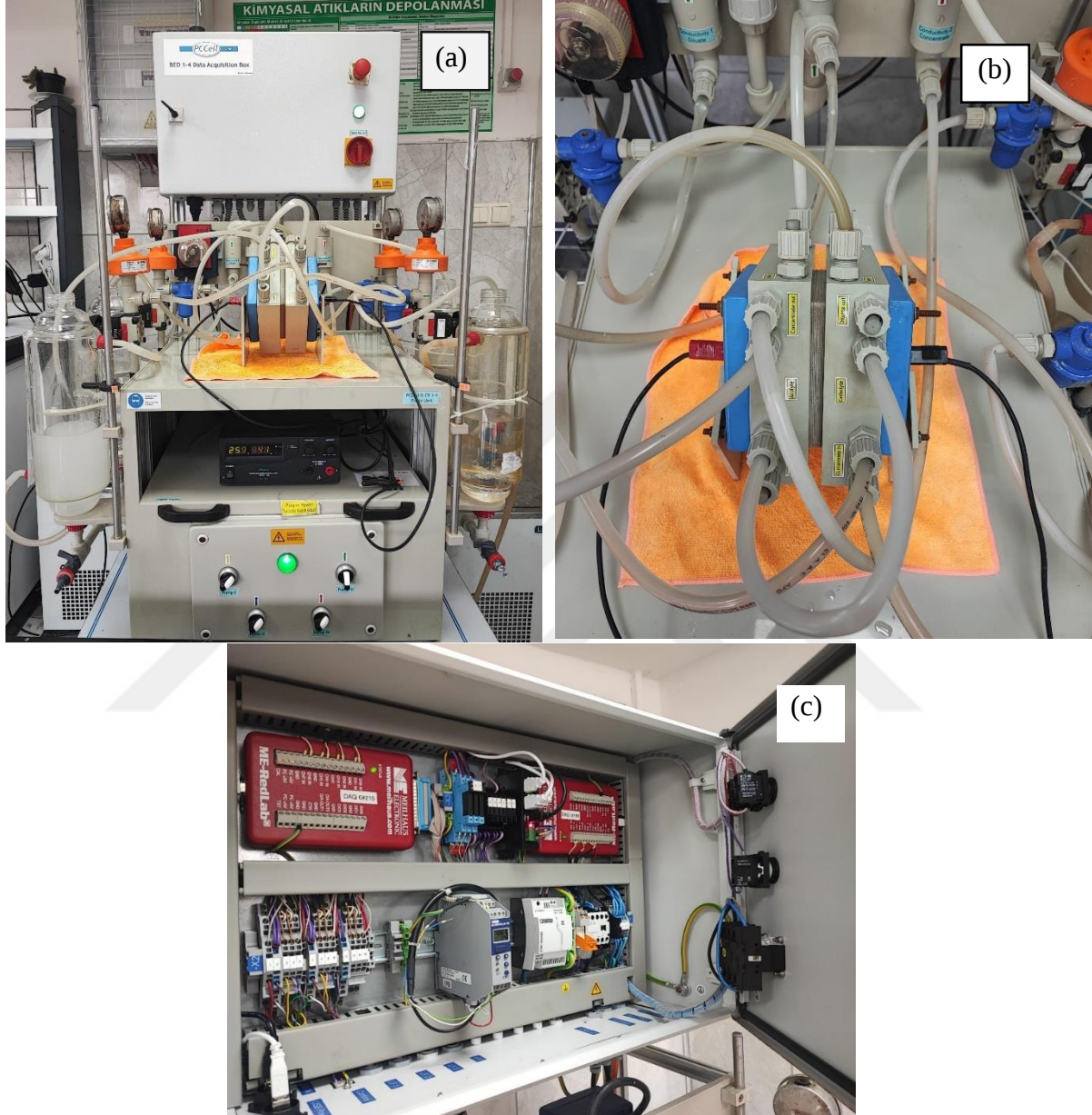
Tablo 1. Elektrodializ İçin Kullanılan Membran Özellikleri (Pccell GmbH)

	PCCell Membran		FumaTech Membran	
	ADM	BPM	ADM	BPM
Kalınlık (μm)	100-110	0,2-0,35 (mm)	110 – 150	110 – 160
Direnç ($\Omega \text{ cm}^2$)	~ 2	-	< 8,5	-
Çekme mukavemeti (kg/cm^2)	4-5	-	> 3	-
pH Stabilitesi	0- 9	0 – 12	1 – 14	0 – 12
Saklama koşulları (%NaCl çözeltisi)	%25	%10	%0,5 – 1,5	%0,5 – 1,5
Maksimum çalışma sıcaklığı	60 °C	40 °C	40 °C	40 °C
Su Ayrıştırma Voltajı	-	0,8-1,0 V	-	<1,2 V
Su Ayrıştırma Verimliliği	-	> %95	-	> %98
IEC (meq g^{-1})	1,14	-	1,0-1,1	-

Deney Seti

BMED sistemi, pompalama sistemi, kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı ve hücre bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu deney seti Şekil 9'de gösterilmiştir.

Pompalama ve kontrol sistemi, 4 peristaltik pompa, 4 ısıtma/soğutma ceketli tank, 4 kartuş filtreli akış ölçer, 4 basınç ölçer, 2 yüksek kapasiteli termostat, bilgisayar, verilerin depolandığı yazılım ve kontrol ünitesi (iki iletkenlik ölçer, iki sıcaklık ölçer ve bir pH metre) gibi bileşenlerden oluşmaktadır.



Şekil 9. (a) PCCell ED 64 004 BMED sistemi, (b) İskelet yapısı polipropilen ve bağlantı elemanları polietilen olan BMED hücresi, (c) Poplama seti

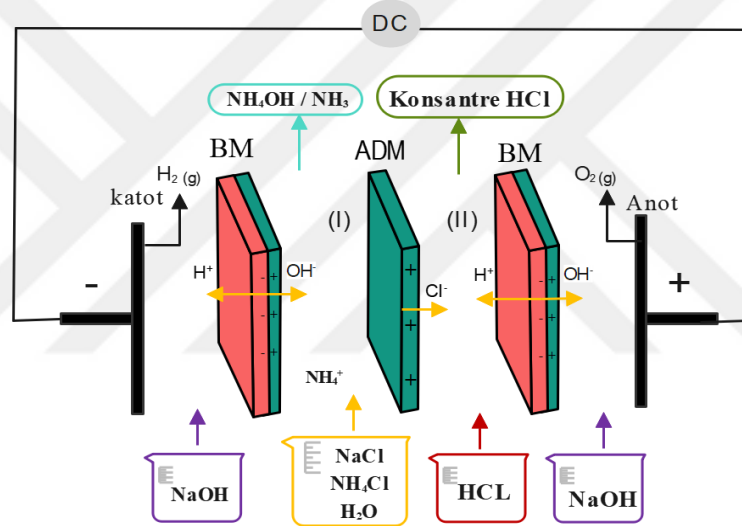
Hücre, bir katot, anot, ADM, BM ve spacerlardan oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan hücre ve membran sayısı Tablo 2'de rapor edilmiştir.

Tablo 2. Kullanılan Hücre ve Membran Sayısı

Hücre sayısı	Bipolar membran (BM)	Anyon değiştirici membran (ADM)	Spacerlardan
3	4	3	8
6	7	6	14
9	10	9	20

Yöntem**Elektrokimyasal yöntem**

Bu çalışmada, elektrokimyasal bir yöntem uygulanmıştır. Şekil 10'de gösterilen bipolar membranlı bir ED hücresine elektriksel alan uygulanarak çeşitli olaylar meydana getirilmiştir. Bu elektriksel alan etkisi altında gerçekleşen süreçler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

**Şekil 10.** Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi

Elektrotlarda aşağıdaki katodik ve anodik reaksiyonlar gerçekleşmektedir:



BM, bir katyon değiştirici tabaka, bir anyon değiştirici tabaka ve bu iki tabaka arasındaki ara yüzeyden oluşmaktadır. Membran içerisine difüze olan su molekülleri hem uygulanan elektrik alan hem de membranın katalitik etkisiyle ara yüzeyde H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışır. Ortaya çıkan H^+ iyonları katyon değiştirici tabakadan geçerek katot tarafına, OH^- iyonları ise anyon değiştirici tabakadan geçerek anot tarafına taşınır.



Besleme akışında bulunan tuz, sulu ortamda iyonlarına ayrışır.



Besleme kompartmanlarında bulunan amonyum (NH_4^+), BPM'nin anyon değiştirici tabakasından gelen OH^- iyonları ile birleşip baz oluşturur.



ADM'lar, elektrik alanın etkisiyle iyonları uygun kompartmanlara yönlendirmektedir. Besleme kompartmanlarında bulunan Cl^- iyonları, ADM'dan geçerek BPM'nin katyon değiştirici tabakasından gelen H^+ iyonları ile birleşir ve asit oluşumunu sağlar.



Bu süreç sonucunda, yeni bir atık oluşturmaksızın NH_3 geri kazanılırken, aynı zamanda yüksek katma değerli asit ve baz elde edilmiştir. Ayrıca, membranı terk eden su, doğrudan sisteme geri beslenebilecek kalitede olup yeniden kullanılmaya uygun hale gelmiştir. Asit ve bazlar ayrı kompartmanlarda oluşur. Asit kompartmanında (II) (Şekil 10) HCl elde edilirken, besleme kompartmanında (I) (Şekil 10) ise amonyum hidroksit (NH_4OH) oluşur.

Diğer taraftan Besleme çözeltisinde NH_4HCO_3 varlığı, BMED sürecini önemli ölçüde etkiler çünkü bu bileşik, önemli iyonlar olan NH_4^+ ve HCO_3^- (karbonik asit) şeklinde ayrışır. Aşağıda, bu iyonların etkileri analiz edilmiştir (Shuangchen *et al.* 2015):

Asit Üretimi Üzerindeki Etki: HCO_3^- iyonu, BM tarafından üretilen H^+ iyonları ile reaksiyona girerek H_2CO_3 (karbonik asit) oluşturur:



H_2CO_3 kararsızdır ve kolayca karbondioksit (CO_2) ve suya (H_2O) ayrışır:



Dolayısıyla, NH_4HCO_3 varlığı, asit bölmesinde CO_2 gazı üretimine yol açar ve bu gazın sistemden (örneğin, havalandırma yoluyla) uzaklaştırılması gerekir. Baz Üretimi Üzerindeki Etki:

NH_4^+ iyonu, BM tarafından üretilen OH^- iyonları ile reaksiyona girerek NH_4OH oluşturur:



Genel Etki:

Artan Gaz Çıkışı: NH_4HCO_3 varlığı, sistem tasarımını etkileyebilecek şekilde CO_2 gazı üretimine neden olur.

Asit-Baz Dengesi: NH_3 üretimi, baz bölmesini daha alkali hale getirir.

Ayrışma Verimliliğinin Azalması: Yüksek NH_4HCO_3 konsantrasyonlarında, HCO_3^- iyonları diğer iyonlarla rekabet ederek asit ve baz ayrışma verimliliğini olumsuz etkileyebilir. Sonuç olarak NH_4HCO_3 varlığı, süreç karmaşıklığını artırmanın yanı sıra, yönetilmesi gereken CO_2 gibi yan ürünler oluşturur. Ancak, temel ürünler olan HCl ve NH_4OH , üretim sürecinde değişmeden kalırken, CO_2 gazının yan ürün olarak uzaklaştırılması gereklidir.

Elektrodiyaliz deneyleri

Bipolar membranlı iki kompartımanlı ED hücrelerinde kesikli akış modunda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgular kaydedilmiştir. Hücre içerisindeki elektrotlar titanyum kaplamadır. Deneylerde değişken olarak; iki farklı tip BM ve ADM kullanılmıştır. Her bir membran türünün her deneme için sayısı, Tablo 2'de verilmiştir. Asit, besleme, ve elektrot çözeltileri için üç farklı tank, bu tanklardan hücreye çözeltinin iletilmesi için ise üç pompa, üç basınç ölçer ve üç akış ölçer kullanılmıştır. Sistemin ihtiyaç duyduğu enerjiyi sağlamak amacıyla bir doğru akım güç kaynağı devreye eklenmiştir. Her bir deney için 1'er litre besleme çözeltisi ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl}$), elektrolit çözeltisi (NaOH) ve asit çözeltisi (HCl) deneylerin koşullarına ve Tablo 3 de verilen deney planına göre hazırlanmıştır.

Deneyin yürütülme koşulları:

- ✓ Sıcaklık: 25 °C
- ✓ Her bir deneyle ilgili voltaj (V), amper (A), Başlangıç besleme konsantrasyonu (mol/L) ve akım değerlerinin karşılaştırılması Tablo 3'te rapor edilmiştir.
- ✓ Asit ve elektrolitin başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 0,1 M HCl ve 1,5 M NaOH 'dir.

Tablo 3. Deney Planı

Numara	Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Hücre	Membran	Voltaj(V)/Amper(A)	Başlangıç besleme konsantrasyonu (mol/L)
1	50	3	PCCell	12V/3,2A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl
2	75	3	PCCell	14V/4,8A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl
3	75	6	PCCell	18V/4,8A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl
4	100	6	PCCell	22V/6,4A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl
5	50	6	PCCell	16V/3,2A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl
6	75	6	PCCell	21V/4,8A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl+ 0,443M NH ₄ HCO ₃
7	75	6	PCCell	21V/4,8A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl+ 0,885 M NH ₄ HCO ₃
8	75	9	PCCell	26V/4,8A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl
9	75	3	FumaTech	14V/4,8A	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl

Ölçüm prosesine başlanmadan önce sistemin hazırlanması için şu adımlar izlenir:

- ✓ Termostat Ayarı: İlk olarak, termostat istenilen sıcaklığa ayarlanır. Çözeltiler, tanklara yüklenerek hedef sıcaklığa ulaşmaları beklenir.
- ✓ Sistem ve Yazılım Kontrolü: Tüm hazırlıklar tamamlandıktan sonra membran sistemi ve bağlı olduğu yazılım programı açılır. Yazılımın, ölçüm sırasında oluşturacağı grafiklerin zaman ölçeği (saniye, dakika, saat olarak) belirlenir ve çalışma verilerinin kaydedileceği klasör seçilir.
- ✓ Akış Hatlarının Hava Temizliği: Tanklara giren ve çıkan boru hatları hücreye bağlanmadan önce, tankların içinde sirkülasyon sağlanarak hatlardaki hava alınır.
- ✓ Debi Ayarlamaları: Akış hatlarındaki hava alındıktan sonra, çalışmada kullanılacak akış debileri ayarlanır ve pompalar geçici olarak durdurulur.
- ✓ Güç Kaynağı Bağlantısı: Sistem pompaları çalıştırıldıktan sonra, doğru akım (DC) güç kaynağının anot ve katot uçları hücreye bağlanır ve program üzerinden gerekli akım ve voltaj değerleri ayarlanır.
- ✓ Ölçüm İşleminin Başlatılması: Tüm ayarlamalar tamamlandıktan sonra, ölçüm verilerinin ve grafiklerin takip edilmesi amacıyla yazılımda ölçüm başlatma butonu aktifleştirilir.

Bu adımlar tamamlandığında sistem ölçüm almaya hazır hale gelir ve deney süreci başlatılır.

Deney süresince, besleme ve baz iletkenliği, pH ve besleme sıcaklığı, akım ve potansiyel farkı her 2 saniyede bir sistem tarafından ölçülüp kaydedilmiştir. Ayrıca, her deney boyunca belirli zaman aralıklarında (her 30 dakika bir) asit ve besleme tanklarından numune alınarak, asit konsantrasyonu, besleme konsantrasyonu ve Cl^- , HCl ve NH_4OH miktarı kimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Deneyin sonunda, besleme, asit ve elektrolit tanklarından ayrı ayrı numune alınarak anyon ve kation analizleri yapılmıştır. Buna ek olarak, her deneyin başında ve sonunda, her bir tankın basınç düşüşü manometreler ile ölçülmüştür.

Asit konsantrasyonu

Asit tankında oluşan HCl konsantrasyonu tayininde $\approx 0,1 \text{ M}$ NaOH çözeltisi titrasyon için kullanılmıştır. Daha sonra, asit tankından alınan 1ml örnek bir beher içerisine aktarılmış ve $\text{pH}=7$ 'ye ulaşana kadar titrasyon yapılmıştır. Bu proses ile elde edilen konsantrasyon değerleri Eşitlik 17'de verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$C = \frac{n_t}{V_t} \quad (17)$$

Burada n_t herhangi bir zamandaki HCl mol miktarı, V_t herhangi bir zamandaki asitin hacmi. Böylece HCl konsantrasyonu mol/l olarak hesaplanmıştır.

Beslemedeki amonyum klorürün hidrojen klorüre dönüşüm %

HCl dönüşümü (%) ise tuz temelli olarak Eşitlik 18'ye göre hesaplanmıştır.

$$\frac{C_t - C_o}{C_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (18)$$

C_t ; herhangi bir zamanda HCl konsantrasyonu (mol/l), C_o ; başlangıç HCl konsantrasyonu (mol/l), C_{teorik} ; tuzun teorik olarak HCl 'ye dönüşüm miktarı (mol/l).

