



**SODYUM KLORÜR VE AMONYUM KLORÜR
TUZ KARIŞIMININ BİPOLAR MEMBRANLI
ELEKTRODİYALİZİNDE ÜRÜN SAFLIĞI VE PROSES
PERFORMANSI ÜZERİNE ELEKTROLİT TÜRÜNÜN
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Lale DURSUN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
Prof. Dr. Osman Nuri ATA
2018
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SODYUM KLORÜR VE AMONYUM KLORÜR TUZ
KARIŞIMININ BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZİNDE
ÜRÜN SAFLIĞI VE PROSES PERFORMANSI ÜZERİNE
ELEKTROLİT TÜRÜNÜN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Lale DURSUN

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SODYUM KLORÜR VE AMONYUM KLORÜR TUZ KARIŞIMININ BİPOLAR
MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZİNDE ÜRÜN SAFLIĞI VE PROSES
PERFORMANSI ÜZERİNE ELEKTROLİT TÜRÜNÜN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Lale DURSUN tarafından hazırlanan bu çalışma 12/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/ oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

İmza :

Üye: Prof. Dr. A.Vildan BEŞE

İmza :

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul ERKOÇ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 19.07.2018 tarih ve 29 / 32 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 115Y342

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM KlorÜR VE AMONYUM KlorÜR TUZ KARIŞIMININ BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZİNDE ÜRÜN SAFLIĞI VE PROSES PERFORMANSI ÜZERİNE ELEKTROLİT TÜRÜNÜN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Lale DURSUN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Bu çalışmada üç odalı bir elektrodializ hücresinde anyon değiştirici, katyon değiştirici ve bipolar membranlar kullanılarak amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum klorür (NaCl) çözeltisinden amonyak (NH_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) üretilmektedir. Çalışmanın amacı, proses sırasında elektrolit olarak kullanılan sülfürik asit (H_2SO_4), NaCl , sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve NaOH çözeltilerinin ürün oluşumuna ve ürün içerisindeki safsızlığa etkisini araştırmaktır.

Çalışmada, üretilen asit ve baz miktarı, ürün temelli tuz dönüşümü, membranlardan transfer olan iyonların akıları ve ürün saflığı performans parametreleri olarak belirlenmiştir. Kullanılan elektrolit türü ve konsantrasyonu ise bu çalışmanın deney parametreleridir. Dört farklı elektrolit türü için üç farklı konsantrasyon değeri (0,05M, 0,075M, 0,1M) denenmiştir.

Çalışmanın sonucunda, oluşan ürün miktarı, akı ve dönüşüm üzerine en etkili elektrolit türünün H_2SO_4 , buna karşın ürün saflığı üzerine en etkili elektrolit türünün NaOH olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak elektrolit türüne bakılmaksızın artan elektrolit konsantrasyonu ile tuz dönüşümünün arttığı ve ürünler içerisindeki safsızlığın azaldığı gözlenmiştir. Bir diğer önemli sonuç olarak, NaCl elektrolit çözeltisinin bipolar membranlara zarar verdiği tespit edilmiştir.

2018, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrodializ, Bipolar Membran, Katolit ve Anolit Çözelti

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ELECTROLYTE TYPE ON PRODUCT PURITY AND PROCESS PERFORMANCE IN BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS OF SODIUM CHLORIDE AND AMMONIUM CHLORIDE SALT MIXTURE

Lale DURSUN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering
Department of Chemical Technologies

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

In this study, ammonium chloride (NH_4Cl) and sodium chloride (NaCl) solutions were employed to produce ammonia (NH_3), sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) by using anion exchange, cation exchange and bipolar membrane in a three chamber electrodialysis cell. The main aim of the study is to investigate the effects of sulfuric acid (H_2SO_4), NaCl , sodium sulfate (Na_2SO_4), and NaOH which are used as the electrolyte solutions during process on product formation and impurity in the products.

In the present study, the amount of acid and base produced, the product-based salt conversion, the ion flux across membranes and the product purity were determined as performance parameters, while the type of electrolytes and concentrations are experimental parameters. Three different concentrations (0.05M, 0.075M, 0.1M) were tested for all electrolyte solutions.

The results of the study indicate that H_2SO_4 is the most effective electrolyte with respect to the amount of products, ion flux and salt conversion, while NaOH is the most effective electrolyte with respect to product purity. It was observed that increasing electrolyte concentration for all electrolytes causes to increase in salt conversion and to decrease in impurities in the products. It was determined as the other important result that NaCl damages the bipolar membranes.

2018, 83 pages

Key words: Electrodialysis, Bipolar Membrane, Catholyte and Anolyte Solution

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecimi kapsayan her aşamada bana yol gösteren, bilgi birikimini ve tecrübesini benimle paylaşan, her türlü olanağı sağlayan ve yardımları ile her an yanımda olan, birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve kendime her anlamda örnek aldığım, çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya en içten teşekkürümü sunuyorum.

Tez çalışmalarına başladığım günden beri çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılarından dolayı Sayın Muhammed Raşit ÖNER'e, Sayın Hasan Emre SAYĞIN'a ve Sayın Said Rajab ABDULLAHI'ye çok teşekkür ederim.

Tezin hazırlanma sürecinde engin bilgi ve deneyimleriyle bana öncülük eden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Arzu KANCA'ya ve manevi desteğini benden esirgemeyen Sayın Hatem SİNCAR'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, bugünlere gelmem için şüphesiz ki üzerimde en büyük emeğe ve özveriye sahip olan sevgili aileme, koşulsuz sevgileriyle bana kattıkları her değer için sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 115Y342 numaralı proje ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Lale DURSUN

Haziran, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISATLAMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Membran Teknolojileri.....	3
2.1.1. Membranların tarihsel gelişimi	3
2.1.2. Membran ve membran prosesleri	5
2.1.2.a. Mikrofiltrasyon (MF)	7
2.1.2.b. Ultrafiltrasyon (UF).....	8
2.1.2.c. Nanofiltrasyon (NF)	10
2.1.2.d. Ters osmoz (RO)	11
2.2. Membranların Materyal ve Tipleri	12
2.2.1. Organik membranlar.....	14
2.2.2. İnorganik membranlar	16
2.2.2.a. Seramik membranlar.....	16
2.2.2.b. Metal membranlar	17
2.2.2.c. Karbon membranlar	17
2.2.2.d. Zeolit membranlar	18
2.2.3. Diğer membranlar.....	19
2.2.3.a. Sıvı membranlar	19
2.2.3.b. Nanoteknolojik membranlar.....	19
2.2.3.c. Elektriksel yüklü membranlar	20
2.2.3.d. Hibrit organik-inorganik membranlar	20
2.2.3.e. Karışık matriks membranlar	21
2.3. Membran Modül Şekilleri	21

2.3.1. Hallow fiber membran modülü	22
2.3.2. Levha-çerçeve membran modülü	22
2.3.3. Spiral sargılı membran modülü	24
2.3.4. Tübüler (borusal) membran modülü.....	24
2.3.5. Kapiler membran modülü.....	25
2.4. Elektrodializ	26
2.4.1. Elektrodializ sürecinin prensipleri.....	29
2.4.2. Süreç parametreleri.....	30
2.4.3. Elektrodializ uygulamaları	34
2.5. Bipolar Membranlar	34
2.5.1. Bipolar membranlı elektroliz.....	36
2.6. Literatür Özeti	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	44
3.1.2. Kullanılan membranlara ait özellikler	44
3.1.3. Elektrodializ hücresi.....	46
3.1.4. Deney seti	47
3.1.5. Analiz için kullanılan cihazlar.....	49
3.2. Yöntem	50
3.2.1. Elektrokimyasal yöntem.....	50
3.2.2. Elektrodializ deneyleri	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
4.1. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Asit ve Baz Oluşumu Üzerine Etkisi	55
4.2. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Akı Üzerine Etkisi.....	62
4.3. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Dönüşüm Üzerine Etkisi.....	65
4.4. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Üretilen Asit ve Baz Safsızlığı ve Tuz Giderme Üzerine Etkisi	69
5. SONUÇ	76

KAYNAKÇA	79
ÖZGEÇMİŞ.....	84



SİMGELER ve KISATLAMAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat Derece
A	Amper
A	Alan
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
dk	Dakika
e	Akım Yoğunluğu
E	Elektriksel potansiyel
F	Faraday sabiti
gr	Gram
I	Elektrik akımı
kg	Kilogram
kj	Kilojul
L	Litre
M	Molar
m	Metre
mm	Milimetre
n	Tesir değeri
N	Yığındaki Hücre Çifti Sayısı
nm	Nanometre
Pa	Paskal
ppm	Miligram /Litre
q	Akıs Hızı
R	Direnç
R _{cp}	Hücre Çiftinin Direnci
t	Zaman
V	Gerilim

z	Değerlik
Δc_i	Besleme Ve Sızıntı Arasındaki Derişim Farkı
μm	Mikrometre
ζ	Akı Kullanımı
Ω	Ohm

Kısaltmalar

AC	Anyon Değıştirici
KC	Katyon Değıştirici
AEM	Anyon Değışim Membran
CEM	Katyon Değışim Membran
BPM	Bipolar Membran
ED	Elektrodiyaliz
EDBM	Bipolar Membran Elektroliz
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters osmoz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Membran ayırma prosesi	6
Şekil 2.2. Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi	8
Şekil 2.3. Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi	9
Şekil 2.4. Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi	11
Şekil 2.5. Osmoz ve ters osmozun şematik gösterimi	11
Şekil 2.6. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.7. Karbon asimetrik membran ile polimerik asimetrik membranların görüntüleri	18
Şekil 2.8. Karışık matriks membran örneği	21
Şekil 2.9. Levha-çerçeve modülü	23
Şekil 2.10. RO proseslerinde kullanılan bir levha-çerçeve modül örneği	23
Şekil 2.11. Spiral sargılı membran modülü	24
Şekil 2.12. Tübüler membran modülü	25
Şekil 2.13. (a) Tipik bir içi bos lif modülü, (b) Tek bir lifin kesit görünümü	26
Şekil 2.14. İlk elektrodializ cihazı	26
Şekil 2.15. Besleme çözeltisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodializ ve ters osmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterimi	28
Şekil 2.16. Elektrodializin prensibi.....	30
Şekil 2.17. Hücre çiftine uygulanan dirençler	32
Şekil 2.18. İyon değıştirici membranın akım-voltaj karakteristiğı.....	33
Şekil 2.19. Farklı iyon derişimlerinin akım-gerilim karakteristikleri	34
Şekil 2.20. Bipolar membranla asit ve baz üretimi	36
Şekil 2.21. Bipolar membran ve EDBM mekanizmaları	38
Şekil 3.1. Elektrodializ hücresinin iç kesiti	46
Şekil 3.2. Deney seti	48
Şekil 3.3. Software ekran görüntüsü	48
Şekil 3.4. Katyon analizi için iyon kromotagrafisi	49
Şekil 3.5. Anyon analizi için iyon kromotagrafisi	50
Şekil 3.6. Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişı	51

Şekil 3.7. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi	53
Şekil 4.1. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda besleme iletkenliğinin zamanla değişimi	56
Şekil 4.2. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda oluşan asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	56
Şekil 4.3. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda oluşan baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	57
Şekil 4.4. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda besleme iletkenliğinin zamanla değişimi	57
Şekil 4.5. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda oluşan asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	58
Şekil 4.6. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda oluşan baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	57
Şekil 4.7. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda besleme iletkenliğinin zamanla değişimi	59
Şekil 4.8. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda oluşan asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 4.9. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda oluşan baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	60
Şekil 4.10. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi	63
Şekil 4.11. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi	63
Şekil 4.12. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi	64
Şekil 4.13. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	65
Şekil 4.14. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	66
Şekil 4.15. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	66

Şekil 4.16. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	67
Şekil 4.17. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	67
Şekil 4.18. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	68
Şekil 4.19. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda asit tankında oluşan safsızlık miktarları	69
Şekil 4.20. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda baz tankında oluşan safsızlık miktarları	70
Şekil 4.21. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda tuz tankında oluşan safsızlık miktarları	70
Şekil 4.22. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda asit tankında oluşan safsızlık miktarları	71
Şekil 4.23. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda baz tankında oluşan safsızlık miktarları	71
Şekil 4.24. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda tuz tankında oluşan safsızlık miktarları	72
Şekil 4.25. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda asit tankında oluşan safsızlık miktarları	72
Şekil 4.26. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda baz tankında oluşan safsızlık miktarları	73
Şekil 4.27. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda tuz tankında oluşan safsızlık miktarları	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sürücü kuvvetlerine göre membranlar (Cheremisinoff 2002).....	7
Çizelge 2.2. Gözenek boyutlarına göre membranlar	14
Çizelge 2.3. Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Cardew <i>et al.</i> 1998)	15
Çizelge 3.1. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell Gmbh)	44
Çizelge 3.2. Üç odalı sistem PCCELL ED 64 004 özellikleri (PCCell Gmbh).....	45
Çizelge 3.3. Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı(PCCell Gmbh).....	45
Çizelge 3.4. Hücre yapımında kullanılan malzemeler (PCCell GmbH).....	46
Çizelge 4.1. Elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde proseseleme süreleri	61
Çizelge 4.2. Elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde oluşan asit (A) ve baz (B) konsantrasyonları.....	62
Çizelge 4.3. Elektrolit tür ve konsantrasyonları için ortalama akı ($\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$) değerleri	64
Çizelge 4.4. Elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde ürün temelli (asit (A) ve baz (B) oluşum) tuz dönüşüm yüzdeleri.....	68
Çizelge 4.5. 0,05 M elektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri	75
Çizelge 4.6. 0,075 M elektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri	75
Çizelge 4.7. 0,1 M elektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri	75

1. GİRİŞ

Ayrırma prosesleri, sayısı oldukça fazla olan sanayi kolunda endüstriyel çalışmaların ana unsurlarındandır. Bunlar için pek çok sınıflandırma mevcuttur. Fakat bu sınıflandırmalar arasındaki sınırlar çok da kesin değildir. En çok kullanılan ayırma prosesleri distilasyon, absorpsiyon ve sıyırma, adsorpsiyon, ekstraksiyon, kristalizasyon, iyon değiştirme, kromatografi, flotasyon, filtrasyon ve membran ayırma prosesleridir. Membran ayırma proseslerinin diğer ayırma proseslerine göre yapımı ve kullanımı daha basittir ve son yıllarda membran maliyetlerinin azalması ve teknolojik ilerlemelerle membran performansının artması, membran uygulamalarında artışa sebep olmuştur.