Amonyum hidroksit konsantrasyonu

Deneylerde, titrasyon için gümüş nitrat (AgNO_3) ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Titrasyonda kullanılmak üzere, 0,1M konsantrasyonda 1 litrelik HCl çözeltisi hazırlanmıştır. HCl 'nin gerçek molaritesi, 0,1M Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu proses için bir beher içerisine bir miktar saf su, 3ml Na_2CO_3 çözeltisi ve birkaç damla metil oranj eklenmiş

ve pH=4,3 seviyesine kadar titrasyon yapılmıştır. Bu proses 3 kez tekrarlanmıştır. HCl'nin gerçek molaritesi hesaplandıktan sonra, besleme tankından alınan 1ml örnek bir beher içerisine aktarılmış ve pH=7'ye kadar titrasyon yapılmıştır. Böylece, HCl ile yapılan titrasyon yoluyla besleme çözeltisinin konsantrasyonu belirlenmiştir.

Diğer taraftan, 0,1M AgNO₃ çözeltisini hazırlamak için belirli bir miktar AgNO₃ petri kabında 100°C 2saat süreyle kurutulmuştur. Ardından, 38,8gr tartılarak hacmi 2L tamamlanmıştır. AgNO₃'ın gerçek konsantrasyonunu belirlemek için bir erlen içerisine bir miktar saf su, 1ml potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇)5% ve 0,1 mililitre 3M NaCl çözeltisi eklenmiş ve çözelti açık kırmızı rene dönene kadar titrasyon yapılmıştır. Bu proses 3 kez tekrarlanmıştır. AgNO₃'ün gerçek molaritesi hesaplandıktan sonra, besleme tankından alınan 1ml örnek ve 1ml K₂Cr₂O₇ erlen içerisine aktarılmış ve çözelti açık kırmızı rene dönene kadar titrasyon yapılmıştır.

İki aşamalı yapılan bu prosesde birinci nokta NH₄OH tespit etmek için yapılırken ikinci nokta Cl⁻ tespiti içindir.

Grafikleri çizilen konsantrasyon ifadesi Eşitlik 19'ye göre hesaplanmıştır.

$$C = \frac{n_t}{V_t} \quad (19)$$

C: konsantrasyon (mol/L), n_t: herhangi bir zamandaki bazın molar miktarı, V_t: herhangi bir zamandaki bazın hacmi.

Beslemedeki amonyum klorürün amonyum hidrokside dönüşüm %

Beslemedeki tuzun ürünlere dönüşüm yüzdesi Eşitlik 20 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{C_t - C_0}{C_{teorik}} \times 100 \quad (20)$$

C_t: herhangi bir zamanda baz konsantrasyonu (mol/l), C₀: başlangıç baz konsantrasyonu (mol/l), C_{Teorik}: tuzun teorik olarak baz'ye dönüşüm miktarı (mol/l).

ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, NaCl ve NH₄Cl tuzlarının karışımından, NH₄OH ve HCl üretimi, iki bölmeli bir ED hücresinde ADM ve BM kullanılarak araştırılmıştır. Bu bölümde, potansiyel farkı, akım, başlangıç besleme konsantrasyonu, hücre sayısı ve membran türünün performans kriterleri üzerindeki etkisi ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Performans kriterleri asit ve baz konsantrasyonu, tuzun asit ve baza dönüşüm yüzdesi olarak belirlenmiştir.

Akım ve Potansiyel Farkının Performans Kriterleri Üzerine Etkisi

Akım ve potansiyel farkının performans kriterleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla, Tablo 4'de belirtilen farklı Akım ve Potansiyellerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde, sıcaklık (25°C), tuz konsantrasyonu (3,18M NH₄Cl + 1,2M NaCl), başlangıç asit ve elektrolit konsantrasyonu (0,1M HCl ve 1,5M NaOH), membran türü (PCCell) ve hücre sayısı (3 ve 6) sabit tutulmuş ve yalnızca voltaj/potansiyel değerleri değiştirilmiştir.

Tablo 4. Deneyin Özellikleri Farklı Voltaj ve Amperlerde

Numara	Voltaj (V)	Amper (A)	Besleme (Mol/l)	Memberan	Hücre
1	12	3,2	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl	PCCell	3
2	14	4,8	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl	PCCell	3
3	18	4,8	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl	PCCell	6
4	22	6,4	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl	PCCell	6
5	16	3,2	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl	PCCell	6

Elektriksel iletkenlik, bir elektrik alanı etkisi altında, yüklerin bir sistemde hareket etmesi sürecidir. Besleme bölmesinde bulunan yükler iyonlar olduğundan, çözeltinin iletkenliği, sistemdeki iyon yoğunluğuna ve iyonların hareket etme kabiliyetine bağlıdır. BMED sisteminde besleme tankındaki iletkenlik ölçümleri, iyonların konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. İletkenlik değeri arttıkça, ortamda bulunan iyon miktarının da yüksek olduğu söylenebilir (Dursun *et al.* 2021).

İletkenlik, ortamda bulunan iyonların yoğunluğunu gösteren bir parametre olarak kabul edildiğinde, Şekil 33'da besleme tankındaki iletkenliğin azalması, proses süresince tanktaki

iyon miktarının azaldığını gösterir. BMED prosesinde iyonların asit bölmeye taşındığı bilindiği için, besleme bölmesinde iletkenliğin düşmesi beklenen bir durumdur.

Her iki voltaj koşulunda da besleme tankının iletkenliği azalmaktadır (Şekil 33-a). Ancak, 12V/3,2A koşulunda azalma oranı daha düşüktür. Bu durum, iyonların hareketi için daha az kuvvet sağlayan zayıf bir elektrik alanından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, 14V/4,8A koşullarında, besleme çözeltisinin iletkenliği önemli ölçüde azalmakta ve hızlı ve sürekli bir eğilim göstermektedir. Bu azalma, daha güçlü bir elektrik alan nedeniyle iyonların asit odasına etkili bir şekilde taşındığını göstermektedir. Bu koşullarda iyon değişim membranları, iyon taşınımını kolaylaştırarak iyon konsantrasyonunun ve besleme çözeltisinin iletkenliğinin daha hızlı azalmasına neden olmaktadır. Daha yüksek bir voltaj, tuz dönüşüm oranını ve asit/baz ürünlerinin üretimini maksimuma çıkararak sistemin verimliliğini artırmaktadır.

Şekil 33-b, üç farklı voltaj koşulu (16V/3,2A, 18V/4,8A ve 22V/6,8A) altında besleme tankının iletkenlik değişimlerinin göstermektedir. Genel olarak, her üç voltajda da besleme tankının iletkenliği zamanla azalmaktadır.

Deneyin son aşamalarında, 22V altında besleme tankının iletkenliğinde hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, asit bölmelerinden iyonların konsantrasyon gradyanının azalması nedeniyle geri dönüşü, bipolar membran yakınında suyun ayrışmasıyla yeni iyonların üretilmesi veya yüksek voltajın membranlara zarar vermesi gibi nedenlerle açıklanabilir (Choi, J. H. *et al.* 2001; Strathmann 2010).

Genel olarak, sonuçlar daha yüksek voltajların başlangıçta iyon taşınmasını hızlandırarak daha yüksek iletkenlik sağladığını, ancak uzun vadeli kullanımda iyon geri dönüşü, doyum etkileri ve operasyonel zorluklar gibi verimsizliklere yol açabileceğini göstermektedir. Bu bulgular, ED sistemlerinin tasarım ve yönetiminde verimliliği artırma ile sürdürülebilirliği sağlama arasında bir denge kurulması gerektiğini vurgulamaktadır.

Daha yüksek voltaj uygulandığında, Şekil 33'de gösterildiği üzere gözlemlenmiştir. Gerilim arttıkça, sistemdeki iyonların hareketliliği de artar. İyonların hareketliliğindeki bu artış, besleme çözeltisinin daha hızlı bir şekilde tükenmesine yol açar. İyonların daha hızlı tükenmesi, prosesleme süresinin kısılmasına neden olur (Öner *et al.* 2023).

Farklı bir bakış açısıyla, besleme çözeltisinin iletkenliğinde gözlemlenen neredeyse doğrusal azalma, membran boyunca tuz taşınımının elektriksel enerjiyle doğru orantılı değişmesiyle ilişkilidir (Shen *et al.* 2013). Bu bağlamda, deneyin sonlarına doğru tuz miktarındaki düşüşün elektriksel enerji miktarını azalttığı söylenebilir. Bu durum, iletkenlikteki

azalma ile besleme bölmesinde saflaştırma sürecinin gerçekleştiğini ve buna bağlı olarak desalinasyon oranının arttığını göstermektedir (Dursun *et al.* 2021).

Elektriksel iletkenliğin, ortamda bulunan iyonların yoğunluğunu göstermek için bir ölçüt olarak kabul edildiği göz önüne alındığında, Şekil 37'te asit tankındaki iletkenliğin artışının, iyonların besleme tankından asit tankına taşınmasını gösterdiği söylenebilir (Dursun *et al.* 2021). Şekil 37, farklı voltajlarda asit tankının iletkenlik değişimlerini göstermektedir. Şekil 35-a'da, Daha yüksek voltajda iyonların taşınma miktarı ve hızı daha fazladır, bu nedenle 14 voltajında asit tankındaki iletkenlik artış miktarı daha yüksektir.

Ancak, Şekil 37-b'de görüldüğü gibi, İletkenlik artış hızı başlangıç aşamalarında daha yüksektir ve zamanla plato seviyesine ulaşır, bu da iyon taşınımının başlangıçta daha verimli olduğunu ve dengeye yaklaştıkça yavaşladığını göstermektedir. En yüksek voltaj (22V, 6,4A) beklenildiği gibi en yüksek iletkenliğe neden olmamaktadır. Bunun yerine, 16V (3,2A) koşulu en yüksek nihai iletkenliği göstermektedir. Bu durum, daha yüksek voltajlarda suyun ayrışması, elektro-osmotik sürüklenme veya daha yüksek akımlarda verimli iyon ayrışımını engelleyen olası membran sınırlamaları gibi rekabet eden faktörlerden kaynaklanıyor olabilir. Elektrodializde iyon göçü, uygulanan elektrik alanı sayesinde gerçekleşir. *Faraday* Yasası'na göre, taşınan iyon miktarı uygulanan akımla orantılıdır (Strathmann, 2010). Ancak aşırı akım, suyun ayrışması gibi yan reaksiyonlara yol açarak iyon taşınımında verim kayıplarına neden olabilir (Xu & Huang, 2008). Şekil 37-b, voltajın artırılmasının BMED sisteminde her zaman daha yüksek iyon taşınım verimliliğine yol açmadığını göstermektedir. Daha yüksek bir başlangıç voltajı iyon taşınım hızını artırabilse de, suyun ayrışması, elektro-osmotik sürüklenme ve membran sınırlamaları gibi yan etkiler genel iletkenlik artışını engelleyebilir.

Farklı potansiyel farkı değerlerinde yapılan deneyler sonucu elde edilen pH değişim grafikleri, Şekil 11'de sunulmuştur. Genel olarak farklı potansiyel fark değerlerinde besleme çözeltisindeki pH değişikliklerinin artan bir eğilime sahip olduğu görülebilir. Son aşamalarda pH değerlerinde bir artış gözlemlenmektedir; bu, prosesin sonlarına doğru kompartımanlar arasındaki konsantrasyon farklarından kaynaklanmaktadır. Besleme çözeltisindeki iyon yoğunluğunun zamanla azalması, komşu kompartımanlar arasında bir konsantrasyon farkı oluşmasına neden olur. Bu fark, besleme çözeltisine komşu olan kompartımanlardan iyonların göç etmesine yol açar. Böylece, deneyin sonunda pH değerlerinde bir yükselme gözlemlenir (Öner *et al.* 2023a) . Bu durum, farklı potansiyel farklarında gerçekleştirilen tüm deneyler için geçerliliğini korumaktadır.

22V,6,4A deki pH eğilimlerindeki gözlemlenen fark, daha düşük voltajlarla (16V ve 18V) karşılaştırıldığında, BMED sisteminde suyun ayrışma etkilerine bağlanabilir. Daha

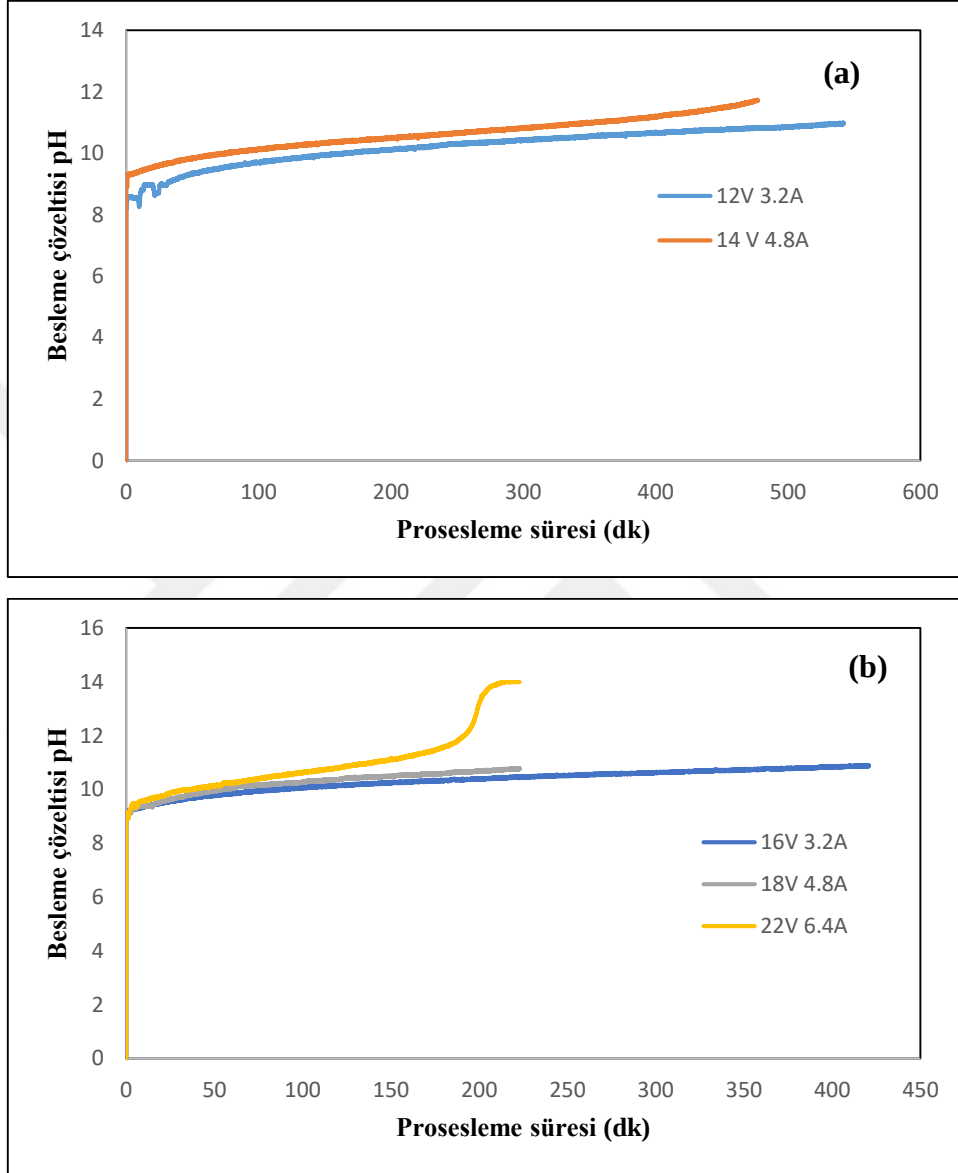
yüksek voltajlarda (22V, 6,4A), sistemin muhtemelen sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşması veya bunu aşması olasılığı vardır. Bu durum, bipolar membran arayüzünde suyun ayrışmasının artmasına yol açar ve bu da OH⁻ iyonlarının hızla artmasına neden olarak pH'ı önemli ölçüde yükseltir. Çalışmalar, voltaj kritik bir eşiği aştığında, bipolar membranın su ayrışma fonksiyonunun baskın hale geldiğini ve bunun pH'ın keskin bir şekilde artmasına yol açtığını göstermektedir (Strathmann 2010).