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, elektrodializ, pervaporasyon, membran distilasyonu, ters osmoz ve gaz karışımlarının ayrılması gibi membran prosesleri ile karışımlar bileşenlerine ayrılmaktadır. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet performans oranı ve modülerlik gibi birçok avantaja sahiptirler.

Membranlar, deniz suyundan tuzun uzaklaştırılması ve konsantre edilmesi, sertliğe neden olan iyonların sudan giderilmesi, nitrat iyonunun uzaklaştırılması, toplam organik karbon ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderimi, değerli metallerin atıksulardan giderimi ve geri kazanımı, biyolojik arıtmada çıkış suyunun kalitesinin arttırılması ve benzeri amaçları için kullanılmaktadır. Bu amaçlara ilaveten, tuzlu su atıklarından asit ve bazların üretimi için de membran elektrodializ prosesi sıklıkla kullanılmaktadır (Gürel ve Büyükgüngör 2015).

Tuzlardan asit ve baz üretiminde ön plana çıkan elektrodializ yöntemi ile membran sistemlerinde önemli bir yapıya sahip olan bipolar membranlar kullanılmaktadır. Bipolar membranlı elektroliz ile hidroklorik asit ve sodyum hidroksit üretiminin klasik

yöntemlerle kıyaslandığında; gerek çevre kirliliği gerekse enerji tasarrufu açısından önemli avantajları vardır. Elektrodializ, bir elektrolit çözeltisinden iyonların uzaklaştırılması veya bu çözeltiyi konsantre hale getirmek için elektriksel potansiyelin sürücü kuvvet olarak kullanıldığı bir prosestir (Kroll 1997). Son zamanlarda iyon değişimi membranlarının özel bir türü olan bipolar membran, suyu H^+ ve OH^- iyonlarına ayırıştırırken ilgili tuzlardan asit ve bazları üretmek için bir alternatif metot olarak dikkat çekmektedir (Scott 1995). Klasik elektroliz metodu ve bipolar membranlarla asit ve bazların elektrodialitik üretimi karşılaştırıldığında bipolar membranlarda daha az gaz oluşumu, düşük çalışma maliyeti, elektrokimyasal bir oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu oluşmadığından dolayı arzu edilmeyen ürünlerin oluşmaması gibi üstünlüklere sahiptir. Bipolar membran, bir tarafında anyon değişim membranı, diğer tarafında da katyon değişim membranı bulunduran bir membrandır. Deiyonize suyun elektriksel iletkenliğinin çok düşük olmasından dolayı ve iki iyon değişim membran arasındaki elektriksel direnci düşürmek için bu membranlar çok yakın yerleştirilirler. İki membran arasında suyun ayrışması ile oluşan H^+ ve OH^- iyonları uygulanan elektrik alanına zıt yönde hareket ederler. Böylece su, gaz oluşturmaksızın (H^+ ve OH^-) iyonlarına ayrışır (Kroll 1997).

Normal elektrolizde, elektrotlarda O_2 ve H_2 gazları çıktığı için daha çok enerji harcanır. Elektroliz prosesi için enerji tüketimi 198 kJ/mol iken, bipolar membranlarla suyun ayrıştırılması için tüketilen enerji sadece 79,9 kJ/mol dür. Bipolar membranların bu özelliğinden dolayı asit ve baz üretiminde klasik yöntemlere göre daha yüksek enerji verimliliği sağlamakta olup suyun ayrıştırılmasında dikkate değer bir şekilde ilgi alanı oluşmuştur.

Bu çalışmada NaCl ve NH_4Cl tuz karışımının bipolar membranlı elektrodializi ile elde edilen amonyak (NH_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) gibi ürünler içerisindeki safsızlıklar üzerine ve proses performansı üzerine farklı elektrolitlerin (elektrolit tür ve konsantrasyonlarının) etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Membran Teknolojileri

2.1.1. Membranların tarihsel gelişimi

Membran yöntemine dair ilk sistematik çalışmalara 18. yüzyılda rastlanmaktadır. 1748 yılında L'abb'e Nolet, suyun membrandan geçişini tanımlamak için "Osmoz" kelimesini bulmuştur. 19. yüzyıl boyunca ve 20. yüzyılın başlarında ticari ya da endüstriyel olarak kullanılmayan membran, fiziksel ya da kimyasal teorileri geliştirmek için bir laboratuvar aracı olarak kullanılmaktaydı. Örneğin, Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti osmotik basınç ölçümleri, van't Hoff tarafından 1887 yılında, ideal seyreltik çözeltilerin davranışlarını açıklayan, van't Hoff'un sınır kanunu geliştirmesi için kullanıldı. Bu çalışma, van't Hoff eşitliğinin ortaya çıkmasını sağladı. Yaklaşık olarak aynı dönemlerde, mükemmel seçici yarı geçirgen membran kavramı, Maxwell ve diğerleri tarafından kinetik gaz teorisinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. İlk membran araştırmacıları domuzların, büyükbaş hayvanların veya balıkların idrar kesesi gibi birçok çeşit zar ile deneyler yaptılar. Daha sonra kollodion (nitroselüloz) membranlar tercih edildi. Bunun sebebi kollodion membranların tekrar üretilabilir olmalarıdır. 1907 yılında, Bechhold kademeli gözenek büyüklüğüne sahip nitroselüloz membranlar hazırlamaya yönelik bir teknik buldu (Bechhold 1907). Membran üzerine ilk çalışan araştırmacılardan, başta Zsigmondy ile Bachmann (Zsigmondy and Bachmann 1918) olmak üzere, Ferry (Ferry 1936) ve Elford (Elford 1937), Bechhold'un tekniğini geliştirdiler. 1930'lu yılların başında mikroporoz kollodion membranlar ticari olarak piyasaya sürüldü. Sonraki 20 yıl boyunca, bu ilk mikrofiltrasyon membran teknolojisi, diğer polimerlere, özellikle selüloz asetatı kadar genişletildi. İçme suyu test edilirken membranlara dair kayda değer ilk uygulamalar 2. Dünya Savaşı sonunda bulundu. Avrupa içme suyu kaynaklarında sıkıntı yaşanınca, su güvenliği için suların filtre edilmesine acilen ihtiyaç duydu. Bu filtrelerin geliştirilmesi için araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar daha sonra ABD'nin en büyük mikrofiltrasyon membran üreticisi olan Millipore Corporation tarafından kullanılmıştır (Baker 2012).

1960 yılı itibariyle modern membran biliminin elementleri geliştirilmiş olmasına dikkate değer herhangi bir membran endüstrisi mevcut değildi. Membranlar sadece birkaç laboratuvar ve küçük, özel endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktaydı. Membranların, bir ayırma prosesi olarak geniş kullanım alanlarına yayılmasına engel olan faktörlerin başında güvenilir olmaları, yavaş olmaları, seçiciliklerinin düşük olması ve çok pahalı olmaları gelmektedir. Bu problemlerin her biri için son 30 yılda çözümler geliştirilmiş ve membran temelli ayırma prosesleri artık yaygınlaşmıştır (Baker 2012).

1960'lı yılların başında Loeb–Sourirajan prosesi, arızasız, yüksek akılı, izotropik olmayan ters osmoz membranlar üretmek için kullanılmaktaydı. Bu prosesin laboratuvar çalışmalarından endüstriyel prosese dönüştürülmesi yeni ufuklar açan bir buluş olmuştur. Bu membranlar mekanik dayanım sağlayan, çok daha kalın fakat çok daha geçirgen mikro gözenekli bir destek üzerinde, çok ince ve seçici bir yüzey filminden oluşmaktadır. İlk Loeb–Sourirajan ters osmoz membranının akısı mevcut olan diğer membranların akısından 10 kat daha fazlaydı ve ters osmoz suyun tuzdan arındırılması için potansiyel olarak pratik bir yöntem haline getirildi. Loeb ve Sourirajan'ın çalışması ve Amerika Birleşik Devletleri İçişleri Bakanlığı ile Tuzlu Su Ofisi tarafından araştırma ve geliştirmeler için zamanında aktarılan yüklü meblağlar, ters osmozun ticarileşmesini sağlayarak, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yöntemlerinin geliştirilmesinde büyük bir faktör oldu (Baker 2012).

Membranların endüstriyel uygulamalarının gelişimi ile eş zamanlı olarak, membranların tıbbi ayırma işlemleri (özellikle de suni böbrek kullanımı için) birbirinden bağımsız olarak gelişmiştir. Kolff *et al.*(1944) ilk başarılı suni böbreği 1945 yılında Hollanda'da geliştirmelerine rağmen bu teknolojinin geniş ölçekte kullanılabilmesi yaklaşık 20 yıl sürmüş ve gelişmeler 1960'lı yılların başında tamamlamıştır.

1960 ile 1980 yılları arasında membran teknolojisinde belirgin bir değişim görüldü. Loeb–Sourirajan tekniği üzerine geliştirilen arayüzey polimerizasyonu ile çok katmanlı kompozit döküm ve kaplamasını içeren diğer membran yapım prosesleri, yüksek performanslı membran üretimi için geliştirilmiştir. Bu prosesler kullanılarak, 0,1 µm

kalınlığında veya daha ince seçici tabakaya sahip membranlar üretilmesinin yanı sıra geniş membran alanlı spiral sargılı, hollow fiber, kapiler ve kare levha modüllü membran ambalajlama metotları da geliştirilerek membran stabilitesinin artırılmasında ilerlemeler sağlandı. Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ proseslerinin tümü 1980'lerden itibaren dünya çapında yaygın olarak büyük tesislerde kurulmaya başlamıştır.

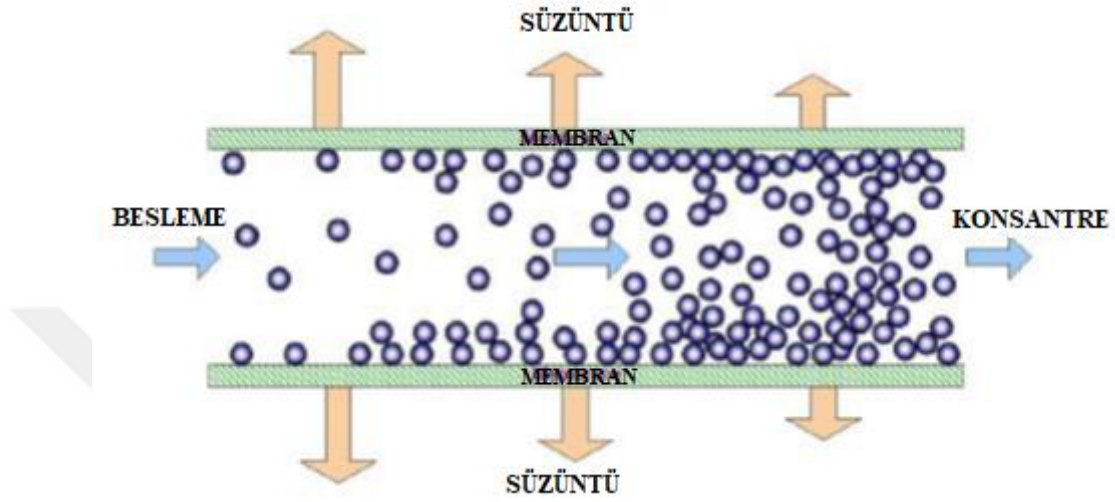
1980'lerdeki en büyük gelişme endüstriyel membran gaz ayırma proseslerinin bulunmasıydı. 1980 yılında hidrojenin ayrıştırılması için kullanılan Monsanto Prism® membranının tanıtılması bu konudaki ilk önemli çalışmaydı (Henis and Tripodi 1980). Birkaç yıl içerisinde, Dow isimli firma havadan azotu ayırmak için sistemler üretmeye, Cynara ve Separex isimli şirketler ise doğal gazdan karbondioksiti ayıran sistemler üretmeye başlamıştır. Gaz ayrıştırma teknolojisi hızla gelişmekte ve artmakta, bunun yanı sıra asıl büyümenin gelecek yıllarda görülmesi beklenmekteydi. 1980'li yılların son gelişmesi ise küçük bir Alman mühendislik şirketi tarafından, alkolün dehidrasyonu için kullanılan ilk ticari pervaporasyon sisteminin tanıtılması idi. Bu gelişmeden sonra 100'den fazla etanol ve izopropanol pervaporasyon dehidrasyon tesisi kurulmuş ve diğer pervaporasyon uygulamaları artık eski ticari evrede kalmıştır (Baker 2012).

2.1.2. Membran ve membran prosesleri

Membran iki faz arasında seçicilik yapan bazı maddelerin geçişine izin vermezken bazı maddelerin geçişine izin veren yarı geçirgen bir malzemedir. Yani, membran yapı ve boyutlarına göre bileşenleri ayıran bir ara fazdır (Mulder 1996). Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleriyle belirlenmektedir. Basınç farkı, konsantrasyon (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı gibi sürücü kuvvetleri ile ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir (Yazıcı 2012).

Membran, yüzeyinde biriken bileşen hareketine karşı bariyer gibi davranır. Bir veya daha fazla türün sınırlı ve düzenli geçişine izin veren fazdır. Membran proseslerde, besleme

fazı (Faz I), süzüntü akımları (Faz II) ve konsantre (Faz III) fazı olmak üzere üç faz vardır. Şekil 2.1’de bir membrandaki fazların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1. Membran ayırma prosesi

Gelişmiş ve gelişmekte olan birçok membran prosesi olup endüstriyelleşmiş membran prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve elektrodializ (ED)’dir. Gaz ayırma ve etkili bir membran prosesi olan Pervaporasyon (PV) prosesi, gerek endüstriyel alanda gerekse pilot ve laboratuvar ölçekli olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir (Akpınar 2014).

Membran yapı ve özelliğine bağlı olarak sıvı içerisinde bulunan bileşenlerin bazısının geçişine izin verirken bazılarının da geçişine izin vermeyerek membran yüzeyinde tutulmasını sağlar (Weber 1972). Bu ayırımın yapılabilmesi için membranlara bir sürücü kuvvet yani itici güç uygulanması gerekir. Genellikle uygulanan sürücü kuvvetler; basınç (ΔP), konsantrasyon (ΔC), elektriksel potansiyel (ΔE), sıcaklık farklılığı (ΔT) olmak üzere dört gruba ayrılır. Membran proseslerinde en yaygın kullanılan sürücü kuvvet basınçtır. Sürücü kuvvetlerine göre membran prosesleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

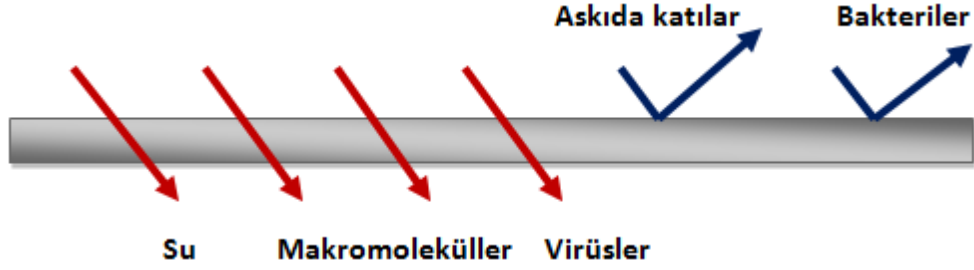
Çizelge 2.1. Sürücü kuvvetlerine göre membranlar (Cheremisinoff 2002)

Membran Prosesi	Besleme Fazı	Süzüntü Fazı	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ters osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	ΔP
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	ΔP
Elektrodializ (ED)	Sıvı	Sıvı	ΔE
Temo-osmoz	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/\Delta P$
Membrane distilasyonu	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/\Delta P$

Membranlar gözenek boyutuna göre dört gruba ayrılır. Bunlar, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO)'dur.

2.1.2.a. Mikrofiltrasyon (MF)

Geleneksel kaba filtrasyon yöntemine en yakın membran prosesi olan mikrofiltrasyon en yaygın kullanılan basınç sürücülü membran prosesidir. Sıvı veya gazlarda mikron veya daha küçük partikülleri ayırmak için kullanılan mikrofiltrasyon membranların gözenek çapları 10 ile 0,05 μm arasındadır ve bu proses düşük basınç koşullarında işletilebilen, bakterileri, partikülleri, büyük boyutlu bileşenleri gidermek için kullanılır (Mulder 1996).



Şekil 2.2. Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi (Yazıcı 2012)

Mikrofiltrasyon membranları, organik (polimer) ya da inorganik (seramik, metal, cam) esaslı birçok değişik maddeden elde edilebilir. Genellikle daha iyi kimyasal ve termal dirence sahip oldukları için polimerik membranlar yerine inorganik membranlar tercih edilir. Polimerik maddelerden membran elde etmek için sinterleme, germe, iz dağlama ve fazı ters çevirme yöntemleri kullanılırken, seramik membranlar için ise sinterleme, sol-jel prosesleri ve anodik oksidasyon yöntemleri kullanılır (Mulder 1996).

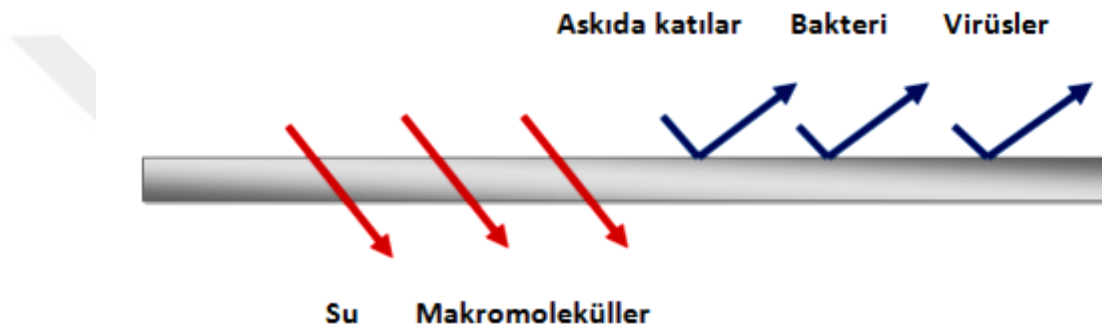
Mikrofiltrasyon işlemi, ilaç ve gıda endüstrileri ile içecek ve farmasötikallerin soğuk sterilizasyonu, hücre toplama, meyve suyu, bira ve şarabın berraklaştırılması, yarı iletken endüstrisinde saf su üretimindeki partiküllerin uzaklaştırılması, kolloidal oksitlerin kurtarılması, atık su arıtımı, sürekli fermantasyon, petrol-su emülsiyonlarının ayrıştırılması, latekslerin dehidrasyonunda kullanılmaktadır (Scott 1996).

2.1.2.b. Ultrafiltrasyon (UF)

Nanofiltrasyon ile mikrofiltrasyon arasında yer alan membran prosesi olan ultrafiltrasyon membranlarında kullanılan porların büyüklük aralığı 0,05 μm (mikrofiltrasyon tarafı) ile 1 nm (nanofiltrasyon tarafı) arasında değişmektedir. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranlarının her ikisi de elemanın, temel olarak membrandaki gözenek ebatına bağlı olarak çözünenin büyüklük ve şekli ile belirlendiği ve çözünen taşınımının direk olarak uygulanan basınca bağlı olduğu poroz membranlar olarak göz önünde bulundurulur. Ultrafiltrasyon, işletme açısından mikrofiltrasyona benzemektedir. Yine de aralarında büyük bir fark olarak ultrafiltrasyon membranları çok daha yoğun üst tabakaya (daha

küçük gözenek ebatı ve daha düşük yüzey porozitesi) sahip asimetrik bir yapıya sahiptir, yani sonuç olarak çok daha yüksek hidrodinamik dirence sahiptir (Mulder 1996).

Şekil 2.3’de gösterilen ultrafiltrasyon yöntemi bakteri, virüs, nişasta, zatk, protein, kil ve boya pigmentleri gibi derişimi çok yüksek olmayan, düşük osmotik basınca sahip ve molekül ağırlığı 500 g/mol’ün üzerinde olan çözünenlerin ayırımı için uygundur (Weber 1972).



Şekil 2.3. Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi (Yazıcı 2012)

Bugün ticari olarak kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının çoğu polimerik maddelerden hazırlanmaktadır. Bu maddelere polisülfon, polieter sülfon, polivinilidin florür, poliakrilonitril, selülozikler, poliamid, alifatik poliamitler, polietereterketon örnek verilebilir. Bu gibi polimer maddelere ek olarak ultrafiltrasyon membranları için inorganik (seramik), özellikle alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) gibi maddelerde kullanılmaktadır (Burggraaf and Keizer 1991).

Sinterleme ile poroz membran hazırlama alt sınırının yaklaşık olarak 0,1 μm gözenek çapında oluşundan dolayı, bu teknik ultrafiltrasyon membranı hazırlamak için kullanılmamaktadır. Bu şekildeki sinterlenmiş poroz yapılar, seramik ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasında ve kompozit ultrafiltrasyon membranlarının alt tabakalarında kullanılabilirler. Ayrıca ultrafiltrasyon membranları ters osmoz, nanofiltrasyon, gaz ayırma ve pervaporasyon için alt tabaka olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Mulder 1996).

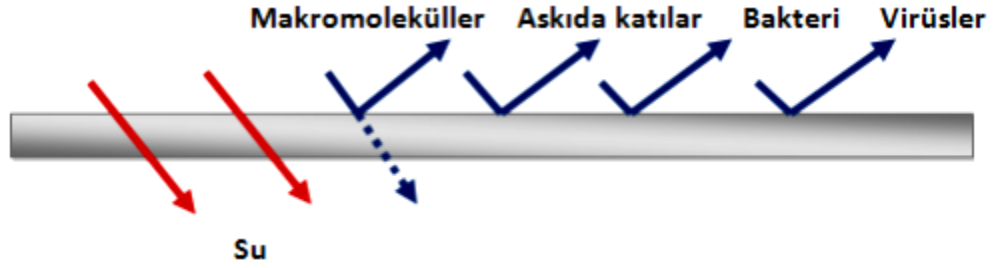
Ultrafiltrasyon, yiyecek ve süt endüstrisi, farmastikal endüstrisi, tekstil endüstrisi, kimyasal endüstrisi, metalurji, kâğıt endüstrisi ve deri endüstrisi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin yiyecek ve süt endüstrisinde, peynir altı suyu proteinlerinin kurtarılmasında, patates nişasta ve proteinlerinin kurtarılmasında, yumurta ürünlerinin konsantrasyonunda, meyve suyu ve alkollü içeceklerin berraklaştırılması gibi proseslerde ultrafiltrasyon yönteminden faydalanılmaktadır (Mulder 1996).

2.1.2.c. Nanofiltrasyon (NF)

Ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında bir bölgedeki sıvıyı ayıran nanofiltrasyon 0.001-0.005 μm 'den küçük çaplı monovalent iyonların geçişine izin verirken, divalent iyonların geçişine izin vermez. Genellikle 200 g/mol'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasına uygundur. Bu proses hem değerli bileşenlerin geri kazanılması hem de istenmeyen bileşenlerin giderilmesi için kullanılır.

Nanofiltrasyon membranları gözenek çapı açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranları arasında yer almaktadır. İyon seçici olan nanofiltrasyon membranları ters osmoza göre daha düşük basınçlarda işletilir ve su kalitesi ters osmoza oranla daha düşüktür (Kop 2016).

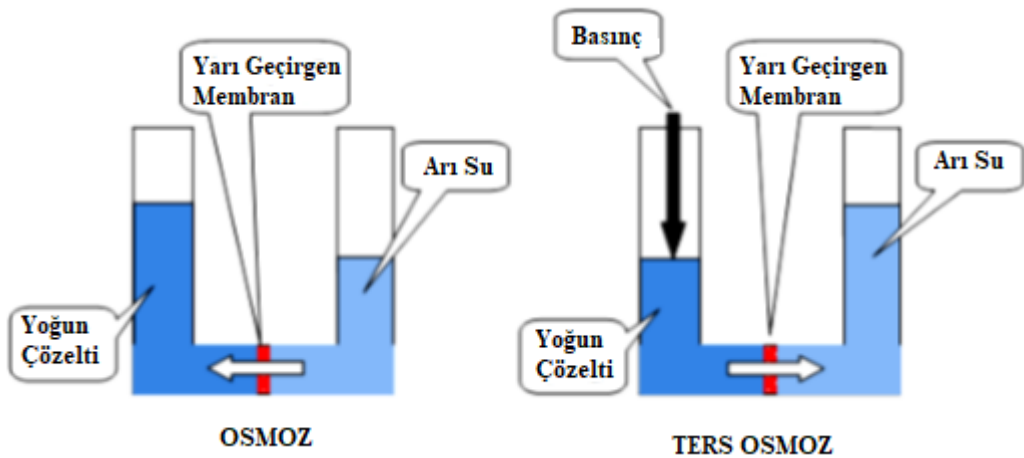
Nanofiltrasyon işlemi, kısmi tuzdan arındırma, sakkaroz ve yumurta albümin gideriminde, kan ozmos, kan arıtımı ve su arıtımı, tuzlu peynir sularının arıtımında, tekstil endüstrisinde renk ve Toplam Organik Karbon (TOK) gideriminde, süt endüstrisi atık sularının arıtımında, gıda, tekstil ile eczacılıkta organik maddelerin konsantre edilmesinde, metal endüstrisinde, metal sülfat ve nitratların ayrılmasında, pestisit gideriminde, dezenfeksiyon yan ürünlerinin azaltılması ve giderilmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi (Yazıcı 2012)

2.1.2.d. Ters osmoz (RO)

Ters osmoz, suyu geçiren fakat tuz için geçirimsiz olan bir membran kullanarak suyu tuzdan arıtma prosesidir. Ters osmoz ve osmoz (diyaliz) doğrudan ilişkili olan bir prosestir. Normal şartlarda su, osmotik basınç ile saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru osmotik denge sağlanana kadar akar. Ters osmoz ise, bir membana basınç uygulanarak, saf suyun çok yoğun ortamdan az yoğun tarafa geçişini sağlamaktır (Şekil 2.5). Eğer membranın yoğun tarafındaki sıvıya bir basınç uygulanırsa, suyun akışı yoğun kısımdan az yoğun kısma döndürülebilir. Böylece giderilmesi istenen yoğun kirletici bileşenler membran tarafından tutularak saf su elde edilebilir. Bu olaya, yani suyun daha fazla konsantre olan çözeltiden, yüksek basınç ile seyreltilmiş çözeltiye doğru akmasına, ters ozmos (RO) denir.