Daha önce belirtildiği gibi, kompartımanlar arasındaki taşınım olayları, konsantrasyon farklarından kaynaklanarak geri difüzyon (*Back diffusion*) olarak bilinir. Bu taşınımlar, BMED sistemlerinde ürün saflığını olumsuz yönde etkileyebilecek problemlere yol açabilir. Geri difüzyon, ürünlerde safsızlıkların oluşmasına neden olabileceği gibi, tuzdan arındırma oranları ve asit-baz konsantrasyonlarını da değiştirebilir. Bu tür istenmeyen etkilerin önlenmesi için, BMED sistemlerinde difüzyon katsayısının düşük tutulması önemlidir (Izquierdo-Gil *et al.* 2012; Rottiers *et al.* 2014). Difüzyon katsayısı, iyonların hareket kabiliyetini belirleyen bir parametre olup, sıcaklıkla artarken viskozite ve partikül büyüklüğü ile ters orantılı olarak azalabilir. Bu nedenle, BMED sistemlerinde çalışma koşulları belirlenirken bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

BMED sistemlerinde, iyon taşınımları elektrik alan etkisiyle gerçekleşmektedir ve bu taşınımlar, iyonların çevresindeki diğer iyonlarla olan etkileşimlerine bağlı olarak şekillenir. İyonların taşınma hızları; ortamın iyon konsantrasyonuna, iyonların ortamdaki hareketliliğine ve bu taşınımlar üzerinde etkili olan itici güçlere bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. BMED sisteminde, iyon hareketliliğini sağlayan itici güç, elektrokimyasal potansiyel farklarından kaynaklanır ve bu itici güç, sisteme uygulanan doğru akım (DC) ile elde edilir. Elektrik akımı ve elektriksel potansiyel arasındaki ilişki ise Ohm yasası ile ifade edilebilir (Strathmann 2017). Bu nedenle, BMED süreçlerinde potansiyel fark ve elektrik akımının, sistemin performansını doğrudan etkileyen önemli faktörler olduğu söylenebilir.

Bu bölümde potansiyel farkın incelendiği grafiklerde, iletkenlik ve pH değerlerinin farklı proses sürelerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. BMED sistemlerinde proses süresi genellikle başlangıç tuz konsantrasyonu, akış hızı ve akım yoğunluğu gibi faktörlere bağlı olarak değişir (Dursun *et al.*2021; Öner *et al.*2021). Ancak bu çalışmada, başlangıç tuz konsantrasyonu ve akış hızı sabit tutulduğu için proses süresindeki başlıca etkileyici parametre potansiyel farktır. Farklı potansiyel farkı değerlerinin proses süresi üzerindeki etkisi incelendiğinde, yüksek voltajların iyon hareketliliğini artırdığı görülmektedir. Artan iyon hareketliliği, besleme çözeltisinin daha hızlı tükenmesine yol açar. Bu durum, proses süresinin kısalmasına neden olur. Grafiklerde de görülebileceği gibi, en kısa proses süresi en yüksek

voltaj değerine karşılık gelmektedir. Voltajın artması, elektrik alan yoğunluğunu artırarak BMED sistemlerinde taşınım mekanizmalarını hızlandırır, bu da iyonların daha hızlı tüketilmesine yol açar (Öner *et al.* 2023). Sonuç olarak, hızlanan iyon taşınımları proses sürelerinin kısalmasına neden olur.

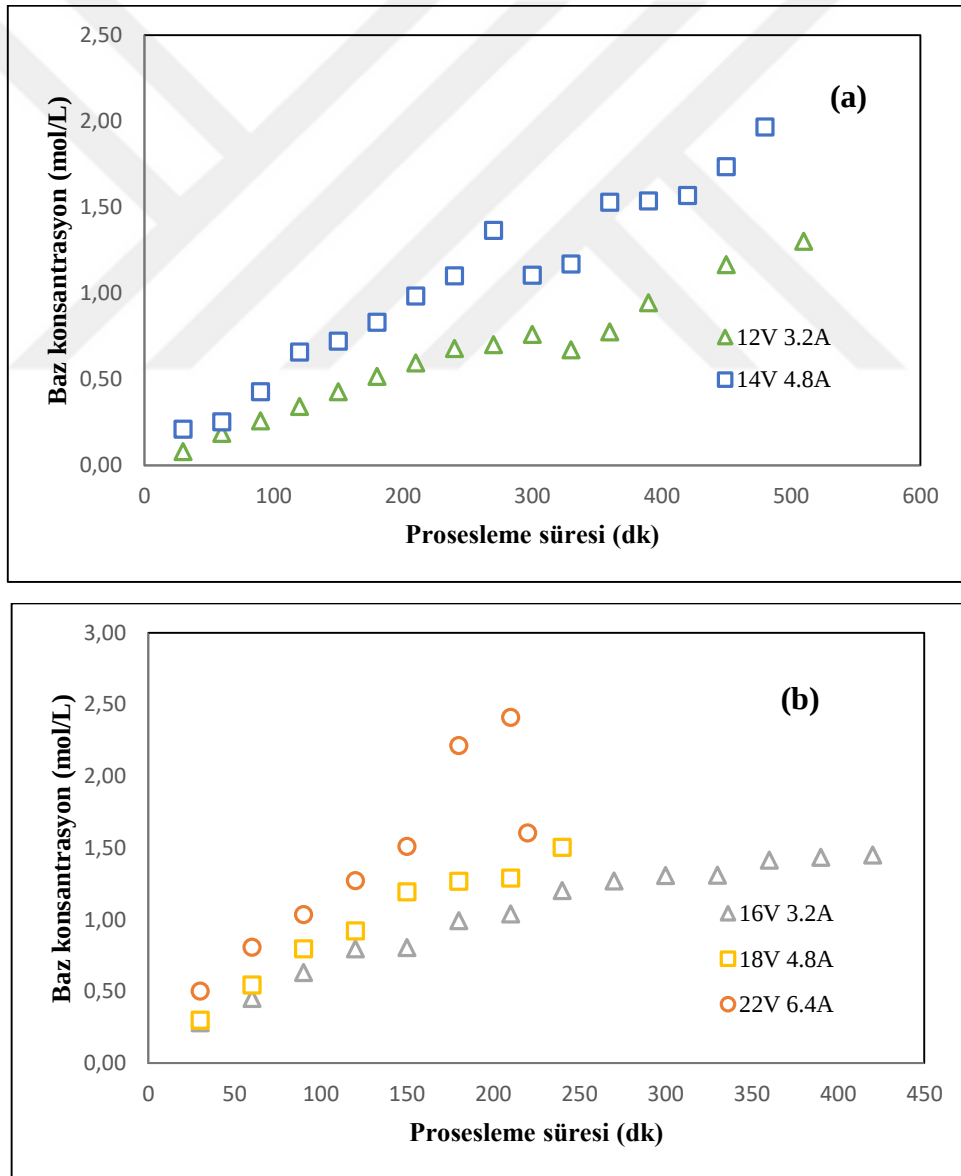


Şekil 11. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde besleme çözeltisinin pH değerinin zaman ile değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)

14V/4,8A'de baz Konsantrasyonu, 12V/3,2A koşuluna kıyasla daha hızlı artmaktadır (Şekil 12-a). Üretim özellikle 90 dakikadan sonra zamanla önemli ölçüde hızlanmaktadır. Daha yüksek voltaj (14V) ve akım (4,8A) koşulu, baz üretiminin belirgin şekilde daha hızlı gerçekleşmesine yol açmaktadır. Bu beklenen bir durumdur çünkü daha yüksek potansiyel farkları, membranlar boyunca iyon göçü için artan itici güç sağlayarak reaksiyon kinetiğini iyileştirmektedir (Strathmann 2010). Daha yüksek voltaj altında baz konsantrasyonundaki hızlı artış şu faktörlere bağlanabilir:

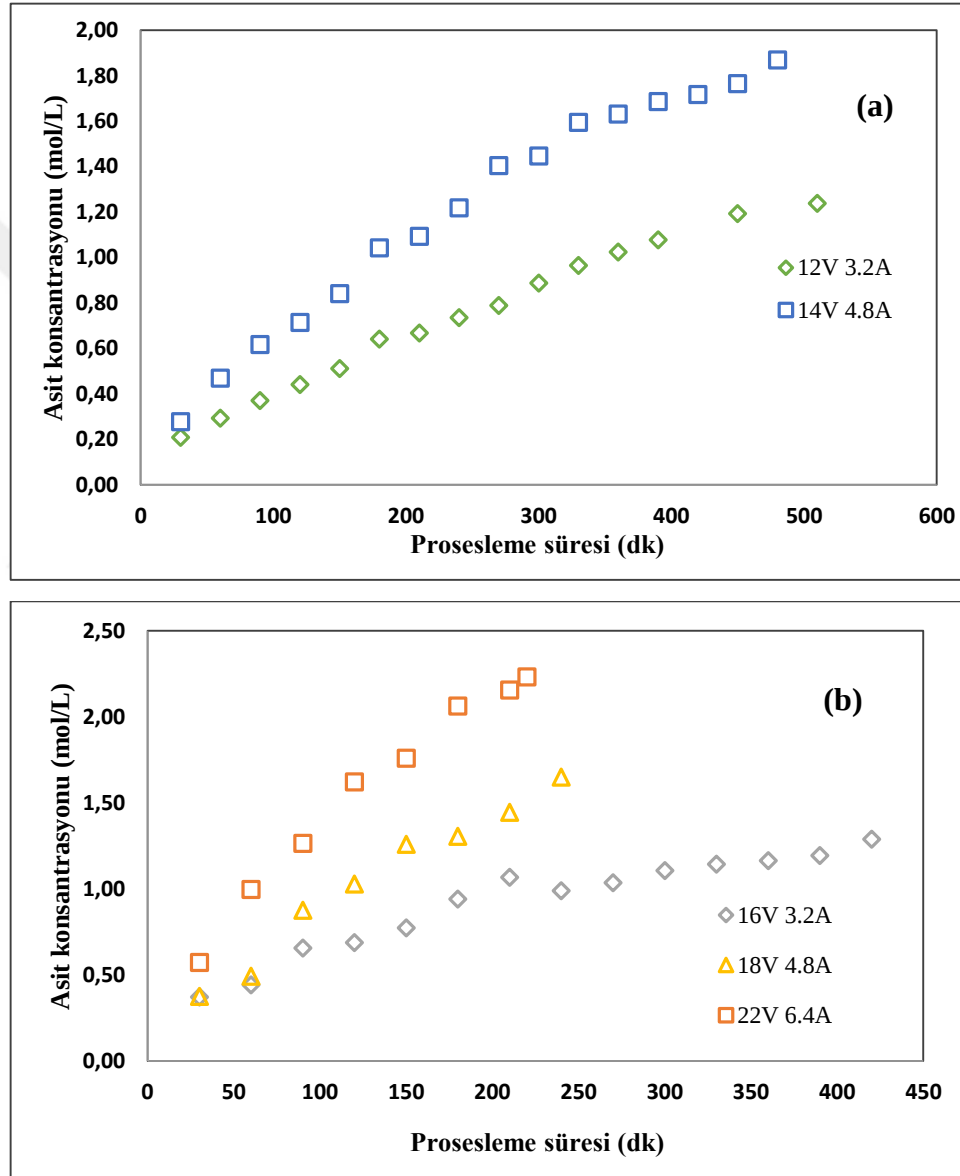
Gelişmiş İyon Taşınımı: Daha yüksek elektrik alan şiddeti, iyonların göç hızını artırarak daha verimli bir dönüşüm sağlamaktadır.

Daha Yüksek Akım Yoğunluğu: Daha büyük bir akım, sistemde daha fazla elektron akışını garanti eder ve bu da daha hızlı reaksiyon hızlarını teşvik eder.



Şekil 12. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde baz konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)

Şekil 13-a'da her iki voltaj koşulunda (12 V ve 14 V), ED hücresinde asit üretiminin etkili olduğunu gösteren bir şekilde asit konsantrasyonu zamanla sürekli olarak artmaktadır. Asit konsantrasyonundaki artış hızı, 12 V ve 3,2 A'ya kıyasla 14 V ve 4,8 A'da daha yüksektir. Daha yüksek voltaj, asit üretiminin daha hızlı gerçekleşmesine yol açmakta, bu da sistem verimliliğini artırabilir ancak daha yüksek enerji tüketimi veya diğer operasyonel hususlara da neden olabilir. Bu eğilim, sistem performansının, asit üretimi açısından uygulanan voltajdan güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir (Öner *et al.* 2023'a).

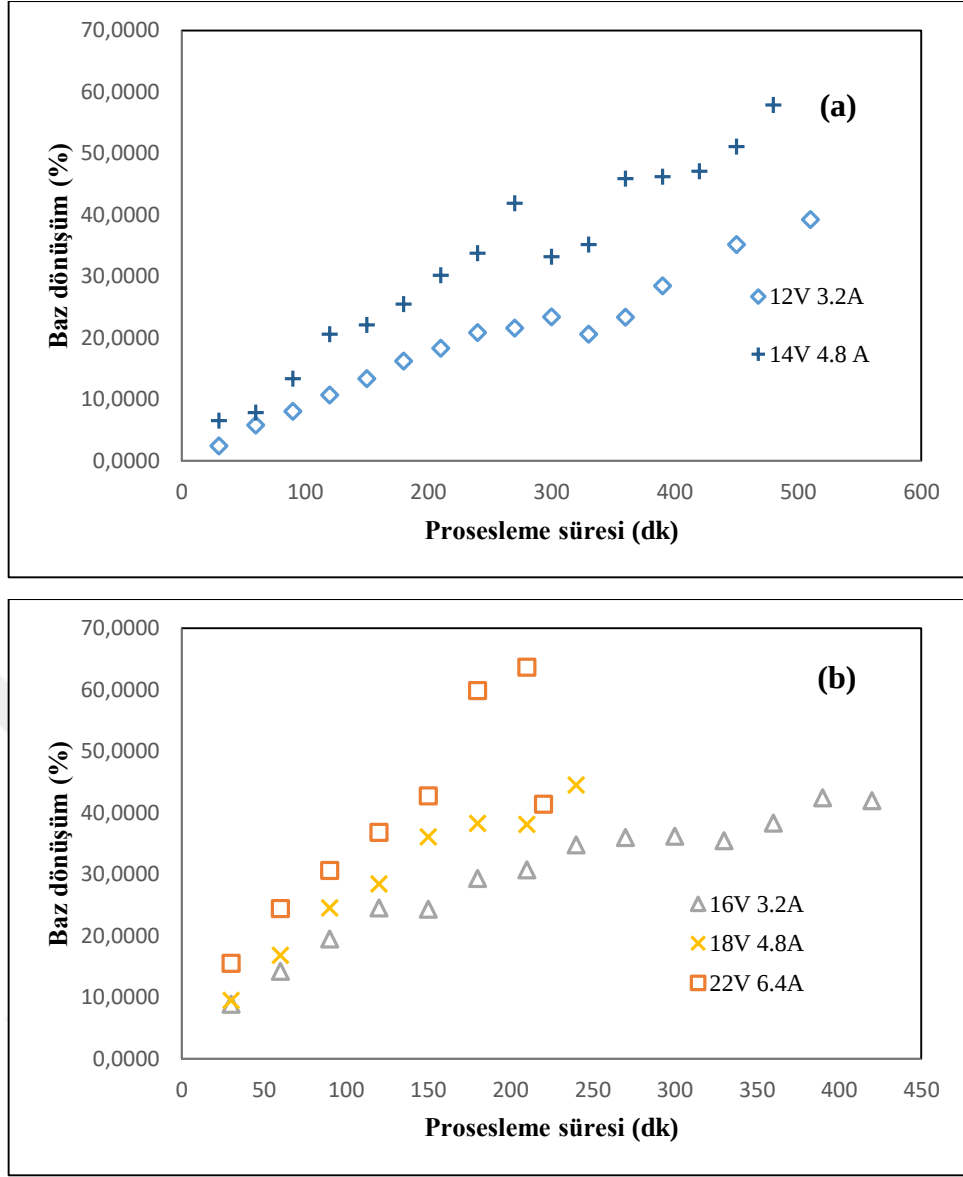


Şekil 13. Farklı akım ve potansiyel farkının değerlerinde asit konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)