Şekil 2.5. Osmoz ve ters osmozun şematik gösterimi

Ters osmoz ayırma işleminde en karmaşık procestir. Ters osmoz membran prosesinde kullanılan membranların gözenek çapları 0.1 nm ile 1.5 nm arasında değişir. Membran gözenek boyutları nano ölçekte oldukları için, nano boyutundaki su, bazı solvent ve virüsler gibi çok küçük bileşenlerin geçişine izin verirken, düşük molekül ağırlıklı organik ve inorganik bileşenlerin membranlardan geçişine izin vermez.

Ters osmoz prosesi, su kalitesini iyileştirmek ve atık suları arıtmak için, içme suyunun kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan tatlı su elde edilmesinde ve sulardaki sertliği gidermede, gıda ürünleri, ilaç, çözeltiler ve kimyasal akımların derişikleştirilmesinde, nitrat uzaklaştırılması ve yumuşatma gibi tuz giderme yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Scott 1995).

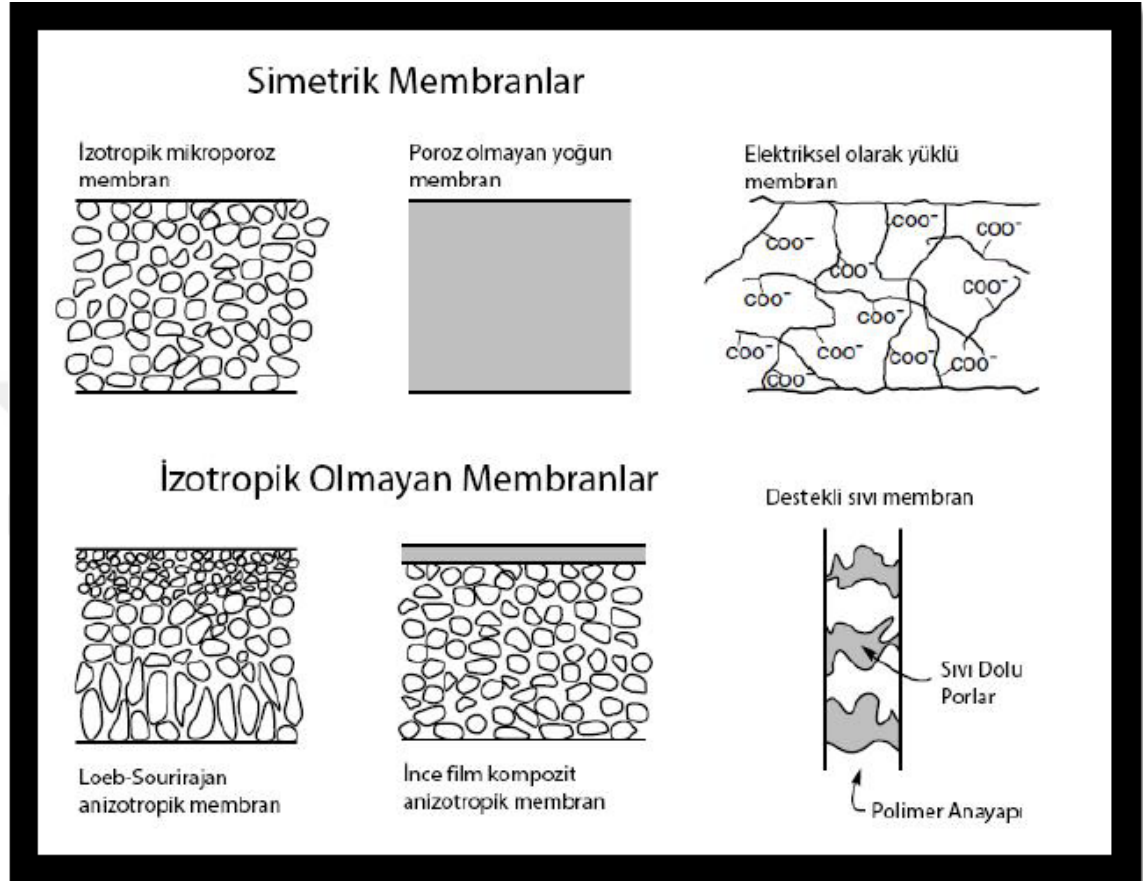
2.2. Membranların Materyal ve Tipleri

Membranlar çok sayıda farklı materyalden üretilebilirler. Üretildikleri malzemeye bağlı olarak biyolojik ve sentetik membranlar şeklinde iki gruba ayrılırlar. Sentetik membranlarda organik (polimerik) ve inorganik (seramik, metalik) olarak ikiye ayrılabilirler (Merbel *et al.* 1993).

Farklı bir sınıflandırma, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda kullanılan açık ve gözenekli membranlar ile gaz ayırma ve pervaporasyonda gözeneksiz membranlar arasında yapılabilir. Gözenekli membranlarda, ayırma karakteristiğini belirleyen materyal seçimi değil gözenek büyüklüğü, parçacık veya moleküler büyüklüğüne bağlı olan gözenek boyutudur.

Bir membran kendisi ile temas halinde olan kimyasal bileşenlerin süzmesini, yani ayrılmasını sağlayan ince yarı geçirgen bir ara yüzeye sahiptir. Bu ara yüzey moleküler olarak homojen, fiziksel veya kimyasal olarak heterojen olabilir. Ayrıca kalın yada ince olabilir, taşınım aktif veya pasif olabilir. Bunlara ek olarak membran doğal veya sentetik, yüklü ya da nötr olabilir. Kısacası membranlar, farklı bakış açılarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir (Mulder 1996).

Başlıca membran tipleri şematik olarak Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi (Baker 2004)

Membran sınıflandırma yöntemlerinden bir diğeri ise membran morfolojisi ve yapısıdır. Katı sentetik membranların durumuna göre simetrik, asimetrik ve kompozit olarak sınıflandırılabilirler.

Simetrik membranlar: Kalınlıkları 10-200 μm arasında değişen boşluklu ve boşluksuz yapılardır.

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

Kompozit membranlar: Asimetrik membranların üst kısmına ince bir tabaka eklenmesiyle elde edilirler. Bu ince tabaka toplam membran kalınlığının %1-3 kadardır (Kaleli 2006; Bayar 2010).

Membranlar ayrıca gözenek boyutlarına göre makro, mezo ve mikro gözenekli membranlar olarak sınıflandırılabilir (Pinto *et al.* 1999). Gözenek boyutlarına göre membranlar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Gözenek boyutlarına göre membranlar

Membran	Gözenek Boyutu
Makrogözenekli	>50nm
Mezogözenekli	2nm - 50nm aralığında
Mikrogözenekli	<2nm

Membranlar yapılarına, geometrileri ve ayırma rejimlerine göre de organik, inorganik ve kompozit olarak ayrılabilirler. Membranlar yapılarındaki homojen veya heterojen, simetrik ve asimetrik, katı veya sıvı durumuna göre sınıflandırılabilir. Hatta pozitif, nötr veya negatif yüklerine göre kategorize edilebilirler.

Materyal yapılarına göre membranlar:

2.2.1. Organik membranlar

Organik membranlar, endüstriyel membran proseslerin çoğu, doğal veya sentetik polimerlerden yapılmıştır. Bütün polimerler organik membranlarda kullanılabilmesine rağmen membranın ömrü ve prosesin ihtiyaçları düşünüldüğünden her polimer ayırma için tercih edilmemektedir.

En çok tercih edilen polimer membran türlerinin başında selüloz ve türevleri gelmektedir. Bunlar klora dirençli olmalarından dolayı yaygın olarak atıksu arıtımında

kullanılmaktadır ve çeşitli aromatik poliamid, polisülfon, selüloz asetat ve polipropilen malzemeden üretilmektedir. Bu organik polimerlerden ticari olarak üretilen membran çeşitleri Çizelge 2.3’de gösterilmiştir (Scott 1995; Cardew *et al.* 1998; Fried 2003).

Organik membranların sıcaklığa, biyolojik bozunmaya, asit ve alkali hidrolize karşı hassasiyet göstermelerinin yanı sıra kloro karşı dirençli olmaları su arıtımında tuzsuzlaştırma, yumuşatma, dezenfeksiyon ve durultma işlemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bundan dolayı tuzsuzlaştırmada poliamidler, selüloz diasetatlardan sonra ikinci sırada gelmektedir (Yazıcı 2012).

Selüloz asetat, poliamid gibi membranlar ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz uygulamalarında kullanılmaktadır. Selüloz asetat membranlar selüloz ve türevlerinden imal edilmişlerdir. Adsorblama özellikleri zayıf olmasına rağmen üretimleri kolay ve maliyetleri düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda işletilemezler ve aşındırıcı kimyasallara karşı dayanıklıdır. Poliamit (PA) membranlar aromatik poliamitlerden imal edilirler. Selüloz asetatlara göre daha iyi termal ve kimyasal yapı özelliklerine sahiptirler. Selüloz diasetattan sonra en çok kullanılan ikinci polimerdir. Selüloz asetat membranlara göre pH aralığı daha geniştir. 2-10 pH aralıklarında işletilirler.

Çizelge 2.3. Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Cardew *et al.* 1998)

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Selüloz esterler	*		
Selüloz nitrat	*		
Poliamid, alifatik (naylon)	*		
Polikarbonat	*		
Polyester	*		
Polipropilen	*		
Politetrafloroetilen (PTFE)	*		
Polivinilklorür (PVC)	*		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	*		
Selüloz	*	*	
Seramik bileşikler	*	*	
Poliakrilonitril (PAN)	*	*	
Polivinil alkol (PVA)	*	*	

Çizelge 2.3. (devam)

Polisülfon (PS)	*	*	*
Polietersülfon (PES)	*	*	*
Selüloz asetat (CA)	*	*	*
Selüloztriasetat (CTA)	*	*	*
Poliamid (PA)	*	*	*
CA ve CTA karışımı	*	*	*

2.2.2. İnorganik membranlar

İnorganik membranlar seramik, karbon, silika, zeolit, çeşitli oksitler (alüminyum, titanyum, zirkonyum) ve palladyum, gümüş ve alaşımları gibi metallerden üretilmiş membranlar olup, yüksek konsantrasyona sahip atık sularda ve madde geri kazanımında kullanılmaktadır. İnorganik membranların gaz ayrılması prosesindeki en büyük avantajı yüksek ayırma seçiciliğidir. İnorganik membranlar yardımıyla çok yüksek miktarda saflaştırılmış oksijen, azot ve hidrojen tek adımda elde edilebilir. İnorganik membranlar organik membranlara göre kimyasal, termal ve mekanik açıdan daha dayanıklı malzemelerdir. İnorganik membranlar, yüksek sıcaklık değerlerinde işletme, yüksek mekanik stabilite, solvent ve aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek direnç gösterme gibi avantajlara sahip olmalarına karşın çok kolay kırılabilimleri ve pahalı olmaları organik membranlara göre dezavantajlarıdır (Koyuncu 2001; Gallucci *et al.* 2011).

2.2.2.a. Seramik membranlar

Seramik membranlar alüminyum, titanyum ve silisyum oksitlerinden imal edilirler. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında kullanılırlar. Bunlar yüksek sıcaklığa ve kimyasallara karşı dirençli olduğundan dolayı polimer membranların başarısız olduğu durumlarda kimyasal olarak inert ve kararlı olma gibi avantajlara sahiptir. Bu kararlılık, seramik membranla imal edilen MF ve UF proseslerinin gıda, biyoteknoloji ve eczacılık gibi sektörlerde kullanımını cazip kılar. Seramik membranlar gaz ayırma ve üretme proseslerinde yaygın olarak kullanılır (Baker 2004; Li 2007).