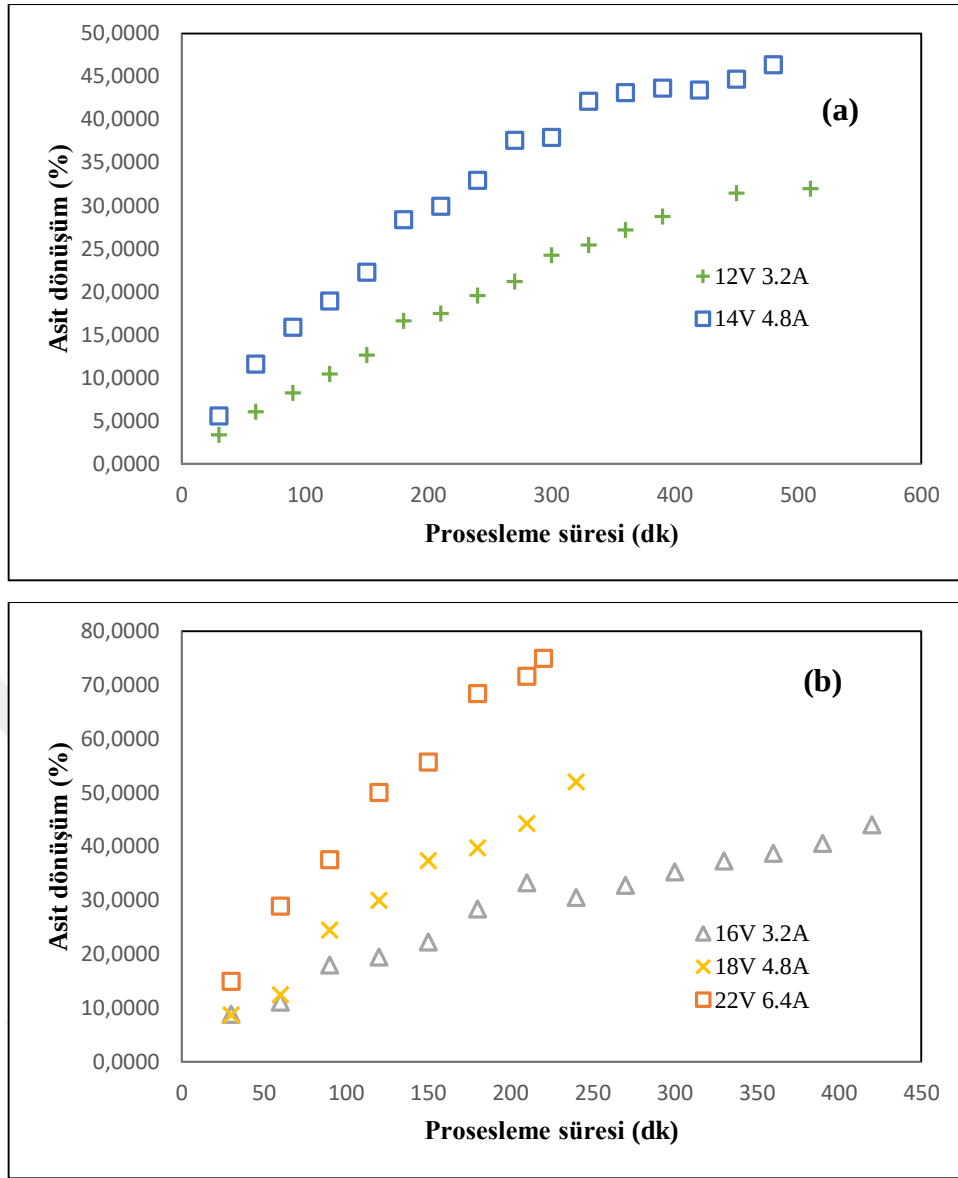
Yani genel olarak Şekil 12 ve 13'deki sonuçlar, uygulanan akım ve voltajın artmasıyla birlikte daha yüksek asit ve baz konsantrasyonlarının üretildiğini göstermektedir. Örneğin, Şekil 12-a ve 13-a'ya göre, 3 hücrede 12V ve 3,2A uygulanarak 60 dakika sonunda 0,1M

NH_4OH ve 0,29M HCl üretilmiştir. Ancak, aynı süre içinde 14V ve 4,8A uygulanarak 0,25M NH_4OH ve 0,47M HCl elde edilmiştir. Bu molalite artışı, 6 hücre için de geçerlidir (Şekil 12-b ve 13-b). Ayrıca, yapılan tüm deneyler sonucunda asit konsantrasyonunun her zaman baz konsantrasyonundan daha yüksek olduğu tespit edilmişti. Performans değerlendirmesinin ana göstergelerinden biri asit üretim miktarıdır. Bu süreçte asit oluşum mekanizması Şekil 10'da açıklanmıştır ve farklı besleme çözeltilerindeki üretilen asit konsantrasyonundaki değişiklikler Şekil 13'de gösterilmiştir.

Her iki voltajda da asit ve baz dönüşüm yüzdeleri zamanla istikrarlı bir şekilde artmaktadır (Şekil 14 ve 15). Asit dönüşümü, baz dönüşümüne kıyasla tutarlı bir şekilde biraz daha yüksek kalmaktadır. Daha yüksek voltaj ve akım (14 V, 4,8 A), çok daha hızlı ve belirgin asit ve baz dönüşümleri ile sonuçlanmaktadır (Şekil 14-a ve 15-a). Bu durum, daha yüksek voltajın ED hücresinde iyon göçünü ve reaksiyon hızlarını artırdığını göstermektedir. 14 V ve 4,8 A'da asit dönüşüm yüzdesi, 12 V ve 3,2 A'ya kıyasla sürekli olarak daha yüksektir. Artış, gözlemlenen zaman aralıklarında yaklaşık %38 ile %92 arasında değişmektedir. 14 V altındaki asit dönüşümü, 12 V altındakine kıyasla sürekli olarak %38-%92 daha yüksektir. Bu etkinin en belirgin olduğu dönem, daha hızlı iyon göçünün hızlandırılmış asit oluşumuna yol açtığı başlangıç aşamasıdır. Zamanla, bu etki hafifçe azalarak sistemin stabilizasyonu veya iyon mevcudiyetindeki sınırlamalar nedeniyle düşüş göstermektedir. Daha yüksek voltaj, dönüşüm verimliliğini artırarak istenen asit ve baz konsantrasyonlarına ulaşmak için gereken süreyi azaltarak performansı iyileştirmektedir. Bununla birlikte, artan enerji girdisi, operasyonel maliyetler ve membranlar üzerindeki potansiyel termal veya elektrokimyasal stres dikkate alınmalıdır. Hızlı asit ve baz üretiminin öncelikli olduğu uygulamalar için, daha yüksek voltajda (14 V) çalışmak önemli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca akım/potansiyel farkı artışı ile prosesleme süresi azalmaktadır. Bu nedenle komşu kompartımanlar arası ortak iyon taşınımının azalmaktadır. Bundan dolayı, akım/potansiyel farkı artışı dönüşümün artmasına neden olur (Mohammadali *et al.* 2019).



Şekil 14. Farklıakım ve potansiyel farkının değerlerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)



Şekil 15. Farklıakım ve potansiyel farkının değerlerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi, 3 hücre (a) ve 6 hücre (b)

Besleme Konsantrasyonunun Performans Kriterleri Üzerine Etkisi

Besleme konsantrasyonunun performans kriterleri etkisini araştırmak amacıyla, İki farklı konsantrasyonlarda deneyler gerçekleştirilmiştir (Tablo 5). Besleme oluşmaktadır: NH_4Cl , NaCl ve NH_4HCO_3 . Her bir deneyde, sıcaklık (25°C), başlangıç asit ve elektrolit konsantrasyonu (0,1M HCl ve 1,5M NaOH), membran türü (PCCell) ve hücre sayısı (6) sabit tutulmuş sadece konsantrasyon parametresi değiştirilmiştir.

Tablo 5. Farklı Besleme Konsantrasyonlarında Deney Özellikleri

Numara	Besleme(M)	Hücre	Akım	Voltaj(V)	Amper(A)	Membran
1	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl+ 0,443M NH ₄ HCO ₃	6	75	21	4,8	PCCell
2	3,18M NH ₄ Cl + 1,2M NaCl+ 0,885 M NH ₄ HCO ₃	6	75	21	4,8	PCCell

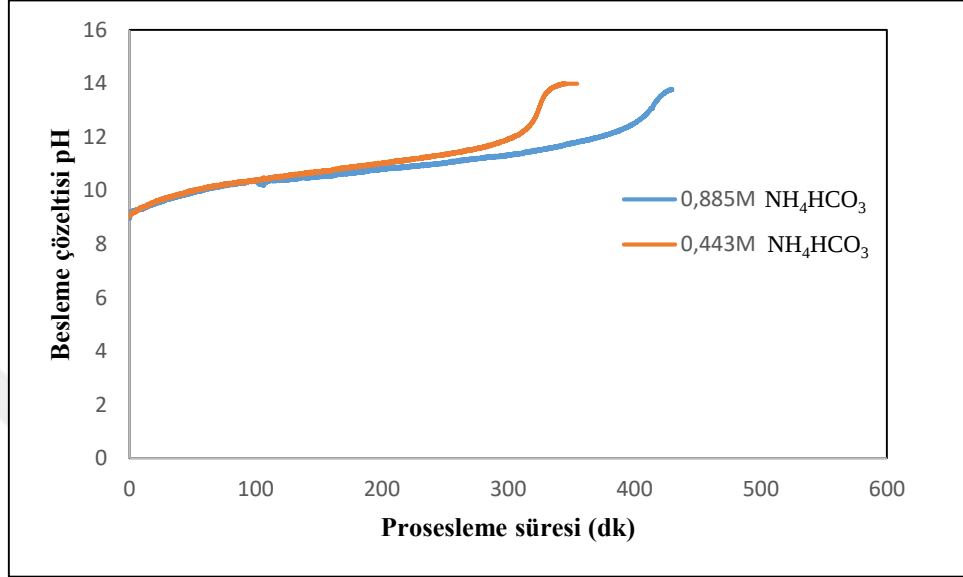
Her iki deneyde de besleme iletkenliği zamanla azalmaktadır (Şekil 34). BMED sisteminde, iyonlar besleme çözeltisinden uzaklaştırıldıkça iletkenlik azalır. Elektriksel iletkenlikteki azalma eğimi, iyonların membranlar aracılığıyla taşınmasından etkilenmektedir. Her iki deneyde de aynı voltaj, akım ve membran türü kullanıldığından, iyon taşınım oranı benzer kalmaktadır. Bu durum, her iki deneyde de iletkenlik azalmasının eğimlerinin birbirine benzer olmasına neden olur. Daha düşük başlangıç konsantrasyonu (0,443M NH₄HCO₃), iletkenlikte genel olarak daha büyük bir azalma gösterir. Daha yüksek bir NH₄HCO₃ başlangıç konsantrasyonu, daha fazla bikarbonat iyonunun (HCO₃⁻) var anlamına gelir. Daha yüksek bikarbonat konsantrasyonları, çözeltinin tamponlama kapasitesini artırarak pH değişimlerine karşı direnç gösterir. Bu, iletkenlik azalmasını yavaşlatabilir çünkü iyonların uzaklaştırılması sonraki aşamalarda daha az verimli hale gelir. Buna karşın, daha düşük NH₄HCO₃ konsantrasyonlarında, sistem iyonları daha etkili bir şekilde uzaklaştırarak iletkenlikte daha büyük bir azalmaya yol açar (Strathmann 2010).

Grafğin sonundaki iletkenlik artışı, daha düşük konsantrasyonda, büyük olasılıkla BM arayüzünde suyun iyonlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, H⁺ ve OH⁻ iyonlarının üretimine yol açar. Bu yeni üretilen iyonlar, çözeltinin iyonik gücünü artırarak iletkenliğin yükselmesine neden olur. Bu fenomen, özellikle besleme çözeltisi iyon açısından tükenmeye başladığında ve suyun parçalanması, akım akışını sürdürmek için baskın mekanizma haline geldiğinde, BMED sistemlerinde yaygındır (Strathmann 2010).

Buna karşılık, farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarında asidik tankın iletkenliği artış eğilimi göstermektedir (Şekil 38). Daha düşük NH₄HCO₃ konsantrasyonu (0,443M) ile yapılan deneyde iletkenlik artışı, daha yüksek konsantrasyona (0,885M) kıyasla daha fazladır. Daha yüksek NH₄HCO₃ konsantrasyonu, daha fazla bikarbonat (HCO₃⁻) iyonunun varlığı anlamına gelir. Bu durum, tamponlama etkisine yol açarak serbest iyonların mevcudiyetini azaltabilir ve iletkenlik artışını sınırlayabilir (Strathmann 2010).

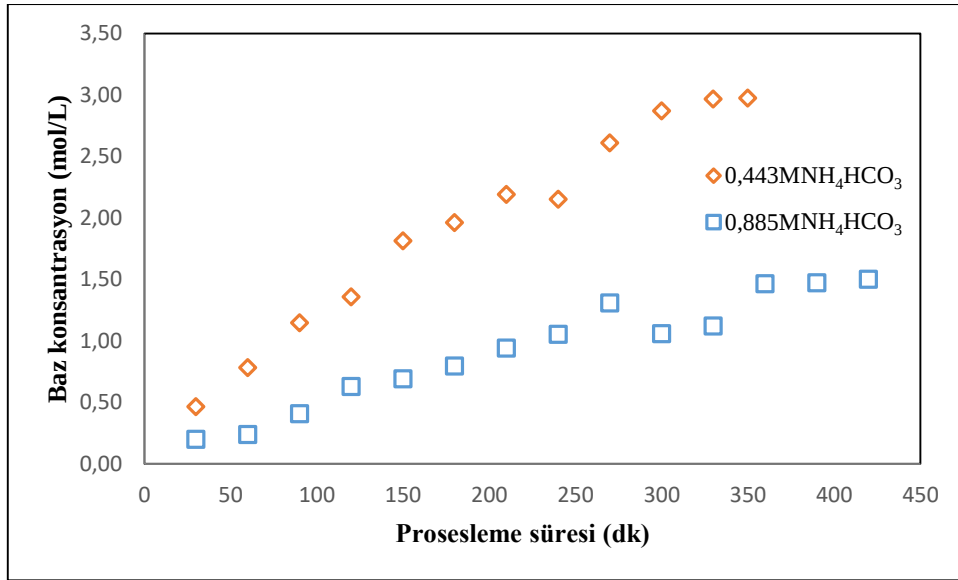
Farklı besleme konsantrasyonlarında besleme çözeltisindeki pH değişimlerinin grafiklerine Şekil 16'de yer verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, pH değişimleri her iki besleme

konsantrasyonunda artan eğilim göstermektedir. Yüksek besleme konsantrasyonunda ise pH değişimlerinin süresi daha uzun devam etmekte ve proses sonlarında, pH değerlerinde bir artış gözlemlenmektedir. Bu artış, proses sonunda hücreler arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır (Öner et al. 2023a). Ayrıca NH_4HCO_3 , besleme çözeltisinde bir tampon görevi görerek eklenen asit veya bazları nötralize etmek suretiyle pH'ı stabilize etmeye yardımcı olur (Bazinet and Araya-Farias 2004).



Şekil 16. Farklı besleme konsantrasyonunun farkı değerlerinde besleme çözeltisinin pH değerinin zaman ile değişimi

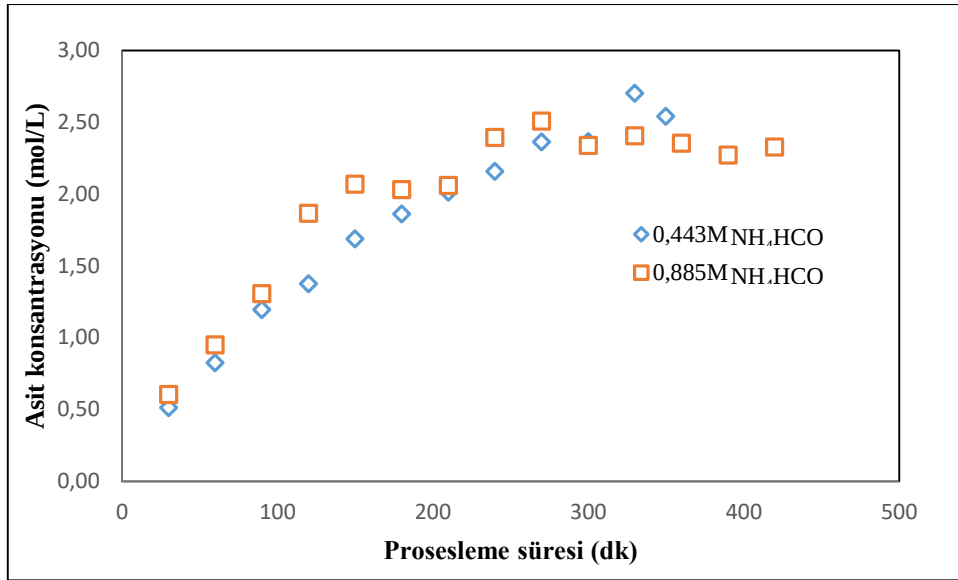
NH_4OH konsantrasyonu her iki deneyde de sürekli olarak artmış, ancak ikinci deneyde NH_4OH üretim miktarı birinci deneye göre önemli ölçüde daha az olmuştur (Şekil 17). BMED üzerine yapılan literatüre göre, besleme çözeltisindeki yüksek iyonik güç, iyon hareketliliğini azaltabilir ve membran üzerindeki taşıma bölgeleri için iyonlar arasındaki rekabetin artması nedeniyle verimliliği düşürebilir (Xu et al. 2016). 0,885M NH_4HCO_3 çözeltisi daha yüksek iyon konsantrasyonuna sahip olduğundan, muhtemelen iyon taşınımına karşı daha büyük bir dirençle karşılaşır ve bu da daha düşük NH_4OH üretim oranlarına yol açar. Çözeltide NH_4HCO_3 'nin varlığı, NH_4^+ , HCO_3^- , NH_3 ve CO_2 arasındaki denge nedeniyle tamponlama etkileri oluşturur. Daha yüksek NH_4HCO_3 konsantrasyonu, daha belirgin bir tamponlama etkisine yol açarak daha stabil bir pH ortamını koruyabilir ve bu da NH_4OH oluşumunu baskılayabilir (Tanaka 2018).



Şekil 17. Farklı besleme konsantrasyonunun farklı değerlerinde baz konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi

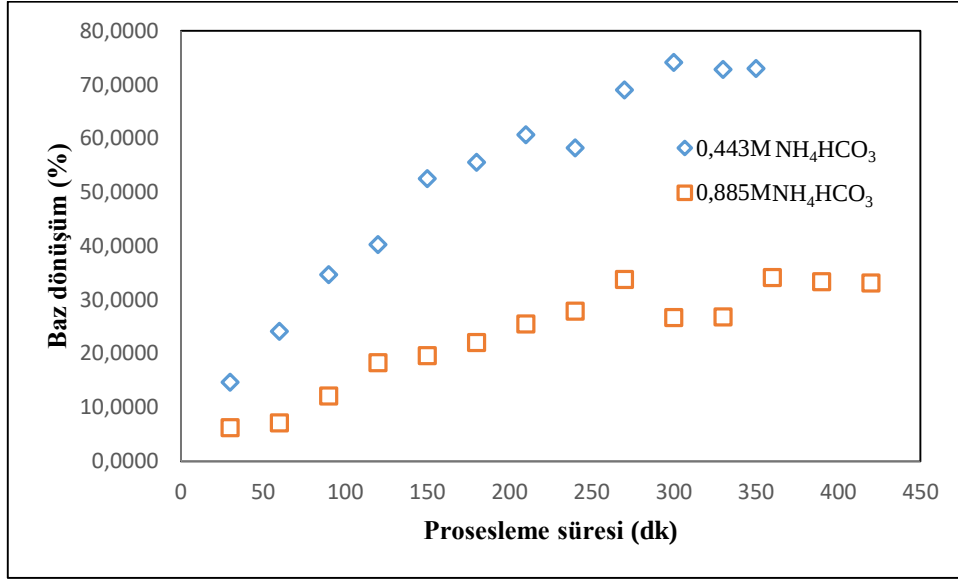
Ayrıca, HCl konsantrasyonu da her iki deneyde zamanla sürekli bir artış göstermiş (Şekil 18). Yüksek besleme konsantrasyonunda, deneyin ilk ve orta aşamalarında asit konsantrasyonu daha yüksektir. Ancak, düşük besleme konsantrasyonunda başlangıçta daha düşük asit konsantrasyonu vardır, ancak deneyin sonunda üretilen asit konsantrasyonu ikinci deneye göre biraz daha yüksek olur. Daha yüksek NH_4HCO_3 konsantrasyonu, çözeltideki HCO_3^- ve NH_4^+ iyonlarının kullanılabilirliğini artırır. Bu, teorik olarak elektrodializ sürecinde asit üretim hızını artırmalıdır. NH_4HCO_3 bir tampon bileşiği olduğundan, daha yüksek konsantrasyonlarda, daha fazla pH değişimine direnç gösterebilir ve bu da Final aşamalarda asit konsantrasyonundaki artışı potansiyel olarak sınırlandırabilir (Yu *et al.* 2021).

1 saatlik bir süre içinde en düşük 0,443M başlangıç besleme konsantrasyonunda 0,74M asit ve 0,77M baz üretilirken 0,885 M besleme konsantrasyonunda 1,16M asit ve 0,23M baz üretilmiştir. Bu sonuçlar, daha yüksek NH_4HCO_3 konsantrasyonunun HCl üretimini artırırken NH_4OH üretimini baskıladığını göstermektedir.



Şekil 18. Farklı besleme konsantrasyonunun farklı değerlerinde asit konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi

Şekil 19, farklı besleme konsantrasyonu değerlerinde zamana bağlı yüzde baz dönüşümünü göstermektedir. Grafik, daha düşük başlangıç NH_4HCO_3 konsantrasyonunda (0,443M), daha yüksek konsantrasyona (0,885M) kıyasla baz dönüşüm yüzdesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. 0,443M konsantrasyonda maksimum baz dönüşümü yaklaşık %75 iken, 0,885M konsantrasyonda ancak %35'e ulaşıyor. Daha yüksek tuz konsantrasyonlarında, membran yüzeyine yakın konsantrasyon polarizasyonu daha belirgin hale gelir. Bu durum, artan direnç nedeniyle iyon taşınımını engelleyerek genel verimliliği düşürebilir (Strathmann 2010). Ayrıca, BM'lar suyu H^+ ve OH^- iyonlarına ayırır. Daha yüksek NH_4HCO_3 konsantrasyonlarında, artan iyonik kuvvet, su ayrışmasının verimliliğini azaltarak baz oluşumunu sınırlandırabilir (Xu & Huang 2008). Diğer taraftan daha düşük NH_4HCO_3 konsantrasyonu, daha düşük iyonik kuvvetle sonuçlanır ve bu da iyon hareketliliğini artırarak membran boyunca daha iyi difüzyon sağlar. Böylece baz dönüşüm oranı daha yüksek olur (Sata 2004).

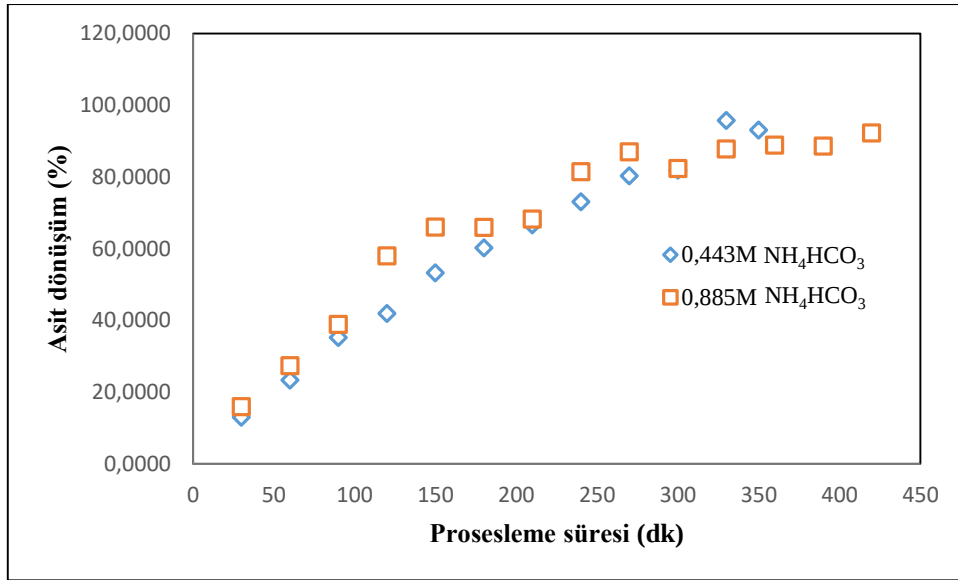


Şekil 19. Farklı besleme konsantrasyonunun farklı değerlerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi

Şekil 20'de, asit dönüşüm yüzdesi, iki farklı başlangıç tuz konsantrasyonu olan NH_4HCO_3 için proses süresine karşı grafiğe dökülmüştür.

Daha yüksek konsantrasyonda ($0,885\text{M NH}_4\text{HCO}_3$) asit dönüşüm yüzdesi başlangıçta daha hızlı artar. Süreç boyunca, dönüşüm düşük konsantrasyonlu deneye kıyasla daha yüksektir. Ancak, sürecin son aşamalarında asit dönüşüm yüzdesi sabit bir değere ulaşır. Daha yüksek NH_4HCO_3 konsantrasyonunda, sistemde taşınabilir daha fazla tuz iyonu bulunur. Bu durum, bipolar membran boyunca artan iyon göçü nedeniyle erken aşamalarda daha yüksek asit üretim hızına yol açar. Ancak, süreç ilerledikçe, membran ara yüzündeki iyon tükenmesi ve artan iyonik direnç dönüşüm oranını düşürür (Nosova *et al.* 2022).

Daha düşük başlangıç konsantrasyonda ($0,443\text{M NH}_4\text{HCO}_3$) sürecin erken aşamalarında asit dönüşüm yüzdesi, daha yüksek konsantrasyonlu duruma kıyasla daha düşüktür. Ancak, sürecin sonunda nihai asit dönüşüm yüzdesi, yüksek konsantrasyonlu deneydekinden daha yüksek olur. Daha düşük konsantrasyonlarda, başlangıçta daha yavaş bir dönüşüme rağmen, sistem daha uzun süre verimliliğini korur ve bu da daha yüksek nihai asit dönüşümüne yol açar (Nosova *et al.* 2022).



Şekil 20. Farklı besleme konsantrasyonunun farklı değerlerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi

Hücre Sayısı Performans Kriterleri Üzerine Etkisi

BMED sisteminde hücre sayısının etkisini incelemek için bir deney 3 ve 6 hücreli (Akım= 50) ve diğer bir deney 3, 6, 9 hücreli (Akım= 75) olarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç asit ve elektrolit konsantrasyonu (0,1M HCl ve 1,5M NaOH), besleme konsantrasyonu (3,18MNH₄Cl + 1,2M NaCl), asit ve baz tankları çözelti hacimleri (1 L), membran türü (PCCell) ve sıcaklık (25°C) parametreleri sabit tutularak deneyler yapılmıştır.

Şekil 33, gerçekleştirilen deneylerdeki besleme tankının iletkenliğini göstermektedir. Deneylerin tamamında (a ve b), besleme tankının iletkenliği düşüş göstermekte olup. Bunun nedeni, ED prosesi ilerledikçe iyonların besleme bölgesinden uzaklaştırılması ve tuzların asit ve baz haline dönüştürülmesidir (Dursun *et al.* 2021).

İletkenlik, diğerlerine kıyasla 6 hücre (Şekil 33a) ve 9 hücre (Şekil 33b) ile en fazla azalır. Bu durum, BMED sisteminde hücre sayısının artmasının iyon giderme verimliliğini artırmasından kaynaklanmaktadır. Daha fazla hücre, daha yüksek bir voltaj gradyanı oluşturur ve iyonların daha iyi ayrılmasını sağlar. Daha yüksek potansiyel farkı, daha fazla iyonun membranlar üzerinden geçmesini sağlar ve bu da besleme çözeltisinin iletkenliğinin daha hızlı azalmasına neden olur (Zhao *et al.* 2020).

Şekil 33b'deki başlangıç iletkenliği biraz farklıdır, çünkü bu deneyde kullanılan akım daha yüksektir (Şekil 33a'daki 50 A'ya kıyasla 75 A). Daha yüksek akım şiddeti, stabilizasyondan önce daha hızlı iyon göçü nedeniyle sistemde başlangıçtaki iyon dağılımının biraz farklı olmasına neden olabilir (Xu *et al.* 2018).

Ayrıca, asidik tanktaki iletkenlik, tüm deneylerde zamanla artmıştır (Şekil 37).

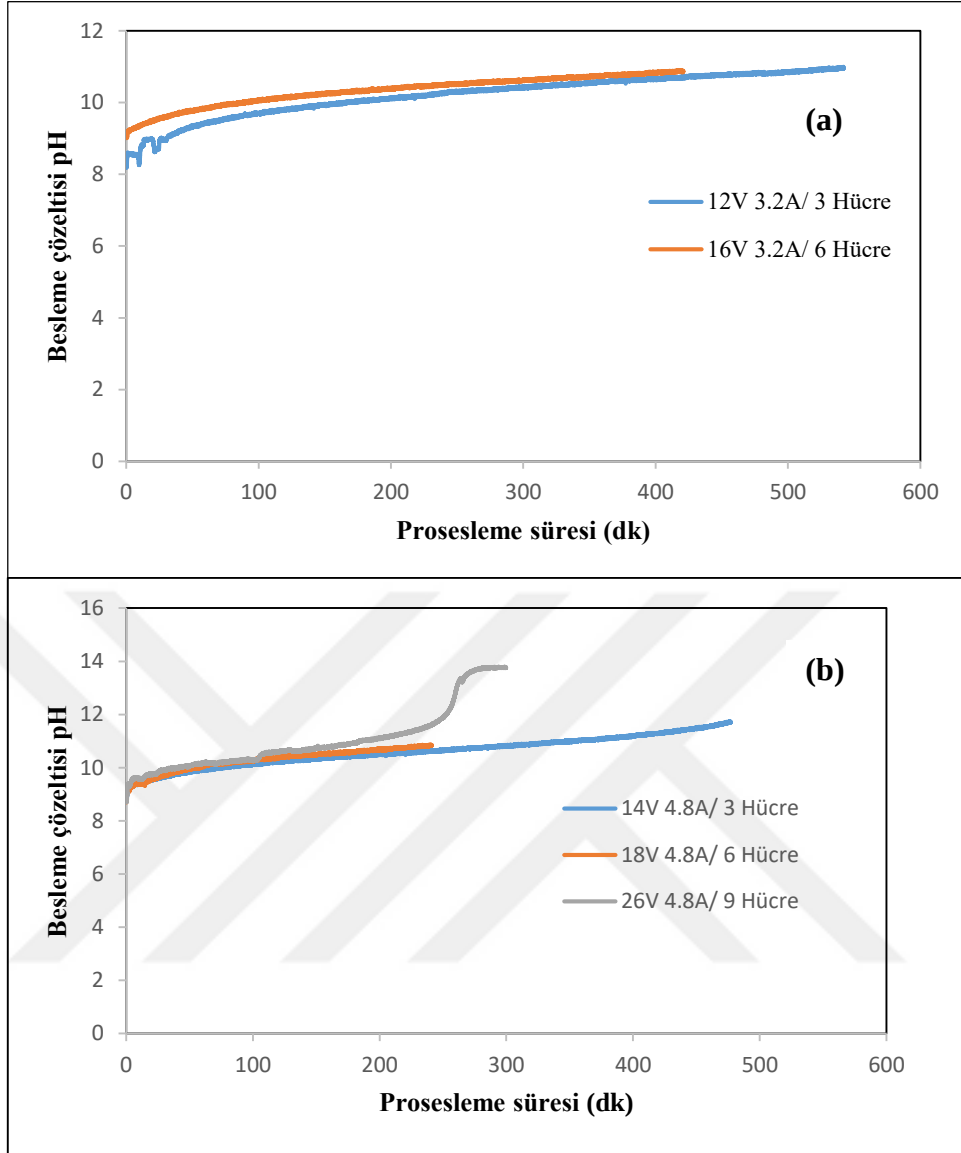
Verilen grafikte (Şekil 37-a)., asit tankındaki iletkenlik, 3 hücreli (12V 3,2A) sistemde 6 hücreli (16V 3,2A) sisteme kıyasla daha belirgin bir şekilde artmaktadır. 3 hücreli sistemde iletkenlik hızla yükselerek çok daha yüksek bir nihai değere ulaşırken, 6 hücreli sistemde artış daha yavaş ve kademeli bir şekilde gerçekleşmektedir. Toplam uygulanan voltaj, 6 hücreli sistemde (16V), 3 hücreli sisteme (12V) göre daha yüksek olmasına rağmen, her iki durumda da aynı akım (3,2A) uygulanmaktadır. 6 hücreli sistemde hücre sayısı, 3 hücreli sisteme göre iki kat fazla olduğu için, hücre başına düşen voltaj 6 hücreli sistemde daha düşüktür. Hücre başına daha düşük voltaj, membranlar arasındaki iyon taşınım verimliliğinin azalmasına neden olabilir ve bu durum iletkenlik artışının yavaşlamasına yol açabilir (Xu *et al.* 2016).

Şekil 37-b'da, en yüksek iletkenlik artışı 26V'de 9 hücreli sistemde gerçekleşirken, bunu 18V'de 6 hücre ve ardından 14V'de 3 hücre takip etmektedir. Akım artık daha yüksek olduğundan (4,8A), hücre sayısının artırılması hücre başına düşen itici gücü önemli ölçüde azaltmaz. Bunun yerine, daha fazla hücre bulunması, birden fazla membran üzerinden daha fazla iyon göçüne olanak tanıyarak asit oluşumunu artırır. Bu durumda, daha fazla hücre kullanılması, daha yüksek uygulanan voltaj ve akım sayesinde sistemin daha fazla iyon prosesini sağladığından iletkenlik birikimini iyileştirmektedir (Xu *et al.* 2016).

Şekil 33 ve 37'deki proses süresi hücre sayısının artmasıyla azalmaktadır. Hücre sayısındaki artış temelde iyonların transfer alanını artırma ve bu sayede proses hızlanmıştır (Öner *et al.* 2022).

Farklı hücre sayılarında yapılan deneylerden elde edilen pH değişimlerinin grafiği Şekil 21'da gösterilmektedir. pH artışı, 3 hücreye (12V, 3,2A) kıyasla 6 hücre (16V, 3,2A) için daha fazladır (Şekil 21-a). BMED sisteminde hücre sayısı, iyon taşıma hızını etkiler. Daha fazla hücre ile toplam aktif membran alanı artar ve bu da iyonların daha verimli ayrılmasını sağlar. Bu durum, amonyum iyonlarının uzaklaştırılmasını artırarak dengeyi değiştirir ve besleme çözeltisinin pH'nın daha hızlı yükselmesine neden olur (Strathmann, H 2010). Bu argüman Şekil 21-b için de geçerlidir.