2.2.2.b. Metal membranlar

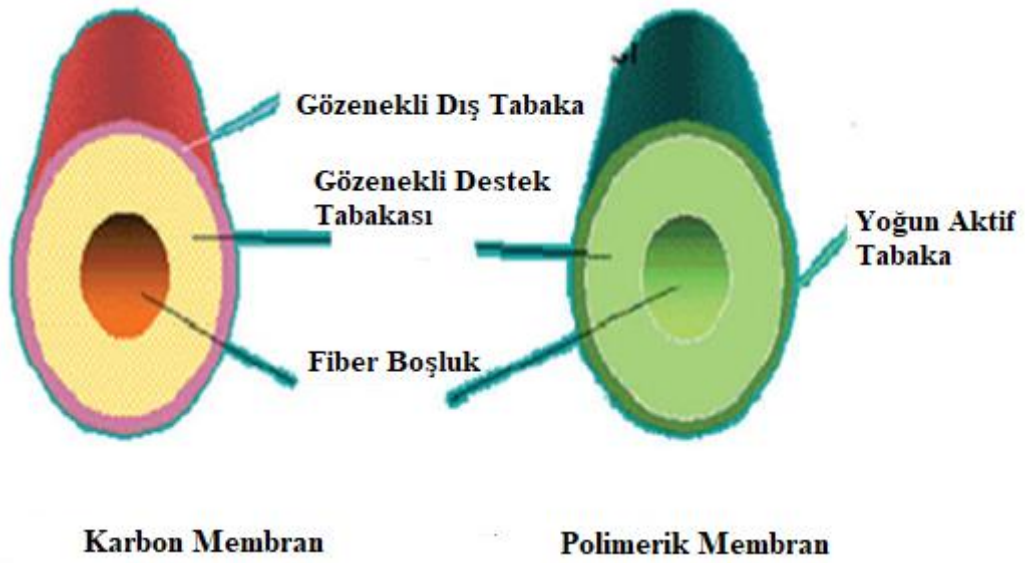
Metal membranlar, başta palladyum membranlar olmak üzere, özellikle gaz karışımlarından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedirler. Palladyum ve alaşımları bu tür membranların hazırlanması ve imalatında yaygın olarak kullanılır. Kompozit palladyum membran bir katalizör yatağına bitişik yerleştirilir ve katalitik reaksiyon kaynağından hidrojenin giderimini sağlar (Baker 2004).

Metal membranlar ile ilgili temel sorun metal aşınması ve bozunması gibi yüzeyin zarar görebilmesidir. H_2S veya CO gibi toksik bileşenlerin etkisi palladyum tabanlı membranlarda ciddi bir sorundur. Ayrıca palladyum pahalıdır. Ancak bu zararlı durum platin kullanılarak minimize edilebilir. Bu nedenle son yıllarda bir seramik destek ile desteklenmiş metalik membranlar ince bir palladyum tabakası ile kaplanarak imal edilmektedir. Ayrıca tek tantal, vanadyum, nikel ve titanyuma dayalı, sadece hidrojen geçişine izin veren membranlar tercih edilmektedir. Bu durum nispeten palladyum ve alaşımlarına göre daha ucuz bir alternatif sunmaktadır (Aslan 2016).

2.2.2.c. Karbon membranlar

Karbon moleküllü elek (CMS) membranlar polivinilden klorür (PVDC), polifurfuril alkol (PFA), selüloz triasetat, poliakrilonitril (PAN) ve fenol formaldehit gibi birçok termoset polimerin pirolizi ile elde edilebilirler. Karbon moleküllü elek (CMS) membranlar ayırma özelliği ve dayanıklılığından dolayı gaz ayırma işlemlerinde kullanılırlar.

Karbon membranlar destekli ve desteksiz olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Desteksiz membranlar düz (film), hollow fiber ve kapiler olmak üzere üç farklı yapıda iken, destekli membranlar düz ve tübüler yapıda olmak üzere ikiye ayrılırlar. Asimetrik veya simetrik imal edilebilen polimerik membranlar gibi, karbon membranlar da benzer şekilde, simetrik veya asimetrik imal edilebilirler (Baker 2004). Şekil 2.7’de karbon asimetrik membran ile polimerik asimetrik membranların kıyaslanmasını vermekte olup bunlar arasındaki temel fark dış katmandadır.



Şekil 2.7. Karbon asimetrik membran ile polimerik asimetrik membranların görüntüleri (Aslan 2016)

2.2.2.d. Zeolit membranlar

Alüminyum silikat kristallerinden oluşan mikro gözenekleri olan zeolitler katalizör veya adsorban olarak kullanılırlar. Bunların gözenek boyutları, ksilen izomerleri ve hafif hidrokarbonlar gibi ticari önemi olan karışımlarının ayrılması için uygundur.

Diğer inorganik membranlarla kıyaslandığında temel problem düşük gaz akışıdır. Kalın zeolit katmanlarla kıyaslandığında çatlaksız ve deliksiz olması zorunludur. Diğer bir problemi zeolitlerin termal etkisidir. Yüksek sıcaklık bölgelerinde zeolit katmanda büzülme gibi negatif termal dağılım ortaya çıkabilir. Ancak, zeolit katmanın desteklenmesi ile zeolit katmanda termal gerilme problemi minimize edilebilir. Zeolit gözeneklerinin, çözücüler, kirleticiler veya diğer taşınmayı engelleyici maddelerle tıkanması; zeolit membranların imal edilmesinde bir dezavantajdır (Baker 2004; Aslan 2016).

2.2.3. Diğer membranlar

2.2.3.a. Sıvı membranlar

Bir sıvı membran sıvı bileşenden oluşur ve taşıma prosesleri için geliştirilmiştir (Baker 2004). Sıvı zarları kullanarak ayırma, çözücünün besleme noktasından ürün tarafına taşınması için ince sıvı filmlerin kullanıldığı klasik çözücü özütleme ve sıyırma yöntemine benzetilebilir. Sıvı membranlar, emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar olarak iki gruba ayrılabilir. Emülsiyonlar, sürfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış sürfaktan türleriyle yapılandırılır (Pinto *et al.* 1999).

Sıvı membranların hazırlanması için yaygın kullanılan yöntem hidrofobik mikro gözenekli polimer bileşeni sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikrogözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma bariyeri gibi davranır (Scott 1995).

Sıvı membranların verimi diğer membran türlerine nispeten daha yüksektir. Bu durum endüstriyel uygulamalarda aranan bir özelliktir. Sıvı membranların etkili olabilmesi için dayanıklı olması gerekir. Fakat farklı basınç veya hava akımlarından dolayı gözeneklerin yırtılması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Polimer membranlarla kıyaslandığında sıvı homojen membranlarda sıvı ortamdaki türlerin daha büyük yayılmasından dolayı aktarım daha hızlıdır (Pinto *et al.* 1999).

2.2.3.b. Nanoteknolojik membranlar

Gözenek boyutları 10 nm'den küçük olan nanoteknoloji ile nano ölçekli imal edilen membranlardır. Nanometrik ölçekteki bir çapa sahip, 1mm uzunluğundaki karbon nano tüpler (CNT) çok iyi derecede yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle desteklenen iletken membran lifleri yüksek yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilmekte ve hem biyokimyasal bileşenlerin tanımlanması hem de filtrasyon

sistemlerinde sensör olarak kullanılabilir. Biyolojik molleküllerin ayrılması amacıyla bu tür membranlar geliştirilmektedir. Ayrıca gazların ayrılması için nano ölçekli nikel parçacık dolgulu karbon membranlar kullanılmaktadır (Salt and Dinçer 2006).

2.2.3.c. Elektriksel yüklü membranlar

Elektriksel yüklü membranlar, yoğun veya mikro gözenekli olabilir. Ancak genel olarak gözenek çeperleri sabit pozitif veya negatif yüklü iyonları taşıyan çok ince mikro gözenekli membranlardır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar. Bir membran pozitif yüklü iyonlar taşıyorsa o anyon değiştirici, negatif yüklü iyonlar taşıyorsa katyon değiştirici membran olarak adlandırılır (Baker 2001). Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}^{+2}$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir (Xu 2005). Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Bu membranların seçiciliği sabit yük ile aynı işaretli iyonları itmesinden ve sabit yüke göre zıt yüklü iyonları geçirmesinden kaynaklanır (Pinto *et al.* 1999). Elektriksel yüklü membranlar elektrodializ süreçlerinde kullanılırlar (Baker *et al.* 2001).

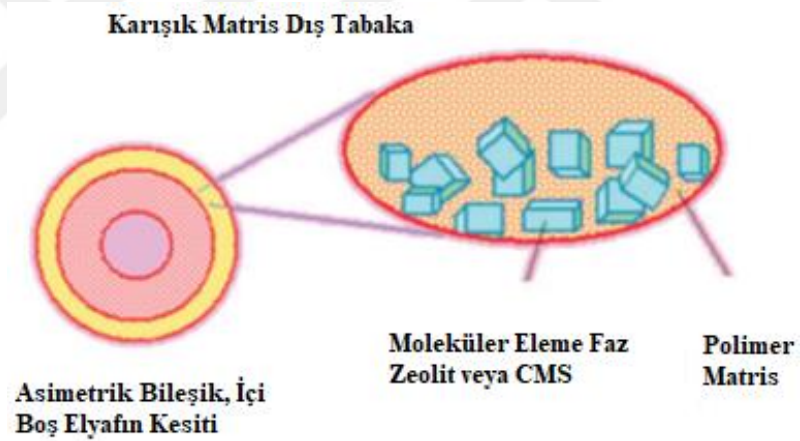
2.2.3.d. Hibrit organik-inorganik membranlar

Bazı inorganik membranlara nispeten düşük ayırma performansına sahip olan polimerik membranları oluşturan polimerlerin işlenmesindeki esneklik ve düşük maliyet onları birçok endüstriyel uygulamalar için cazip hale getirmektedir. Hibrit organik ve inorganik maddeler, geleneksel polimerik ya da inorganik malzeme sınırlamalarına alternatif olarak hibrit membranlar şeklinde geliştirilmiştir.

2.2.3.e. Karışık matriks membranlar

Karışık membranlar zeolit ve karbon moleküler elek malzemeleri ihtiva eden bir polimer matrisi üzerine serpilmesi şeklinde imal edilen membranlardır. Karışık membranlar, havadan N_2 üretimi ve gaz ayırma uygulamalarında kullanılırlar. Bunların şematik diyagramı Şekil 2.8’de gösterilmiştir.

Karışık matriks polimerler önemli ölçüde yüksek geçirgenliğe ve seçicilik özelliklerine sahiptirler. Ancak, maliyeti yüksek olan bu malzemelerin işletilmeleri çok daha zor ve karmaşıktır. Ayrıca bu malzemelerin diğer bir dezavantajı ise öz sertliği ve kırılgenliğidir (Baker 2004).



Şekil 2.8. Karışık matriks membran örneği (Aslan 2016)

2.3. Membran Modül Şekilleri

Membran proseslerle yapılan arıtım ve kütle aktarımı çalışmalarında çok farklı tiplerde modüller kullanılmaktadır. Bu modüller arasında levha-çerçevesel membran modülü, spiral sarımlı membran modülü, hollow (içi boş) fiber modülü, kapiler modül ve borusal membran modülü sayılabilir (Gürel ve Büyükgüngör 2015). En çok kullanılanları spiral sargı ve hollow (içi boş) fiber membran modülleridir. Levha-çerçeve modüller filtre press prensibinden esinlenerek oluşturulmuştur. Spiral sargı membranlar birim hacim başına

yüksek bir membran alanı verir. Borulu ısı değıştiricilere benzer şekilde imal edilen hollow (içi boş) fiber membran modüllerinde en iyi alan hacim oranına ulaşılmaktadır.

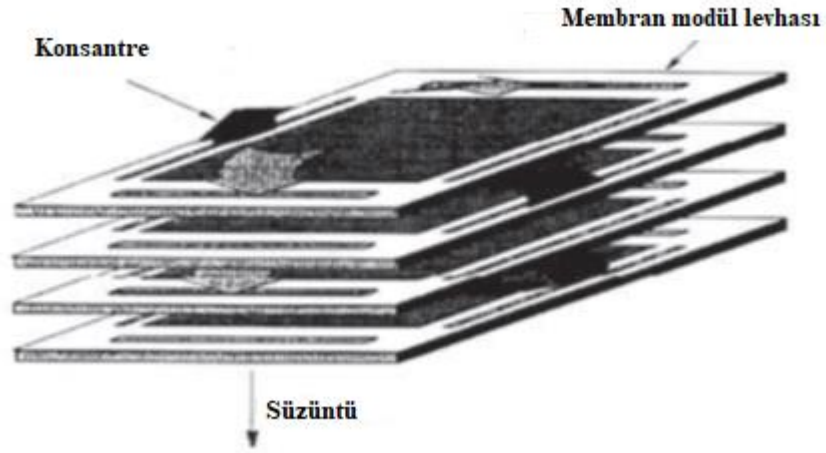
2.3.1. Hallow fiber membran modülü

İçi boşluklu fiber modülleri, genellikle MF veya UF membranları olarak üretilmekte ve küçük partiküllerin giderimi için kullanılmaktadır. Çeşitli polimer malzemelerinden üretilmişlerdir. Modül çapları, iç çapı 50 µm, dış çapı ise 100-200 µm olan liflerin bir demet halinde bir araya getirilmesiyle oluşturulan hollow (içi boş) fiber modüllerin karakteristik çapı 10-20 cm ve uzunluğu 1,0-1,6 m'dir. Besleme sıvısı fiberlerin dışından verilerek süzüntü iç taraftan alınır. Bu çap aralığındaki liflerden hazırlanan modüller çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve ticari RO uygulamalarında kullanılmaktadır. Fiber çapı 200-500µm den daha büyük olduğunda, besleme sıvısı genellikle fiberin içersinden verilmekte ve süzüntü dış taraftan alınmaktadır. 200-500 µm aralığındaki çapa sahip liflerden oluşan içi boş lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayırmaları ve UF uygulamalarında kullanılmaktadır (Salt ve Dinçer 2006).

Hollow fiber modüllerin en büyük avantajı, tek bir modül halinde çok büyük bir membran alanı oluşturma yeteneğidir. Örneğin, 20 cm çapında, 102 cm uzunluğunda bir spiral sargılı modülü, yaklaşık 20-40 m² membran alana sahipken, eşdeğer hollow fiber modülü 100 mm çaplı fiberlerle doldurularak yaklaşık 600 m² membran alanı elde edilebilir.

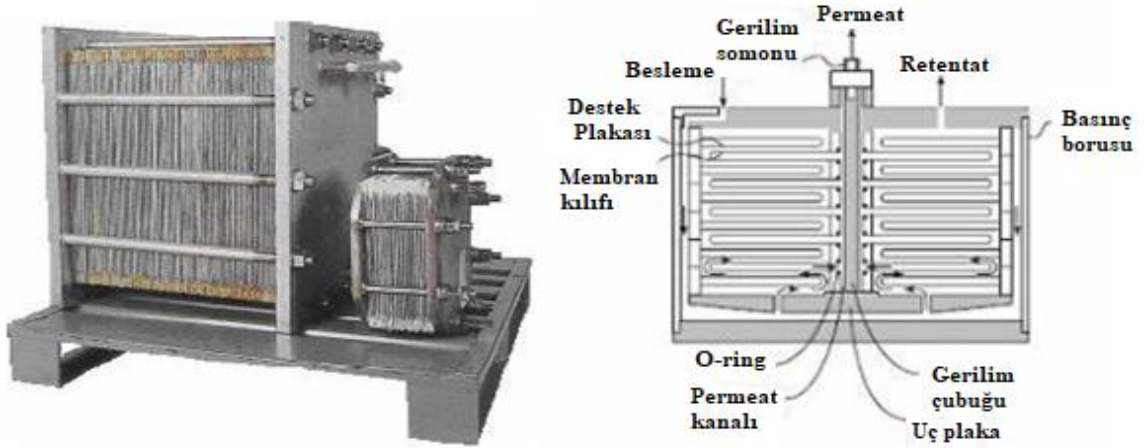
2.3.2. Levha-çerçeve membran modülü

Dairesel veya çerçeve-plaka şeklinde levhalandırılmış membran modülleridir. Ara levhalar ile destekleyiciler arasına düz tabaka halinde membranlar yerleştirilir. Destekleyici levhalar besleme için akış kanalını teşkil ederken besleme suyu düz levhalardan akarak bir tabakadan diğerine geçiş yapar. Membran besleme ara parçaları ve ürün ara parçaları iki uca sahip levhalar arasındaki bir arada katmanlıdır (Şekil 2.9). Besleme karışımının bir kısmı, membran içinden geçer. Geçirilen maddeler kanala girer ve merkezi geçen bileşenler, toplama bir manifoldda kendi yolunu yapar.



Şekil 2.9. Levha-çerçeve modülü (Aslan 2016)

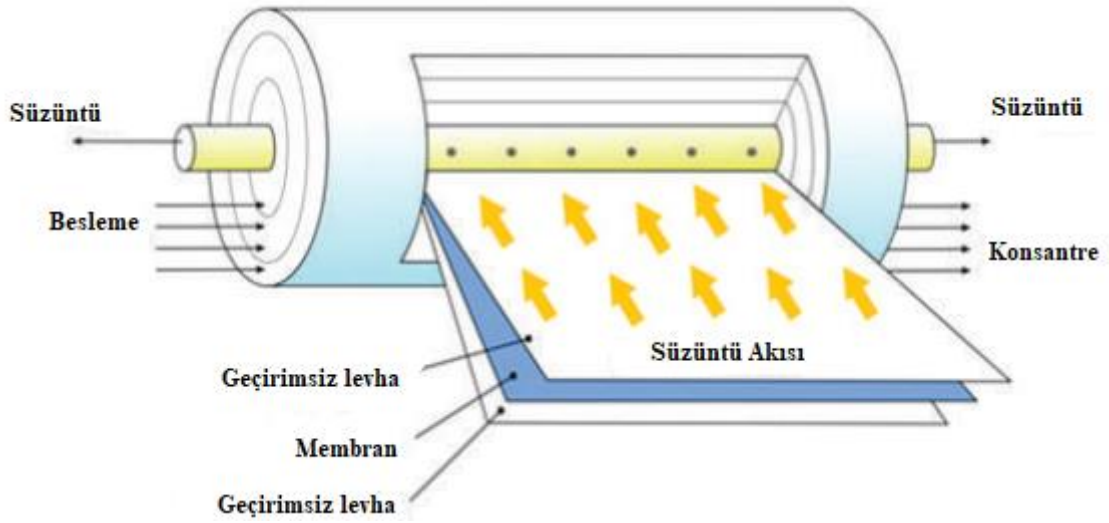
Günümüzde levha-çerçeve modülleri sadece elektrodializ ve pervaporasyon sistemlerinde ve yüksek oranda kirlenme beslemeli ters osmoz ve ultrafiltrasyon uygulamalarında ise sınırlı sayıda kullanılmaktadır. Ters ozmos ünitelerinde kullanılan bu modül şeklinin bir örneği Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. RO proseslerinde kullanılan bir levha-çerçeve modül örneği (Günther *et al.* 1996)

2.3.3. Spiral sargılı membran modülü

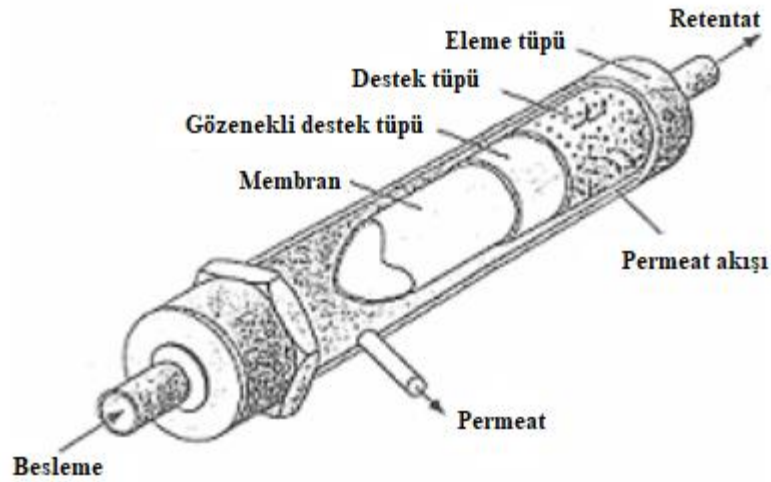
İlk olarak ters osmoz uygulamaları için geliştirilen spiral sargılı membran modülü, şimdilerde ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, gaz ayırımı gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Koyuncu 2018). Başlıca uygulaması RO (ters osmoz) olan spiral sargılı modülleri 4 ile 6 spiral şekilde sarılmış membran modülleridir. Normal olarak tek bir basınçlı kabın içinde seri olarak bağlanır. Membran yüzeyi boyunca geçen besleme çözeltisinin bir kısmı membran levhaları arasından süzülür. Bir toplama tüpü aracılığıyla çıkar ve merkeze doğru hareket eder. Spiral sargılı modüllerin her biri 1-2 m² bir alana sahip merkezi toplama borusu etrafına sarılı çok sayıda membran tabakadan oluşur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Spiral sargılı membran modülü

2.3.4. Tübüler (borusal) membran modülü

Boru şeklindeki modüllerdir. Diğer membran cihazlarına oranla oldukça büyüktür ve membran sayısı 1 ile 100 arasında değişebilen gözenekli, sert destek tüplerinin içine boylu boyunca tutturulmuştur. Genellikle ultrafiltrasyon uygulamaları için kullanılır. İyi akışkan hidrodinamiğinden dolayı membran kirlenmesine yatkındırlar. Bundan dolayı da yüksek maliyete sahiptirler.

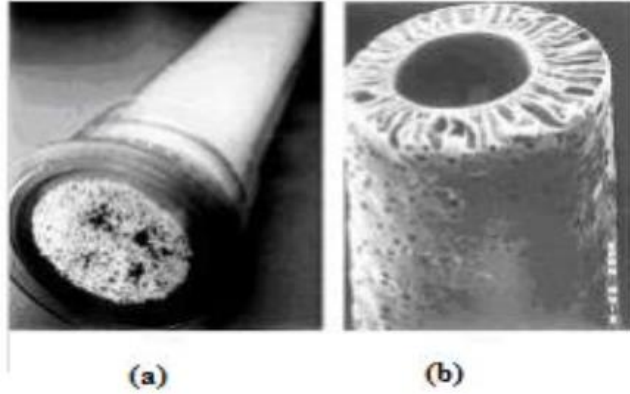


Şekil 2.12. Tübüler membran modülü (Salt ve Dinçer 2006)

Potansiyel kirlilikleri gidermek için beslemenin ön muameleye tabi tutulmadığı veya modülün buharla sterilize edilmesinin zor olduğu durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu modüller kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir. Ancak hollow fiber ve spiral sargılı modüllere kıyasla, basınç kayıpları yüksek ve verimlilikleri düşüktür (Salt ve Dinçer 2006; Uragami 2017).

2.3.5. Kapiler membran modülü

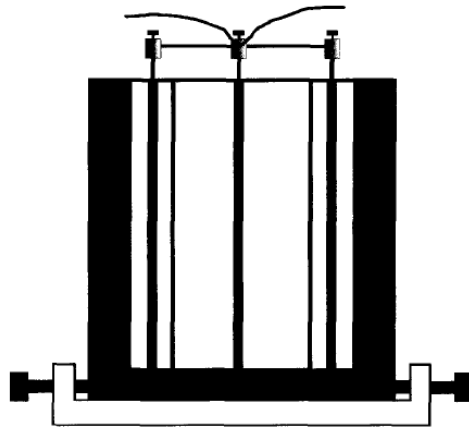
İçi boş lif modüllere benzer yapıda olan kapiler membran modüllerinin lif çapları 500-3000 μm aralığındadır. Besleme liflerin içinden yapılmaktadır. UF ve PV uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır. Şekil 2.13’de kapiler membran modülü gösterilmektedir.



Şekil 2.13. (a) Tipik bir içi boş lif modülü, (b) Tek bir lifin kesit görünümü (Salt ve Dinçer 2006)

2.4. Elektrodializ

Elektrodializ (ED), dünya çapında faaliyet gösteren çok sayıda sistem ile kanıtlanmış bir teknolojidir. Elektrodializ, seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca elektriksel alan etkisi altında iyonların aktarıldığı elektrokimyasal ayırma sürecidir. Diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir prosestir. Bu iki sürecin birlikte kullanımı ilk kez şeker çözeltisinin demineralizasyonunda 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından gerçekleştirilmiştir. Karbon ve permanganattan yapılmış elektrotların kullanıldığı ilk elektrodializ cihazı Şekil 2.14'te görülmektedir. Sistemin elektrik akımı doğrudan dinamo ile sağlanmıştır (Shaposhnik and Kesore 1997).



Şekil 2.14. İlk elektrodializ cihazı (Shaposhnik and Kesore 1997)

ED prosesinin en fazla karşılaştırıldığı proses olan ters osmoza ve diğer arıtım yöntemlerine göre bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

Elektrodiyaliz proseslerinin avantajları;

- ED işlemi sistemde faz değişikliğine neden olmadığından, partiküllerin ayrılması için düşük enerji gerektirir,
- Yüklü bileşenler için yüksek seçicilik sağlaması,
- Yüksek ürün geri kazanma oranına sahip olması
- Yüksek giderim verimi sağlanması,
- Bakım onarımına fazla ihtiyaç duymamaları ve bakım maliyetlerinin düşük olması,
- İyonsuz bileşenlerin giderimine yardımcı olmaları,
- Besleme suyu için belirgin bir ön işlem veya kimyasal madde gerektirmemesi,
- Düşük basınçlarda işletilebilir olması,
- Süreç çok sessiz, basit ve sorunsuz olması,
- Ters osmozdan yaklaşık 5 kat daha fazla uzun ömürlü olmasıdır.

Elektrodiyaliz proseslerinin dezavantajları;

- Konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle sistemde çökelme meydana gelmesi,
- Membranlar arasında sızma sorunlarının olması,
- Elektrotlardan anotta yükseltgenme, katotta indirgenme reaksiyonları oluşabilmesinden dolayı elektrotlarda çözünme ve aşınmaya yol açması,
- pH'a bağlı olarak klor veya oksijen üretimine yol açabilmesidir (Scott 1995).

Bir tuz çözeltisinin tuzunun giderilmesinde elektrodiyaliz, ters ozmos, iyon değişimi ve damıtma kullanılabilir. Bu süreçler için teorik olarak gereken minimum enerji aynıdır, fakat tersinmez enerji dağıtımı farklıdır (Strathmann 1994).

Ters ozmozda hidrostatik basınç farkının yürütücü kuvveti altında membrandan su geçerken, elektrodiyaliz işleminde elektriksel potansiyel farkının etkisiyle membrandan

tuzun geçmesi bu iki proses arasındaki temel farklılıktır. Ters ozmozda su moleküllerinin membran matrisinden geçerken meydana gelen sürtünme kaybı tersinmez enerji kaybına neden olurken, elektrodializde bu enerji kaybına membran içinde seyreltik bölmeden derişik bölgeye geçen her bir iyonun sürtünmesi neden olur. Elektrodializde tersinmez enerji kaybı iki bölme arasındaki derişim farkına bağlıdır. Bu nedenle elektrodializ işleminde düşük tuz derişimine sahip besleme çözeltileri için enerji gereksinimi ters ozmoza göre daha azdır. Şekil 2.15’de görüldüğü gibi yüksek tuz derişimlerinde bu durum tersine döner (Strathmann 1994).