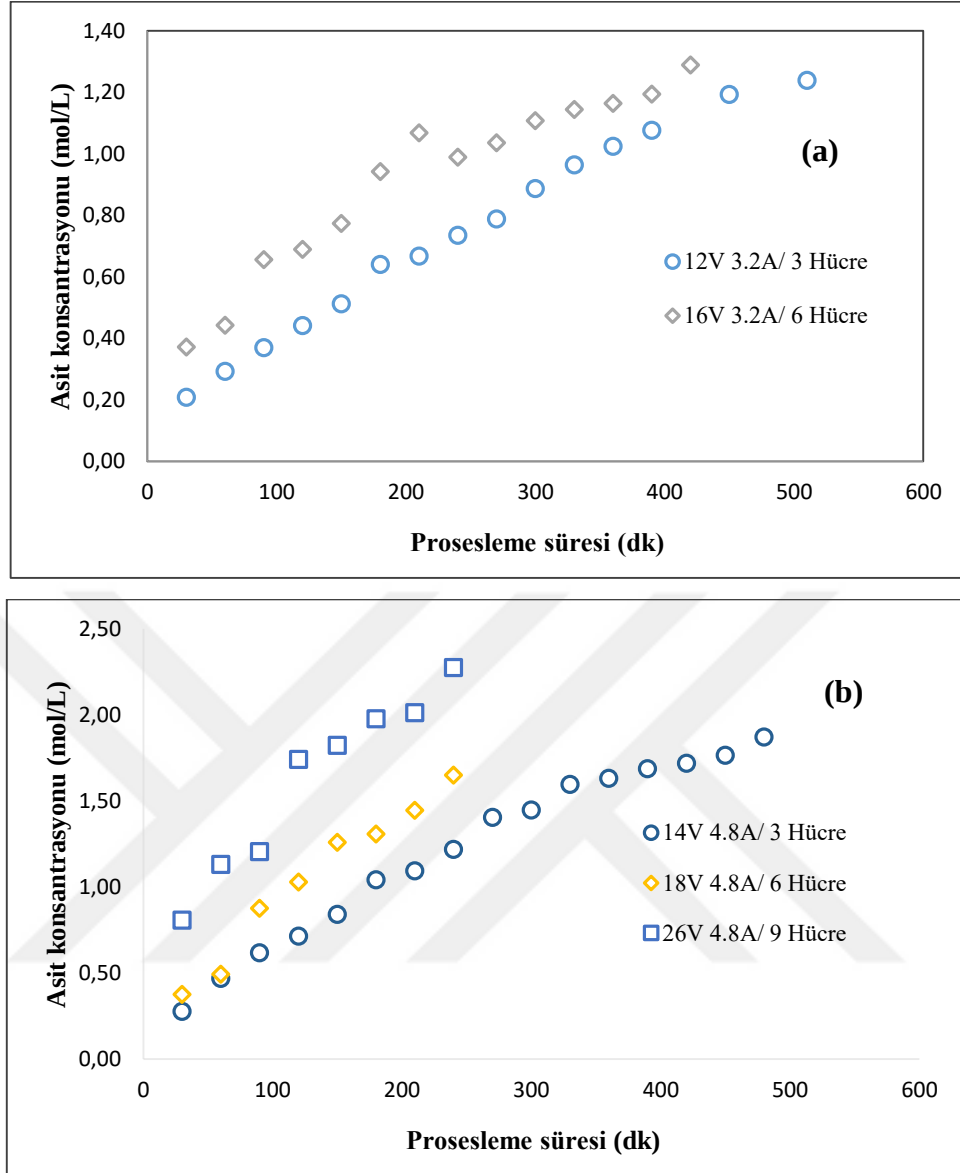
Sonuç olarak daha fazla hücre, iyon ayrımının artması nedeniyle pH'nin daha fazla yükselmesine yol açar. 9 hücrede süreç sonunda meydana gelen ani pH artışı muhtemelen asidin tükenmesi veya suyun daha fazla ayrışmasından kaynaklanmaktadır; bu, yüksek voltajlı elektrodializ süreçlerinde yaygın bir fenomendir (Zhang, Y *et al.* 2011).



Şekil 21. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde besleme çözeltisinin pH zamanla değişimi

6 hücreli sistem, 3 hücreli sisteme kıyasla asit konsantrasyonunda daha büyük bir artış gösterir (Şekil 22-a). Bunun nedeni, hücre sayısının iyon taşınması için mevcut olan etkili membran alanını etkilemesidir. Daha fazla hücre, daha büyük bir yüzey alanı sağlayarak proton göçünü artırır ve daha yüksek asit üretimine yol açar.

9 hücreli sistem, en yüksek asit konsantrasyonunu üretir (Şekil 22-b). İlk grafikte olduğu gibi, hücre sayısındaki artış, daha büyük bir etkili membran alanı sağlayarak proton göçünü ve asit oluşumunu artırır. Ayrıca, daha yüksek akım (75A), iyon hareket hızını artırarak asit üretimini daha da hızlandırır (Bazinet, L and Araya-Farias, M 2005).



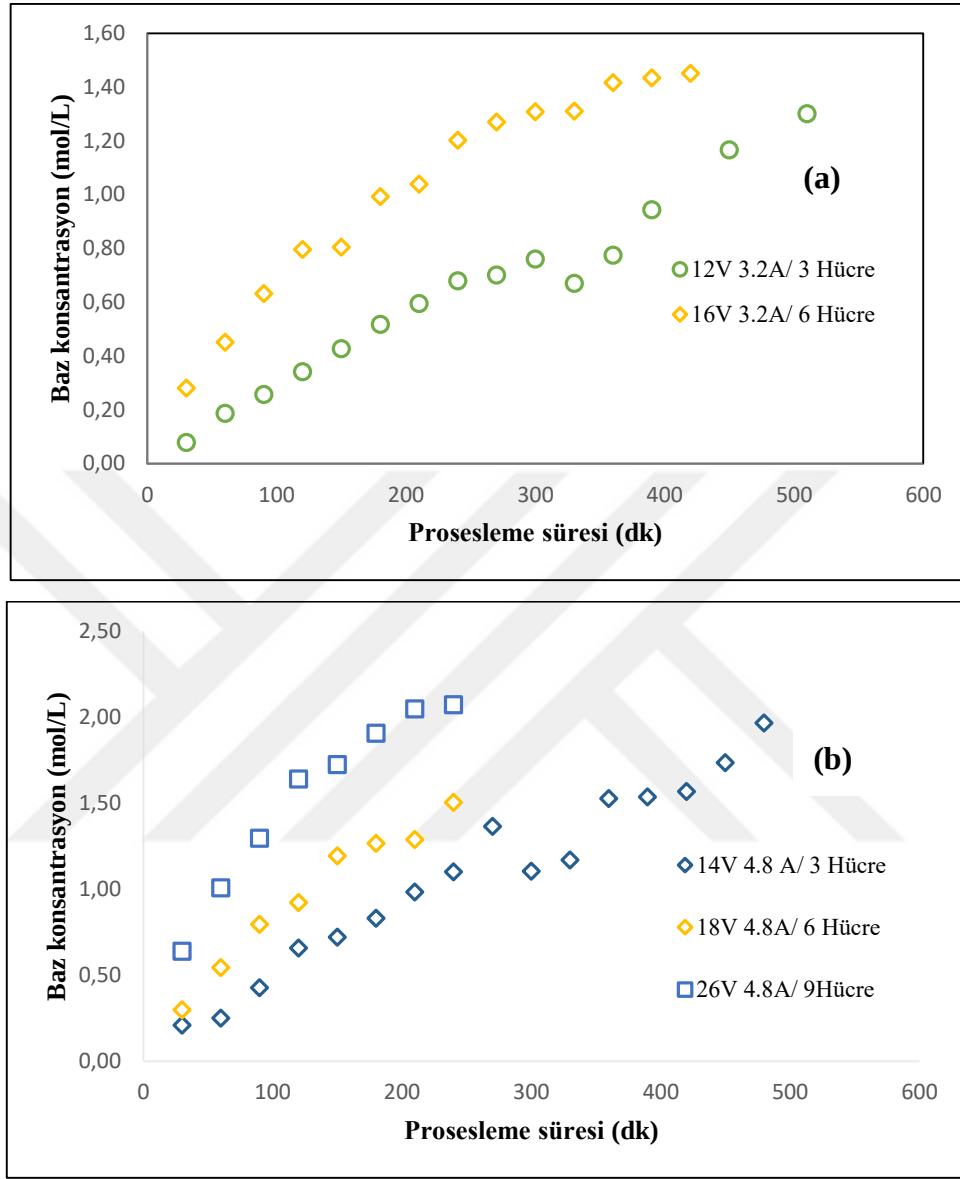
Şekil 22. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde asit konsantrasyonu zamanla değişimi

Şekil 23, zamanla üretilen bazın konsantrasyonunu göstermektedir. Her iki grafikte (Şekil 23-a ve b) de daha fazla hücre sayısının daha yüksek miktarda baz ürettiği görülmektedir.

BMED sistemi, iyon göçünü kolaylaştırmak için membranlara dayanır. Daha fazla hücre ile toplam membran yüzey alanı artar, bu da iyonların ayrışmasını ve taşınmasını iyileştirerek daha yüksek baz konsantrasyona yol açar (Tanaka, Y 2007).

Uygulanan akım sabit kalır , ancak daha fazla hücre ile voltaj daha verimli bir şekilde dağıtılır. Bu durum, iyon göçü için genel itici gücü artırarak daha hızlı ve etkili bir rejenerasyon sağlar (Xu, T. and Huang, C. 2008).

Daha fazla hücre, daha fazla iyon değişim fırsatı anlamına gelir ve bu da sistem içindeki direnci azaltır. Bunun sonucunda, depolardaki asit ve baz çözeltilerinin konsantrasyonu daha yüksek olur.

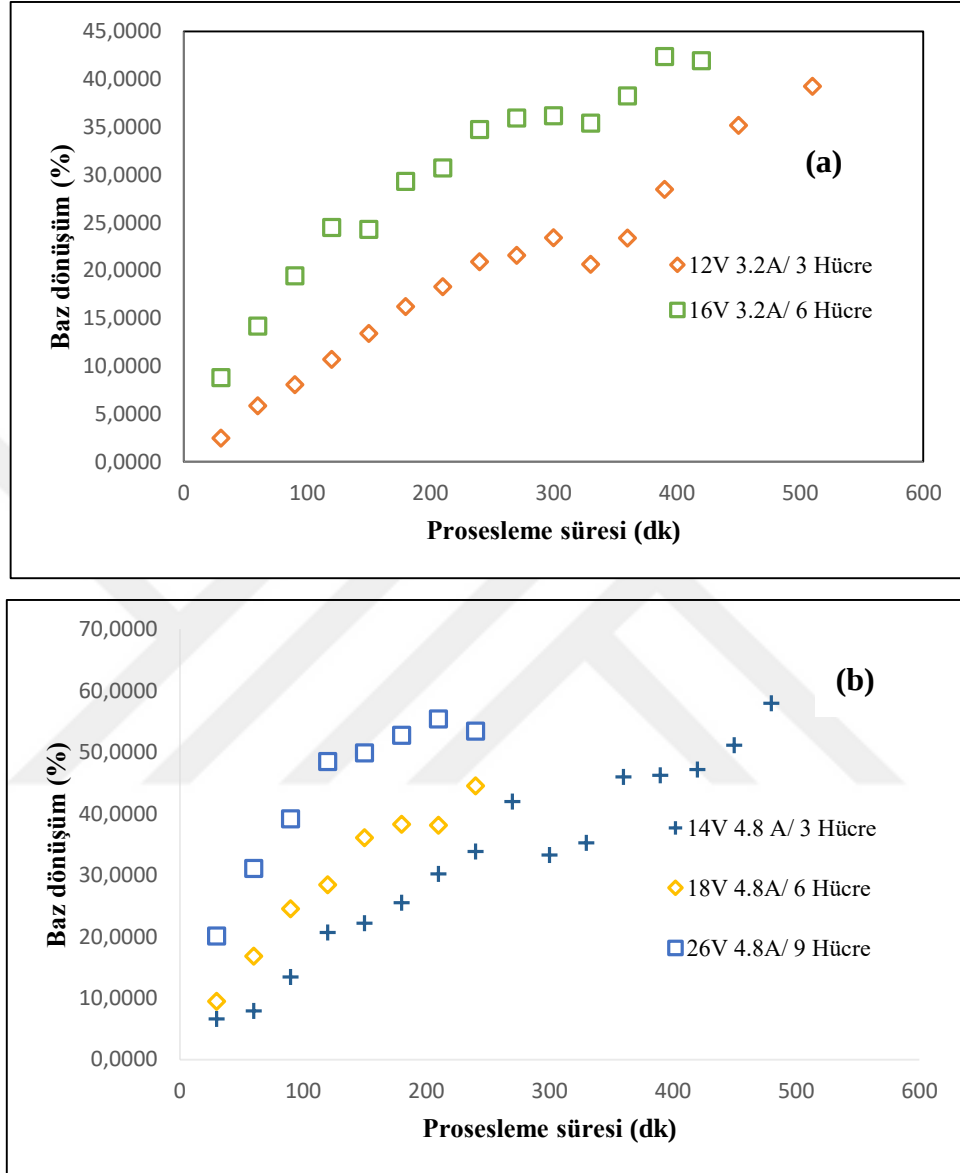


Şekil 23. 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b) BMED sisteminde baz konsantrasyonu zamanla değişimi

Şekil 24’da tüm deneylerde baz dönüşüm yüzdesi zamanla artmakta olup.

6 hücreli sistem (16V, 3,2A), her zaman noktasında 3 hücreli sisteme (12V, 3,2A) kıyasla daha yüksek baz dönüşüm yüzdesi sergilemektedir (Şekil 24-a). Daha fazla hücre, daha büyük bir membran yüzey alanı anlamına gelir ve bu, daha fazla iyonun aynı anda taşınmasına olanak tanır, böylece baz dönüşüm oranını artırır (Strathmann, H 2010). 6 hücreli sistem 16V ile çalışırken, 3 hücreli sistem 12V seviyesinde çalışmaktadır. Daha yüksek voltaj, iyonların zarlar boyunca hareketi için daha güçlü bir itici güç sağlar ve baz oluşum sürecini hızlandırır (Xu, T. and Huang, C. 2008). Daha fazla hücre, sistemin toplam direncini azaltarak enerji

verimliliğini artırır ve iyon ayrımını iyileştirir (Tanaka, Y 2007). Bu sonuçlar, hücre sayısının artırılmasının daha yüksek baz dönüşüm yüzdesi ile sonuçlandığını doğrulamakta ve BMED sürecinde daha büyük membran alanı ve daha yüksek voltajın avantajlarını göstermektedir. Aynı durum Şekil 24-b için de geçerlidir.

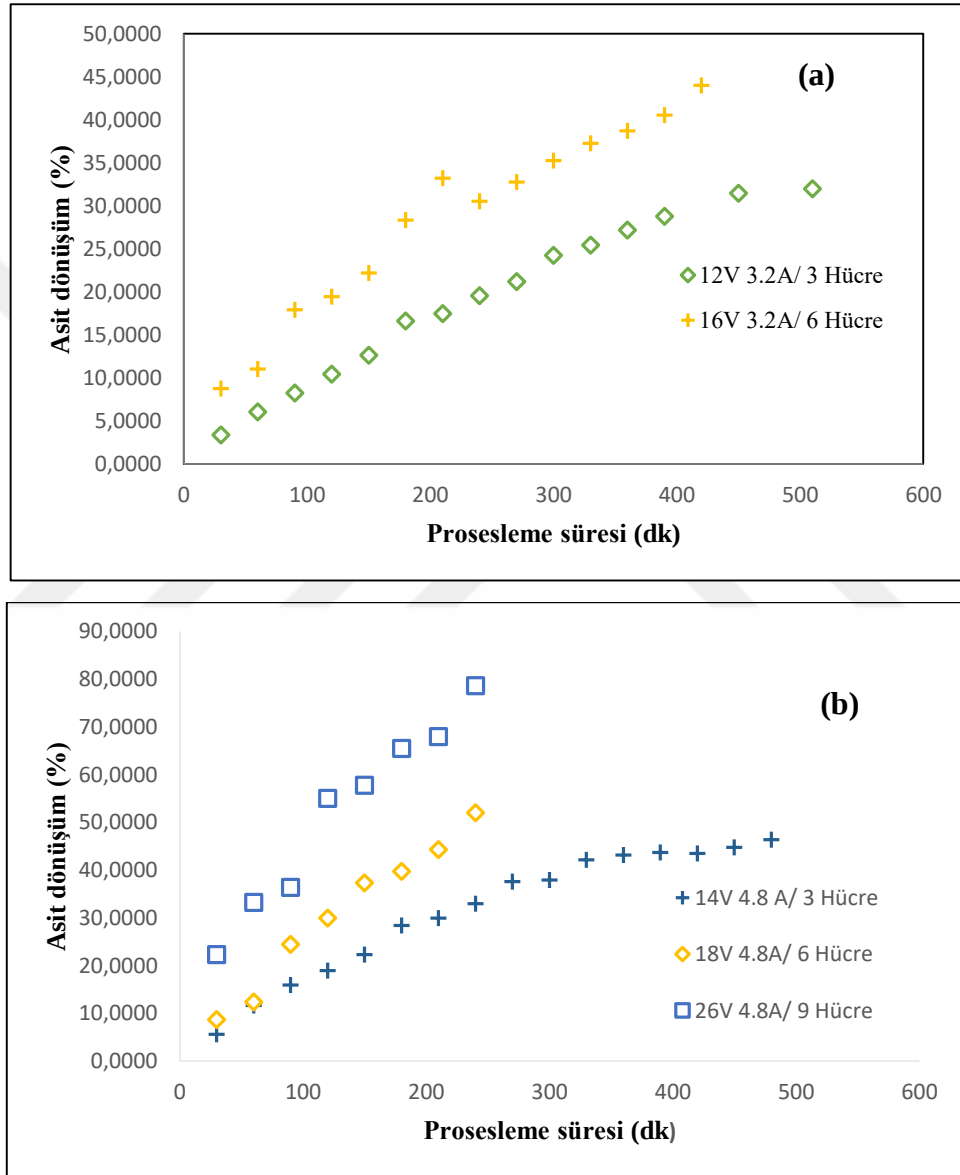


Şekil 24. Hücre sayısı farkı deneylerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi, 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b)

Şekil 25’da tüm deneylerde asit dönüşüm yüzdesi zamanla artmakta ve bu durum, asit üretiminde sürekli bir ilerlemeye işaret etmektedir. Şekil 25-a’da, 6 hücreli sistem, daha büyük iyon değişim alanı ve iyon göçü için daha yüksek itici güç nedeniyle 3 hücreli sisteme kıyasla daha büyük bir asit dönüşüm yüzdesi artışı göstermektedir (Tanaka 2015). Şekil 25-b’da, 9 hücreli sistem, daha fazla reaksiyon alanı ve daha yüksek uygulanan akım (75A) nedeniyle en büyük asit dönüşüm yüzdesi artışına sahiptir (Luo *et al.* 2011). 3 hücreli sistem daha az membrana sahip olduğundan, iyon transfer hızı daha düşüktür ve bu da daha yavaş bir asit

dönüşüm sürecine yol açar ve daha uzun bir proses süresine sahiptir (Şekil 25-b) (Strathmann 2010).

Daha fazla hücre içeren düzeneklerde artış oranı daha yüksektir. Hücre sayısı ve buna bağlı voltaj arttıkça, asit dönüşüm yüzdesi karşılaştırılabilir zaman aralıklarında önemli ölçüde iyileşmektedir. Örneğin, 60 dakika sonunda asit dönüşüm yüzdeleri yaklaşık olarak şu şekildedir: 14 V (3 hücre) için %11,6, 18 V (6 hücre) için %12,4 ve 26 V (9 hücre) için %33,2.



Şekil 25. Hücre sayısı farkı deneylerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi, 3 ve 6 hücreli (akım= 50) (a) ve 3, 6, 9 hücreli (akım= 75) (b)

Farklı Membran Türleri Performans Kriterleri Üzerine Etkisi

Performans kriterleri üzerine membran türünün etkisini incelemek amacıyla, membran FumaTech ve PCCell kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. FumaTech ve PCCell membranlarının morfolojik özellikleri Tablo 1'de sunulmaktadır. Bu deneylerde sıcaklık (25°C), tuz konsantrasyonu (3,18M NH₄Cl+1,2M NaCl), başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,1M HCl ve 1,5M NaOH), hücre numarası (3) ve voltaj/akım değerleri (14V ve 4,8A) sabit tutulmuştur.

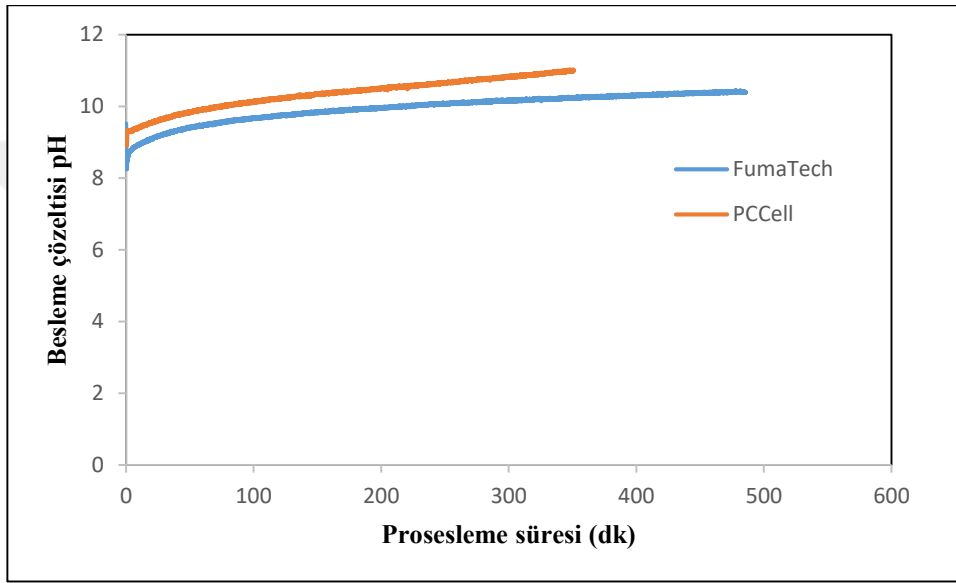
Şekil 34'te, PCCell ve FumaTech membranlarının besleme tankındaki iletkenlik değişimleri gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, her iki membran için iletkenlik grafiği zamanla neredeyse doğrusal bir şekilde azalmaktadır. İletkenlik, çözeltide bulunan iyonların konsantrasyonunu gösteren bir parametre olarak tanımlanır (Dursun *et al.* 2021). Bu nedenle, besleme tankındaki iletkenlik azalması, bu tanktaki iyon konsantrasyonunun azaldığını ortaya koymaktadır.

PCCell membran sistemindeki iletkenlik azalımı daha fazladır, bu da daha yüksek iyon seçiciliği ve transfer verimliliğini göstermektedir. PCCell membranlar, daha düşük direnç değerine sahip olduğundan, daha yüksek akım verimliliği ve besleme tankından iyonların daha hızlı uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. PCCell membranlar için IEC (İyon Değişim Kapasitesi) 1,14 meq/g iken, FumaTech membran için bu değer 1,0-1,1 meq/g olarak belirtilmiştir ve bu durum, PCCell membranların iyon değişim performansının biraz daha iyi olduğunu göstermektedir (Tablo 1) (Xu and Huang 2008).

Öte yandan, asit tankında bulunan çözeltinin iletkenliğinde hem PCCell hem de FumaTech membranları için bir artış olduğu görülmüştür (Şekil 38). Bu bulgular, besleme çözeltisinde bulunan iyonların asit tankına taşındığını göstermektedir. Ayrıca, PCCell membranlarında gözlemlenen iletkenlik artışı, FumaTech membranlarına kıyasla daha yüksek olmuştur. Bu, PCCell membranının iyonların asit tankına daha verimli bir şekilde transferini sağladığını göstermektedir.

Farklı membran türleri için besleme çözeltisindeki pH değişimleri Şekil 26'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, her iki membranda da pH değişimleri benzer bir eğilim gösterse de, PCCell membranında proses süresi kısalmıştır. Parametre olarak seçilen iki membran arasında dikkat çeken en önemli olgu proses süreleridir. Aynı akım yoğunluğuna sahip FumaTech ve PCCell membranların aynı deney koşulları altında proses sürelerinin aynı ya da birbirlerine yakın olması beklenir. Fakat iki membran proses süreleri arasında ciddi farkların olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, bu bölümde akım yoğunluklarının proses süresi üzerinde

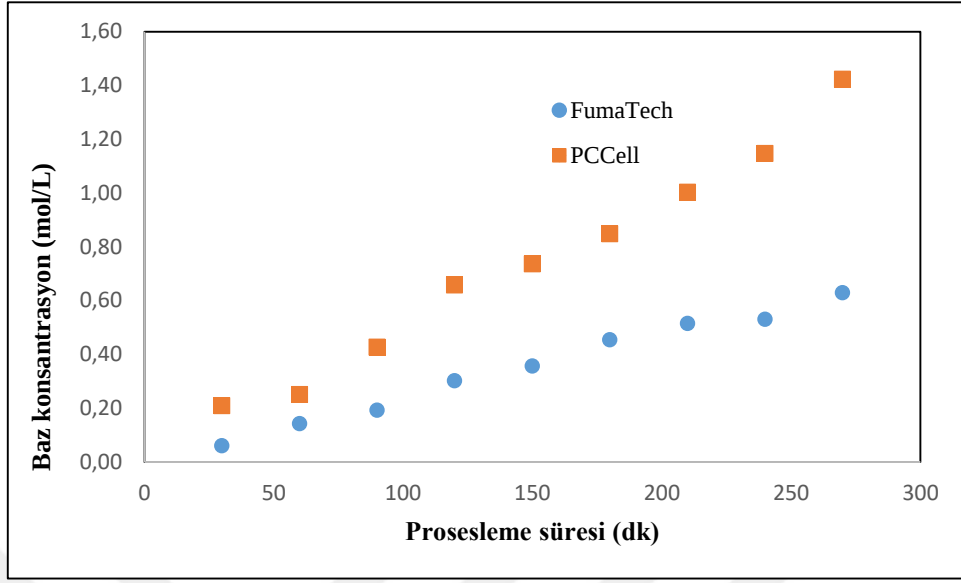
etkili olduğunu söylemek mümkün değildir. Burada, proses süresine etki eden durumun FumaTech ve PCCell membranların dirençleri olduğu düşünülmektedir. Verilen FumaTech ADM direnci, PCCell ADM direncinden yaklaşık 4,5 kat daha büyüktür. Ayrıca, BPM su ayırıştırma voltajı da FumaTech membranlarda daha yüksektir (FumaTech 2022; GmbH 2020). Bu yüzden, FumaTech membran dirençlerinin daha yüksek olması, FumaTech membranlar ile oluşturulan BMED hücre direncinin de yüksek olduğu öngörülmektedir. Hücre direncinin proses süresi üzerinde etkili olduğu düşünüldüğünde FumaTech membranlarda daha uzun proses sürelerinin görülmesi beklenen bir durumdur (Xu and Huang 2008).



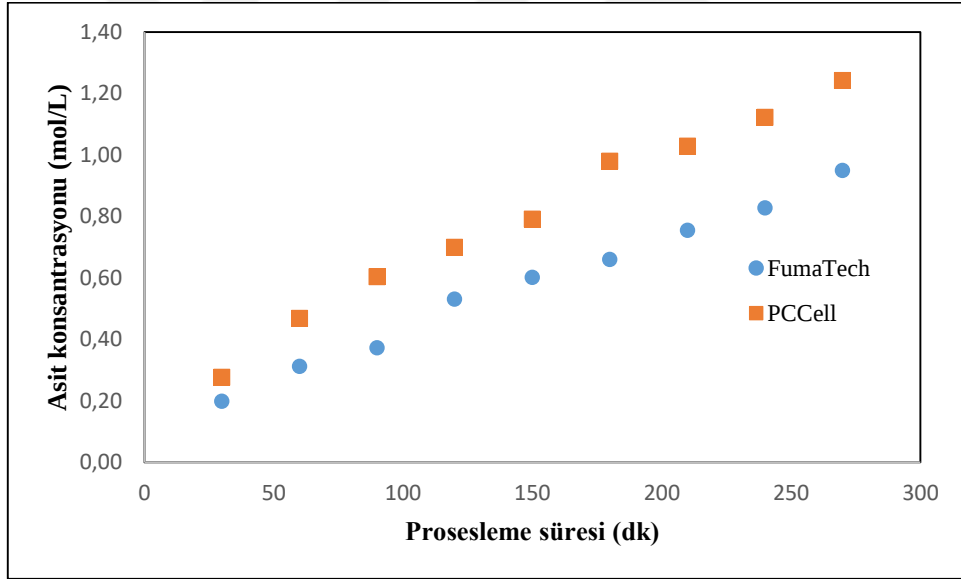
Şekil 26. Farklı membran türleri farkının değerlerinde besleme çözeltisinin pH değerinin zamanla değişimi

Farklı membranların asit ve baz konsantrasyonları ve miktarları üzerindeki etkisi, Şekil 27 ve 28'de sabit akım yoğunluğunda (75 A/m^2) gösterilmiştir. Beklendiği gibi, zamanla HCl ve NH_4OH konsantrasyonları ve miktarları artmıştır. Bu durum, besleme ve asit bölmesindeki anyon ve katyonların, BM tarafından üretilen H^+ ve OH^- ile etkileşime girerek elektrik alan altında ilgili asit veya bazı oluşturmasıyla gerçekleşmektedir (Öner *et al.* 2021).

PCCell'deki daha yüksek asit ve baz konsantrasyonu, daha düşük elektrik direnci ile açıklanabilir. Daha düşük direnç, daha verimli bir iyon göçü süreci anlamına gelir ve bu da daha yüksek iyon değişimine olanak tanıyarak zamanla daha fazla H^+ ve OH^- iyonu üretimini sağlar. Bu durum, asit ve bazın daha belirgin bir şekilde ayrılmasına yol açarak PCCell'i yüksek iyon değişim verimliliği gerektiren uygulamalar için daha iyi bir seçenek haline getirir (López, C., and Pérez, J. 2015).



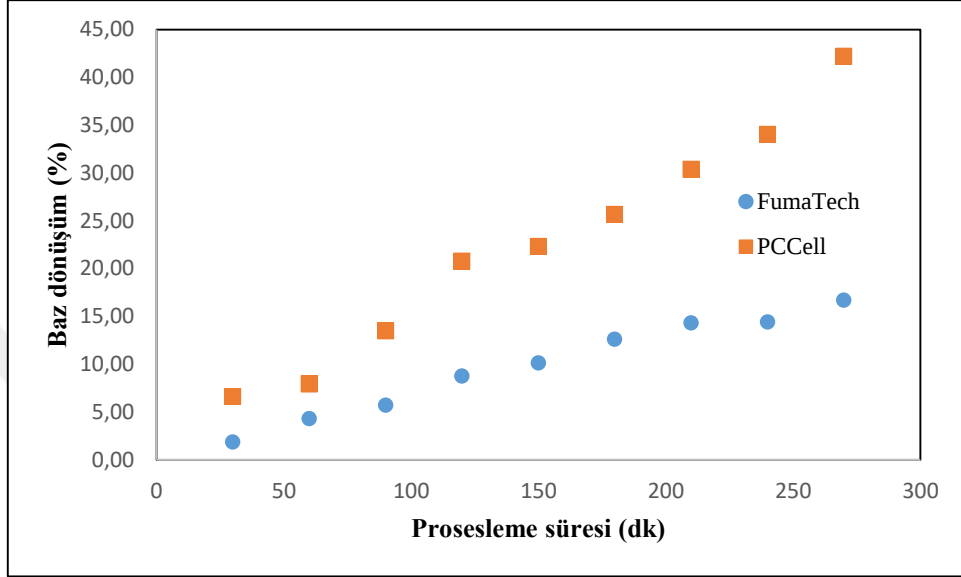
Şekil 27. Farklı membran türleri farkının değerlerinde baz konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi



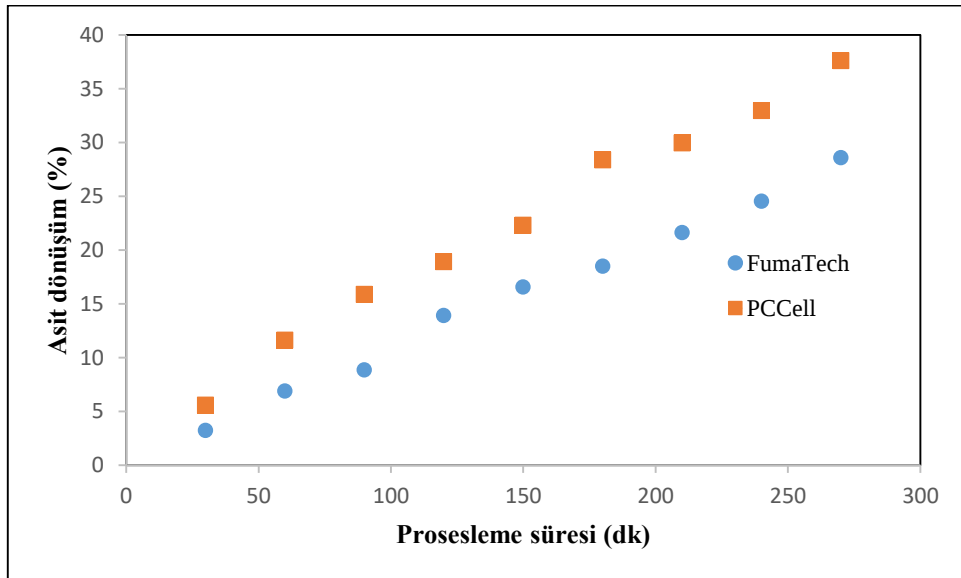
Şekil 28. Farklı membran türleri farkının değerlerinde asit konsantrasyonu değerinin zamanla değişimi

İki farklı membran için tuzdan dönüştürülen baz ve asit miktarları Şekil 29 ve 30'de gösterilmiştir. Şekil 30'ye göre, en yüksek asit dönüşümü (%38) PCCell membranı ile elde edilmiştir. Asit dönüşümüne benzer şekilde, PCCell membranı en yüksek baz dönüşümünü (~%42) sağlamaktadır. Genel olarak, PCCell membranda üretilen asit ve baz miktarları ile tuzun ürünlere dönüşümü, FumaTech membrandan daha fazladır. Bunlar, PCCell'in tuzu asit ve baza dönüştürmede daha yüksek verimliliğe sahip olduğunu göstermektedir. PCCell'deki daha yüksek asit ve baz dönüşüm oranları, daha düşük elektrik direncine ($\sim 2 \Omega \text{ cm}^2$, FumaTech

için $<8,5 \Omega \text{ cm}^2$ ile karşılaştırıldığında) ve daha yüksek iyon değişim verimliliğine bağlanabilir. Daha düşük direnç, daha etkili iyon göçüne olanak tanıyarak H^+ ve OH^- iyonlarının daha fazla taşınmasını sağlar ve bu da daha yüksek asit ve baz üretimine yol açar. Bu durum, genel tuz dönüşüm verimliliğini artırarak PCCell'i yüksek performanslı elektrodiyaliz gerektiren uygulamalar için daha uygun hale getirir (Strathmann 2010).