Şekil 2.15. Besleme çözeltileri tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodializ ve ters ozmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterimi (Strathmann 1994)

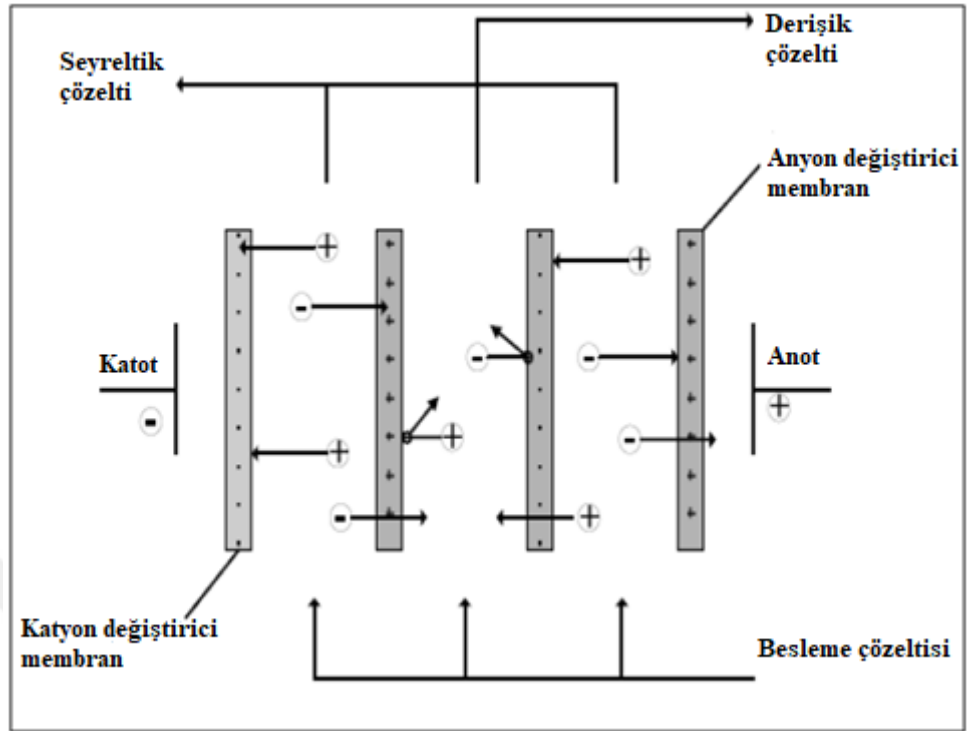
Enerji tüketimi açısından bakıldığında elektrodializde enerjinin pahalı biçimi olan elektrik kullanılırken damıtmadan daha ucuz olan ısı kullanılır. İyon derişiminde reçinelerin rejenerasyonu için kullanılan kimyasallar önemli bir maliyet getirirken enerji gereksinimleri çok azdır. Ayrıca toplam maliyete göre bu süreçler karşılaştırıldığında, çok düşük tuz derişimlerinde en ekonomik süreç iyon derişimidir (Strathmann 1994).

2.4.1. Elektrodializ sürecinin prensipleri

Elektrodializ, bir elektrolit çözeltisindeki iyonik bileşenlerin iyon değiştirici membranların yardımıyla elektrik alanının yürütücü kuvvet olarak kullanılmasıyla uzaklaştırıldığı bir süreçtir (Kroll 1997).

Katot, ED'nin doğru akım (DC) kaynağının negatif ucu iken, pozitif uç anot olarak adlandırılır. İyon değişim membranlarında kullanılan yürütücü kuvvetler hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkıdır (Baker *et al.* 2001). Elektrodializ işleminin prensibi Şekil 2.16'da verilmiştir.

Bu işlemde, elektriksel yüklü membranlar bir sulu çözeltiden iyonları uzaklaştırmak için kullanılır. Bir dizi katyon ve anyon değiştirici membran, bir katot ve bir anot arasına yerleştirilir. Bir iyonik besleme çözeltisi (örneğin NaCl çözeltisi), hücre çiftlerine pompalandığında, doğru akım uygulanmadığı sürece hiçbir değişim olmayacaktır. Oysa doğru akım uygulandığında, pozitif yüklü sodyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise anot'a doğru göç eder. Klorür iyonları negatif yüklü membranı geçemezken katyonlar da pozitif yüklü membranı geçemez. Sonuç olarak elektrodializ hücresinde seyreltik ve konsantre çözeltiler oluşur. Negatif elektrotta (katot) hidrojen (H_2) ve hidroksil iyonları (OH^-) üretilirken, pozitif elektrotta (anot) klor (Cl_2), oksijen (O_2) ve hidrojen iyonları (H^+) üretilir (Mulder 1996).



Şekil 2.16. Elektrodializinin prensibi (Mulder 1996)

Anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar:



2.4.2. Süreç parametreleri

Membrandan taşınan iyonların miktarı elektrik akımı I (A) veya akım yoğunluğu e (A/cm^2) ile doğru orantılıdır. Bir dizi iyonun taşınması için gerekli elektrik akımı;

$$I = zFq\Delta ci\zeta \quad (2.4)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Burada,

z: değerlik,

F: Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 coulomb/ q veya amper – saniye/ q),

q: akış hızı (litre/saniye),

Δc_i : besleme ve sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/litre),

ξ : akım kullanımıdır.

İyonların taşınımı için etkin kullanılan toplam akım miktarı hakkında bilgi sağlayan akım verimliliği, yığın içersindeki hücre çiftinin sayısı ile ilişkilidir. Teorik olarak, 1 Faraday (96500 coulomb veya bir saatte uygulanan akımın 26,8 amperi), katyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (sodyumun 23 gramına eşit olan) katota ve anyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (klorun 35,5 gramına eşit olan) anoda taşır. Elektrik akımı, Ohm kanununa göre elektriksel potansiyeli ile ilişkilidir.

$$E = I^2.R \quad (2.5)$$

R: membran yığınının toplam direnci

N: yığındaki hücre çifti sayısı

R_{cp} : hücre çiftinin direnci

$$R = R_{cp}.N$$

Bir hücre çiftinin direnci, serideki dört direncin toplamına eşittir.

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (2.6)$$

Burada;

R_{cp} = birim alanda bir hücre çiftinin direnci

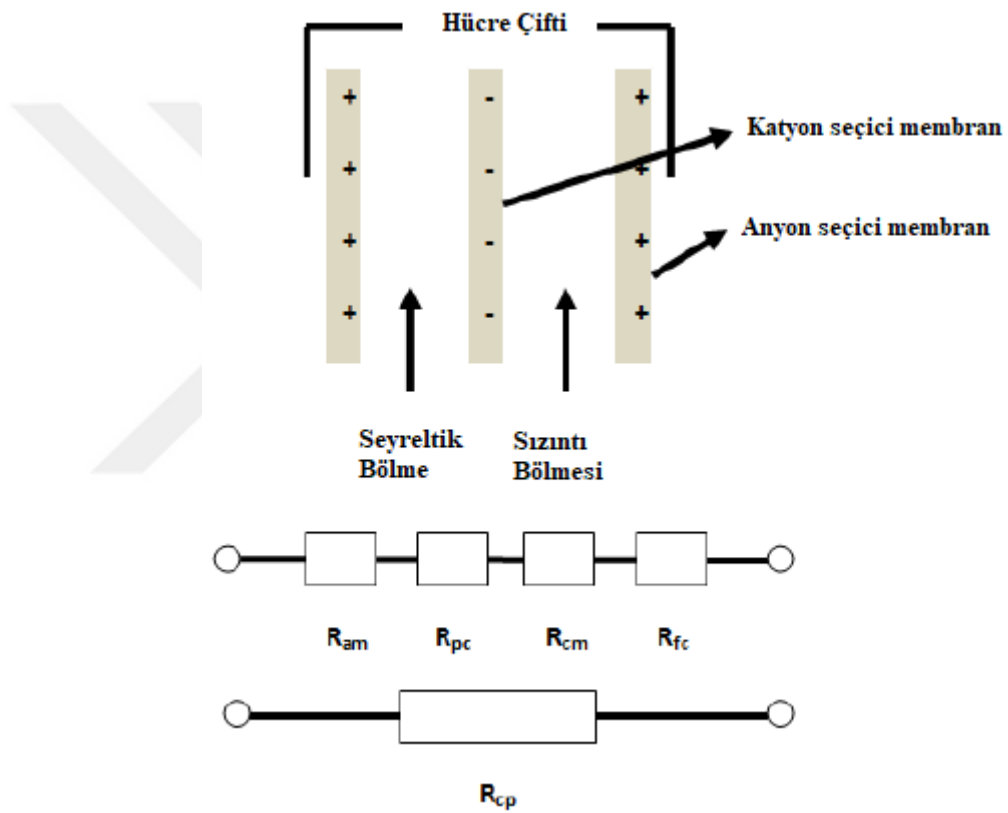
R_{am} = anyon değiştirici membranının direnci

R_{pc} = sızıntı bölümünün direnci

R_{cm} = katyon değiştirici membranının direnci

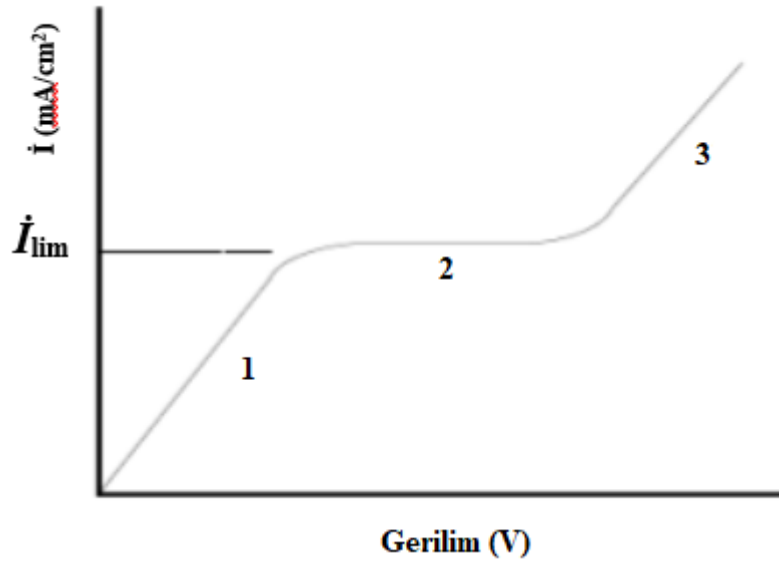
R_{fc} = besleme bölümünün direnci

Bu dirençlerin şematik gösterimi şekil 2.17’de gösterilmeştir..



şekil 2.17. Hücre çiftine uygulanan dirençler (Mulder 1996)

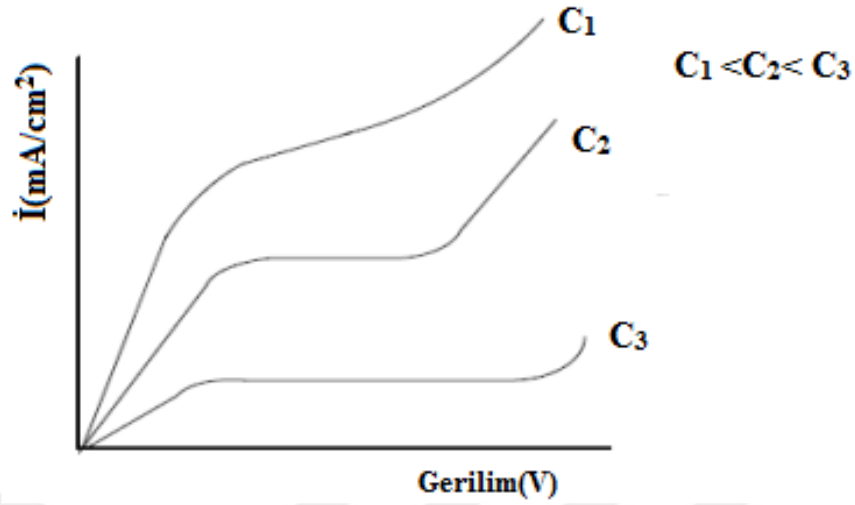
Akım yoğunluğu uygulanan voltaj ve membran yığınının toplam direnci ile belirlenir. Akım yoğunluğunun artması, taşınan iyonların sayısında bir artışa yol açar. Bununla birlikte, akım yoğunluğu sonsuz bir miktarda artırılmaz. şekil 2.18 bir akım-voltaj karakteristiğini göstermektedir.



Şekil 2.18. İyon değiştirici membranın akım–voltaj karakteristiği (Mulder 1996)

Akım-gerilim karakteristiğinde mevcut üç bölge elde edilebilir. Birinci bölge, elektrik akımının veya akım yoğunluğunun Ohm kanununa göre elektrik potansiyel farkı ile ilişkili olduğu Ohmik bölgedir, ikinci bölge sınırlayıcı akım yoğunluğu bölgesidir, üçüncü bölge ise aşırı akımın olduğu bölgedir.

Mevcut iyonları transfer etmek için gerekli akım olan sınırlayıcı akım yoğunluğu genellikle mA/cm^2 cinsinden ifade edilir. Gerilim arttığında, yük taşınımını arttırmak için artık hiçbir iyon mevcut değildir. Gerilim daha da arttırıldığında, yük taşınımını gerçekleştirecek hiçbir uygun iyon kalmayacaktır. Üçüncü bölge aşırı akımın olduğu bölgedir ve iyonları üretmek için su yayılımı meydana gelir. Farklı iyonik konsantrasyonlar için akım-voltaj karakteristiği, Şekil 2.19’da şematik olarak gösterilmiştir. İyonik konsantrasyon arttığında, sınırlayıcı akım yoğunluğu da artar, fakat plato değeri azalır (Mulder 1996).