Şekil 29. Farklı membran türleri farkının değerlerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi



Şekil 30. Farklı membran türleri farkının değerlerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün değerinin zamanla değişimi

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, anyon değiştirici ve BM'ların kullanıldığı iki odalı bir ED hücresinde, NaCl ve NH₄Cl çözeltisinden NaOH, HCl üretimine ve oluşan safsızlık üzerine başlangıç besleme konsantrasyonu, akım/potansiyel farkının, hücre sayısının ve membran tipinin etkisi incelenmiştir. Aşağıda sonulan sonuçlar elde edilmiştir:

Beş farklı akım/potansiyel farkı ile deneyler gerçekleştirilmiştir (12V/3,2A, 14V/4,8A, 18V/4,8A, 22V/6,4A, 16V/3,2A). Potansiyel farkının artması, iyonların membranlardan geçiş hızını artırmış ve bunun sonucunda prosesin hızı artmış, proses süresi ise kısalmıştır. Ayrıca, daha yüksek potansiyel farklarında daha yüksek asit ve baz konsantrasyonları elde edilmiştir.

Besleme çözeltisinde NH₄Cl ve NaCl miktarı sabit tutularak amonyumbikarbonat açısından iki farklı başlangıç besleme konsantrasyonunun proses performans kriterleri üzerine etkisi incelenmiştir (3,18M NH₄Cl + 1,2M NaCl+ 0,443M NH₄HCO₃; 3,18M NH₄Cl + 1,2M NaCl+ 0,885 M NH₄HCO₃). Başlangıç amonyum bikarbonat konsantrasyonunun artmasıyla, baz üretimi ve tuzun baze dönüşüm oranı azalmış, ancak besleme konsantrasyonundaki artışın asit üretimi ve dönüşüm oranı üzerinde bir etkisi olmamıştır.

BMED sisteminde hücre sayısının etkisini incelemek üzere iki farklı akım da deneyler yapıldı. 3,2 A de 3 ve 6 hücrenin etkisi incelenirken 4,8 A de ise 3, 6, 9, hücrenin etkileri incelendi. Her iki durumun sonuçları, hücre sayısı arttıkça üretilen asit ve baz konsantrasyonlarının ile tuzun ürünlere dönüşüm oranının da arttığını göstermiştir.

FumaTech ve PCCell membranları ile yapılan deneylerde, aynı koşullarda proses sürelerinde büyük farklılıklar gözlemlenmiştir. FumaTech membranları ile yapılan deneylerde proses süresi, PCCell membranları ile yapılan deneylere kıyasla daha uzun olmuştur. Sonuçlar, PCCell membranlarında üretilen asit ve baz miktarının ve tuzun ürünlere dönüşüm oranının FumaTech membranlarına göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Genel olarak, PCCell tipi membran, daha iyi performans sergileyen bir membran olarak değerlendirilmiştir.

Genel olarak, bu çalışmanın sonuçları, iki kompartımanlı BMED prosesinin, Solvay prosesinin distilasyon ünitesinin yerine kullanılabilme potansiyeline saip olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abdullahi, S. R., Öner, M. R. & Ata, O. N. 2019. Fractional Factorial Design Application for the Determination of Parameters Affecting KOH and HCl Generation from Simulated Wastewater Solution by Bipolar Membrane Electrodialysis. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 866-873.
- Alcaraz, A., Wilhelm, F. G., WESSLING, M. & RAMÍREZ, P. 2001. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. *Journal of electroanalytical chemistry*, 513, 36-44.
- Alvarez, F., Alvarez, R., Coca, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R. & Gavach, C. 1997. Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of membrane science*, 123, 61-69.
- Aslan, M. 2016. Membran teknolojileri. *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, 286.
- Baker, R. W. 2012. *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons.
- Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Iborra-Clar, M. I. & Mendoza-Roca, J. A. 2012. Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 192, 211-218.
- Chung, T.-S., Jiang, L. Y., LI, Y. & KULPRATHIPANJA, S. 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in polymer science*, 32, 483-507.
- Czaplicka, N. & Konopacka-Łyskawa, D. 2019. Studies on the utilization of post-distillation liquid from Solvay process to carbon dioxide capture and storage. *SN Applied Sciences*, 1, 431.
- Dell'annunziata, F., Dell'aversana, C., Doti, N., Donadio, G., Dal Piaz, F., Izzo, V., De Filippis, A., Galdiero, M., Altucci, L. & Boccia, G. 2021. Outer membrane vesicles derived from *Klebsiella pneumoniae* are a driving force for horizontal gene transfer. *International Journal of Molecular Sciences*, 22, 8732.
- Deng, H., Zhang, Y., Kaczan, D., Qiao, Y., Wang, X., Chen, B. & Wang, Y. 2023. How has China's industrial eco-efficiency been improved? Evidence from multi-scale countrywide study. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 69379-69392.
- Donnan, F. G. 1911a. Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 17, 572-581.
- Donnan, F. G. 1911b. The theory of membrane equilibrium in the presence of a non-dialyzable electrolyte. *Z. Electrochem*, 17, 572-581.
- Dursun, L., Ata, O. N. & Kanca, A. 2021. Bipolar membrane electrodialysis for binary salt water treatment: valorization of type and concentration of electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 2003-2010.
- Erbil, P. D. Ö. 2004. *endüstriyel anorganik kimya* İzmir, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar.

- Erkmen, J., Yapıcı, S., Arzutug, M., Aydın, Ö., Ata, O. & Öner, M. 2016. Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 57, 20254-20260.
- Fernandez-Gonzalez, C., Dominguez-Ramos, A., Ibañez, R. & Irabien, A. 2016. Electrodialysis with bipolar membranes for valorization of brines. *Separation & Purification Reviews*, 45, 275-287.
- Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van Der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B. & Pinoy, L. 2014. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of environmental management*, 140, 69-75.
- Gineste, J. L., Pourcelly, G., Lorrain, Y., Persin, F. & Gavach, C. 1996. Analysis of factors limiting the use of bipolar membranes: a simplified model to determine trends. *Journal of membrane science*, 112, 199-208.
- Gjerde, D., Fritz, J. & Schmuckler, G. 1979. Anion chromatography with low-conductivity eluents. *Journal of Chromatography A*, 186, 509-519.
- Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B. & Moulin, P. 2009. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. *Water research*, 43, 2317-2348.
- Günther, R., Perschall, B., Reese, D. & HAPKE, J. 1996. Engineering for high pressure reverse osmosis. *Journal of membrane science*, 121, 95-107.
- Gupta, V. & Anandkumar, J. 2023. Membrane Processes. *Membrane and Membrane-Based Processes for Wastewater Treatment*. CRC Press.
- Gürel, L. & Büyükgüngör, H. 2015. Kütle Aktarımının Membran Sistemlerindeki Rolü. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 21.
- Haagen, K. & Helfferich, F. 1959. Ionenaustauschermembranen. *German Patent*, 971, 729.
- Haddad, P. R., Jackson, P. E. & GREENWAY, G. 1991. Ion chromatography: principles and applications. *Analytica Chimica Acta*, 243, 321.
- Haddad, P. R., Nesterenko, P. N. & Buchberger, W. 2008. Recent developments and emerging directions in ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1184, 456-473.
- Halkman, A. K., Atamer, M. & Ertaş, A. H. 2000. Endüstri ve çevre ilişkileri. *Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye*, 5, 1029-1047.
- Henis, J. M. & Tripodi, M. K. 1980. A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes. *Separation science and technology*, 15, 1059-1068.
- Huang, C. & XU, T. 2006. Comparative study on the regeneration of flue-gas desulfurizing agents by using conventional electrodialysis (ED) and bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Environmental science & technology*, 40, 5527-5531.
- Iizuka, A., Yamashita, Y., Nagasawa, H., Yamasaki, A. & Yanagisawa, Y. 2013. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation. *Separation and Purification Technology*, 113, 33-41.
- Jackson, P. E. 2000. Ion chromatography in environmental analysis. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2779.
- Ji, Y., Qian, W., Yu, Y., An, Q., Liu, L., Zhou, Y. & Gao, C. 2017. Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1639-1652.

- Kabay, N., Arar, Ö. & Bunani, S. 2016. Water treatment by electromembrane processes. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 181-214.
- Kanca, A., Şenol, H., Adıgüzel, D., Medin, C. & Ata, O. N. 2022. Boric acid recovery in dilute during the desalination process in BMED system. *Desalination*, 538, 115920.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R. & Cichosz, M. 2008. Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products. *International Journal of Production Economics*, 112, 971-984.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R. & Lemanowska, E. 2004. Cleaner production in the ammonia-soda industry: an ecological and economic study. *Journal of environmental management*, 73, 339-356.
- Katz, W. E. 1979. The electrodialysis reversal (EDR) process. *Desalination*, 28, 31-40.
- Kolff, W. & Berk, H. T. J. 1944. The artificial kidneys: a dialyser with a great area.
- Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S. & Wesselingh, H. 1995. Modelling electrodialysis using the Maxwell-Stefan description. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 57, 163-176.
- Krol, J. J. 1997. Monopolar and bipolar ion exchange membranes.
- Li, Y., Shi, S., Cao, H., Wu, X., Zhao, Z. & Wang, L. 2016. Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater. *Water research*, 89, 201-209.
- Lin, W., Zhang, Y., Li, D., Wang, X.-M. & Huang, X. 2021. Roles and performance enhancement of feed spacer in spiral wound membrane modules for water treatment: A 20-year review on research evolvement. *Water research*, 198, 117146.
- Luo, T., Abdu, S., & Wessling, M. 2018. Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 555, 429–454.
- López, C., & Pérez, J. 2015, "Advancements in Electrodialysis: Membrane Performance and Process Efficiency," *Journal of Membrane Science*, 475, 110-122.
- Mat, N. C., Lou, Y. & Lipscomb, G. G. 2014. Hollow fiber membrane modules. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 4, 18-24.
- Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Che' Rif, A. & Mole' Nat, J. 1997. Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 558-567.
- Mohammad, A. W., Teow, Y., Ang, W., Chung, Y., Oatley-Radcliffe, D. & Hilal, N. 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356, 226-254.
- Mulder, M. 2012. *Basic principles of membrane technology*, Springer science & business media.
- Nickless, G. 1980. E. Sawicki, JD Mulik and E. Wittgenstein (Eds.), Ion chromatographic analysis of environmental pollutants. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1978, vii+ 210 pp., price£ 17.65. *Analytica Chimica Acta*, 113, 201-202.
- Noble, R. D. & Stern, S. A. 1995. *Membrane separations technology: principles and applications*, Elsevier.
- Öner, M., Ata, O. & Yapıcı, S. 2023a. Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: determination of optimum conditions by topsis-based taguchi method. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20, 587-604.

- Öner, M. R. & Ata, O. N. 2018. The Effect of Temperature on Acid and Base Production From NH₄Cl-NaCl Salt Solution By Bipolar Membrane Electrodialysis. *ISASE2018*, 254.
- Öner, M. R., Ata, O. N., Yavuz, A. B. & Saygın, H. E. 2023b. Investigation of the effect of impurity concentration in the simulated industrial saline water on the scaling phenomenon on ion exchange membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 111119.
- Öner, M. R., Kanca, A., Ata, O. N., Yapıcı, S. & Yaylalı, N. A. 2021. Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: Evaluation of parameters on process performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105750.
- Ostwald, W. 1890. Elektrische eigenschaften halbdurchlässiger scheidewände. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 6, 71-82.
- Panayotova, M. & Panayotov, V. Application of membrane processes in mining and mineral processing. E3S Web of Conferences, 2021. EDP Sciences, 08016.
- Parsi, E. J. 1976. Large electrodialysis stack development. *Desalination*, 19, 139-151.
- Parulekar, S. J. 1998. Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis. *Journal of membrane science*, 148, 91-103.
- Pinto, C. G. A., Laespada, M. E. F., Pavón, J. L. P. & Cordero, B. M. 1999. Analytical applications of separation techniques through membranes. *Laboratory Automation & Information Management*, 34, 115-130.
- Porter, M. C. 1989. Handbook of industrial membrane technology.
- Sadr, S. M. & Saroj, D. P. 2015. Membrane technologies for municipal wastewater treatment. *Advances in membrane technologies for water treatment*. Elsevier.
- Saleh, T. A. & Gupta, V. K. 2016. *Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization, and applications*, Elsevier.
- Sata, T. 2004. *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Royal Society of Chemistry.
- Scott, K. 1995. *Handbook of industrial membranes*, Elsevier.
- Service, R. F. 2002. Shrinking fuel cells promise power in your pocket. American Association for the Advancement of Science.
- Shuangchen, M., Tingting, H., Lan, M., Jingxiang, M., Gongda, C. & Jing, Y. 2015. Experimental study on desorption of simulated solution after ammonia carbon capture using bipolar membrane electrodialysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42, 690-698.
- Simons, R. & Khanarian, G. 1978. Water dissociation in bipolar membranes: Experiments and theory. *The Journal of Membrane Biology*, 38, 11-30.
- Singh, R. 2006. *Hybrid membrane systems for water purification: technology, systems design and operations*, Elsevier.
- Small, H., Stevens, T. S. & Bauman, W. C. 1975. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*, 47, 1801-1809.
- Steinhauser, G. 2008. Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production*, 16, 833-841.
- Strathmann, H. 2001. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE journal*, 47, 1077-1087.

- Strathmann, H. Assessment of electrodialysis water desalination process costs. Proceedings of the International Conference on Desalination Costing, Limassol, Cyprus, 2004. 32-54.
- Strathmann, H. 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264, 268-288.
- Strathmann, H. 2011. *Introduction to membrane science and technology*, John Wiley & Sons.
- Strathmann, H., Grabowski, A. & Eigenberger, G. 2013. Ion-exchange membranes in the chemical process industry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 10364-10379.
- Strathmann, H. & KOOPS, G. 2000. Process economics of the electrodialytic water dissociation for the production of acid and base. *Handbook Bipolar Membrane Technology-Ed. AJB Kemperman*. Twente University Press (TUP).
- Sun, B.-C., Wang, X.-M., Chen, J.-M., Chu, G.-W., Chen, J.-F. & Shao, L. 2011. Synthesis of nano-CaCO₃ by simultaneous absorption of CO₂ and NH₃ into CaCl₂ solution in a rotating packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 168, 731-736.
- Tanaka, Y. 2015. *Ion exchange membranes: fundamentals and applications*, Elsevier.
- Tanaka, Y. 2018. *Electrodialysis in Chemical and Food Industry Applications*. Springer.
- Tung, K.-L., Chang, K.-S., Wu, T.-T., Lin, N.-J., Lee, K.-R. & Lai, J.-Y. 2014. Recent advances in the characterization of membrane morphology. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 4, 121-127.
- Von Gottberg, A. New high-performance spacers in electrodialysis reversal (EDR) systems. Proceedings, American Water Works Association Annual Conference, Dallas, TX, 1998.
- Wallis, T. P. & Meunier, F. A. 2024. Phospholipase Modulation of Synaptic Membrane Landscape: Driving Force Behind Memory Formation? *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 16, a041405.
- Wenten, I. 2005. Recent development in membrane and its industrial applications. *Membrane Technology in Oil and Gas Industry*.
- Xu, T. 2001. Development of bipolar membrane-based processes. *Desalination*, 140, 247-258.
- Xu, T. 2005. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of membrane science*, 263, 1-29.
- Xu, T., & Huang, C. 2008, "Electrodialysis-based separation technologies: A critical review," *AIChE Journal*, 54(12), 3147-3159.
- Xu, T., Huang, C. 2016. "Electrodialysis-Based Separation Technologies: A Critical Review." *AIChE Journal*, 62(12), 4102-4117.
- Yusuf, A., Sodiq, A., Giwa, A., Eke, J., Pikuda, O., De Luca, G., Di Salvo, J. L. & Chakraborty, S. 2020. A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment. *Journal of cleaner production*, 266, 121867.
- Zhang, Y., Ye, C., & Xu, T. 2011. "Bipolar membrane electrodialysis: applications and recent developments." *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 24-34.
- Zettlemoyer, A. 1981. , JD Mulik, E. Sawicki (Eds.) Ion chromatographic analysis of environmental pollutants, Vol. 2, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Mich.(1979), p. 435, \$37.50. Academic Press.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Fatemeh Abbasi
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	İran Lisesi
Lisans:	Golestan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi (2017)
Yüksek lisans:	Golestan Üniversitesi, Mühendislik (2020)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Farsça:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Türk Biyokimya Derneği	
Türk Farmasötik ve Medisinal Kimya Derneği	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1.AAAAAA, BBBB dergisi	
2.CCCCCC, DDDDDD dergisi	