Şekil 2.19. Farklı iyon derişimlerinin akım–gerilim karakteristikleri (Mulder 1996)

2.4.3. Elektrodializ uygulamaları

Elektrodializ su giderimi, tuz üretimi, gıda, süt, kâğıt gibi birçok endüstride bilinen pek çok uygulamaya sahiptir.

Bu uygulamalar aşağıda özetlenmiştir. (Scott 1995).

- Tuzlu ve acı sulardan içme suyu eldesinde,
- Meyve sularının sertliğinin giderilmesinde,
- pH kontrolünde,
- Tuzlu su atıklarından bipolar membranlar ile asit ve bazların üretiminde,
- Klor alkali üretim tesislerinde kostik soda üretiminde,
- Atıklardan yararlı ürünlerin ve suyun geri kazanımında,
- Yakıt hücrelerinde

2.5. Bipolar Membranlar

Bir çeşit iyon değişim membranı olan bipolar membran, ilk olarak 1950’li yıllarda geliştirilmiş (Koter 2000) olmasına rağmen endüstriyel ölçekli işlemler ilk defa

1980’lerde piyasaya çıkarılmış ve geride bıraktığımız yirmi senede giderek daha da fazla dikkat çekmiştir (Baker 2004).

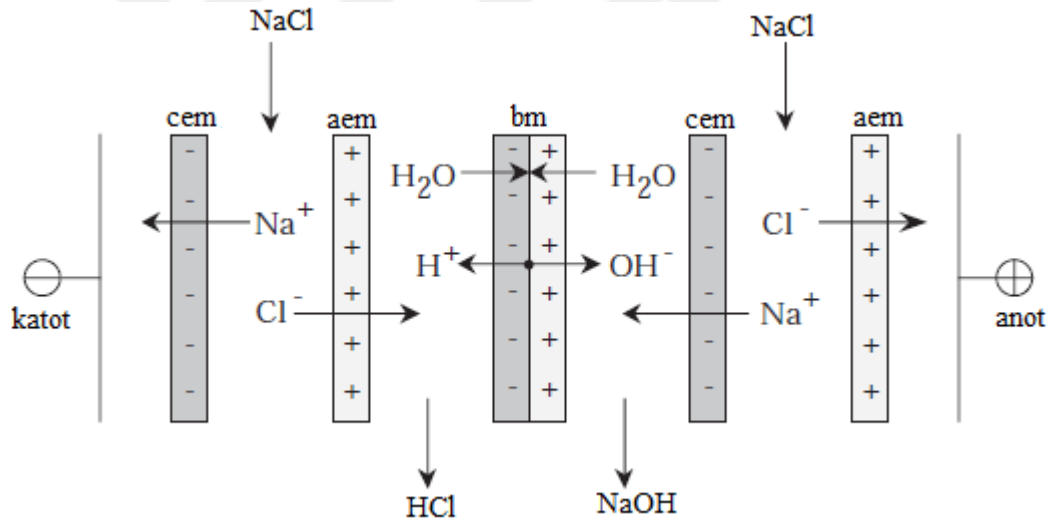
Sudan H^+ ve OH^- iyonları ayırmak için elektroliz yöntemi kullanır. Elektrolizde elektrotlarda O_2 ve H_2 gazları çıktığı için çok fazla enerji harcanır. Bunun aksine özel olarak imal edilecek bipolar membranlar ile iyon değiştirici membranlar bir elektrik alanın etkisi altında O_2 ve H_2 üretmeksizin sudan direkt olarak OH^- ve H^+ iyonları üretme yeteneğine sahiptirler. Katmanlı yapıya sahip olan bipolar membranların (BM) içeriklerinde en az bir adet iyon değiştirici yapı katmanı bulunur. Bu katman bir tane kation seçici membrandan (negatif sabit yüklü) ve bir tane de anyon seçici membrandan (pozitif sabit yüklü) oluşmaktadır (Tongwen 2002). Elektriksel alan etkisiyle yeterli elektrolit çözeltisi sayesinde membran suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayırabilir (Amokrane *et al.* 1997). Su anyon ve kation değiştirici tabakalardan H^+ ve OH^- iyonlarının ayrıştığı, birleştirici tabakaya kadar yayılır. OH^- iyonları pozitif elektroda karşı anyon değiştirici tabakaya hareket ederken, H^+ iyonları daha sonra negatif elektroda karşı kation değiştirici boyunca hareket eder.

Özellikle elektrodializ proseslerde bipolar membranlar konsantre tuz çözeltisinden asit ve baz üretimini gerçekleştirmektedirler. Bipolar membranlar ile su ayrıştıran elektrodializ sistemlerde konvansiyonel elektrodializ prosesleri gibi iki elektrot arasına yüzlerce hücre biriminin yığılması nedeniyle az enerji ile çok verimli bir şekilde tuz konsantrasyonundan asit-baz üretilebilir (Xu 2005). Ancak bipolar membran yapısının çok yüksek akım yoğunluklarında kararsızlık gibi bazı sorunları halen mevcuttur (Strathmann and Koops 2000).

Bipolar membranlar ile ikincil bir tuz kirliliği olmaksızın tuzdan asit ve baz üretimi mümkün olduğu için ekonomik ve çevresel yarar sağlayan bir teknolojidir. Sağlamış olduğu yararlar sebebiyle bipolar membran elektrodializ sistemler (EDBM) kimya, gıda, biyokimya endüstrisi ve çevre koruma gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bipolar membran teknolojisinin endüstriye katkısının tam olarak bilinmemesi, membran maliyetlerinin yüksek olması, bu konu üzerine literatürde yeterli çalışma bulunmaması ve

işletme deneyiminin az olması bipolar membranların gelişimini kısıtlayıcı etmenlerdir (Huang and Xu 2006). Bir anyon değiştirici membran, bir katyon değiştirici membran ve bir bipolar membrandan oluşan hücre Şekil 2.20’de gösterilmiştir.

EDBM prosesler; asit (Alvarez *et al.* 1997) ve organik asit üretimi (Wang *et al.* 2010), asit geri kazanımı (Molnar *et al.* 2010), suyun iyonlarına ayrıştırılması (Mafe *et al.* 1998), gıdaların ekstrakte edilerek desalinasyonu (Shi *et al.* 2010), nutrientlerin ve organik bileşenlerin tuz bileşiklerinden ayrılması (Zhanga *et al.* 2009), deniz suyu arıtımı (Sadrzadeh and Mohammadi 2009), içecek endüstrisinde atık suların arıtımı ve konsantre eldesi (Lameloise *et al.* 2009), mikrobiyal yakıt hücrelerinden demir iyonları giderimi (Heijne *et al.* 2006) gibi birçok alanda kullanımı mevcut bir teknolojidir.



Şekil 2.20. Bipolar membranla asit ve baz üretimi (Kroll 1997)

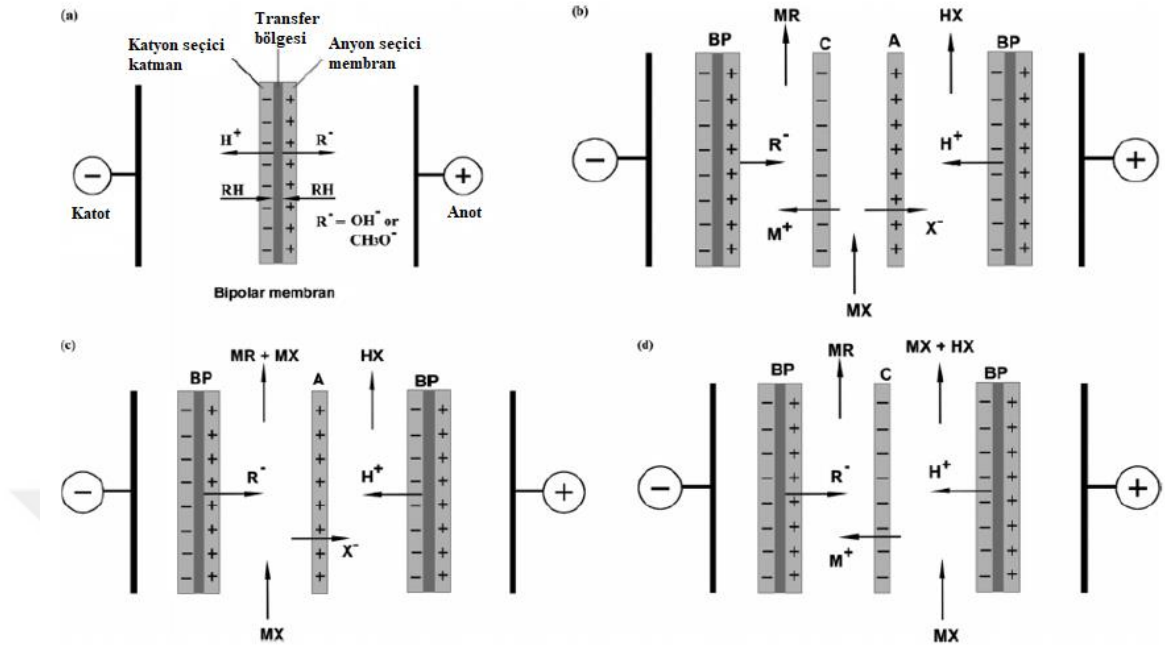
2.5.1. Bipolar membranlı elektroliz

Klasik elektroliz metodu, elektrokimyasal bir oksidasyon ve redüksiyon meydana gelmemesinden dolayı arzu edilmeyen ürünlerin oluşmaması ve düşük çalışma maliyeti gibi üstünlüklere sahiptir. Klasik elektroliz metodunda bir hücre içerisinde suyun ayrışması sadece anot ve katotta gerçekleşirken, bipolar membranlı elektroliz metodunda

elektrot seti içine çok sayıda bipolar membran yerleştirilebilir. Su sistemde birçok yerde parçalanacağından dolayı sistemin verimine ve ekonomik katkısı normal elektrodializ metoduna göre artar.

Aynı zamanda bipolar membran içinde suyun ayrışması normal şartlardaki ayrışmadan daha hızlı meydana gelmektedir (Frilette 1956). Bu ayrışmanın daha hızlı olması farklı mekanizmalarla açıklanmaya çalışılmış ve halen üzerinde tartışılmakta olan bir konudur. Bu mekanizmalardan bir tanesi, bipolar membranın ara yüzeyinde elektrik taşıyıcı yüklerin azlığından dolayı nisbeten yüksek bir direnç vardır ve uygulanan elektrik, bir elektrik alanı oluşturur ve suyun ayrışması bu elektrik alanının etkisi altında iyileştirilmiş bir şekilde meydana gelir. Diğer mekanizma ise proton transfer reaksiyonlarıdır (Simons and Khanarian 1978).

Şekil 2.21’de elektriksel akım etkisiyle meydana gelen bipolar membran reaksiyonları anlatılmaktadır. Şekil 2.21 (a)’da elektrodializ hücresi içinde zıt yüklü iki elektrot arasında solvent olarak kullanılan su (H_2O) veya metanol (CH_3OH) sırasıyla H^+ ve OH^- veya H^+ ve CH_3O^- gibi anyon ve katyonlarına ayrılmaktadır. Şekil 2.21 (b)’de bipolar membranlar arasına yerleştirilen anyon ve katyon seçici membranlar sayesinde katyonlar, OH^- veya CH_3O^- anyonları ile, anyonlar da H^+ katyonu ile birleşerek asit ve baz üretimi eş zamanlı sağlanmaktadır. Şekil 2.21 (c)’de bipolar membranlar arasında yalnızca anyon seçici membran kullanılarak asit oluşumu gözlemlenmektedir. Şekil 2.21 (d)’de ise elektrodializ hücresinde bipolar membran ve katyon seçici membran ile baz üretimi gerçekleşmektedir.



Şekil 2.21. Bipolar membran ve EDBM mekanizmaları (Huang and Xu 2006)

BP, bipolar membran; A, anyon seçici membran; C, katyon seçici membran; M^+ , katyon; X^- , anyon; H^+ , hidrojen iyonu; R, OH^- veya CH_3O^- . (a) bipolar membran ve fonksiyonları; (b) asit ve baz üretimi; (c) asit üretimi; (d) baz üretimi

EDBM (bipolar membranlı elektrodializ) sistemi çeşitli çözeltilerin asidifikasyonu ve bazifikasyonu için hem proton hem de hidroksil iyonların ayrışmasını sağlayan bir elektrokimyasal prosestir (Shee, Arul *et al.* 2007). EDBM ile klasik ED sistemi karşılaştırıldığında klasik sistemde ortaya seyreltik ve konsantre dışında bir ürün çıkmazken, EDBM sistemlerinde asit ve baz üretimi gerçekleşmektedir (Amokrane *et al.* 1997).

Bipolar membranlar ile elektrodializ (EDBM), bir tür solvent ve tuz ayrılımlarının entegrasyonu teknolojisidir. İkinci tuz kirliliği olmadan tuz dönüşümünü gerçekleştirebilir veya tuz girişi olmadan H^+ ve OH^- iyonlarını sağlayabilir. Böylece doğal olarak, ekonomiktir ve çevresel faydalara sahiptir. Ayrıca teknolojik uyumluluk, iyon değişimi, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi diğer teknolojiler ile birleştiği zaman yeni fonksiyonlara sahip olur. Bu özelliklere bakıldığında bipolar membranlar EDBM kimyada, gıda işlemede, biyokimyasal sanayide ve çevre korumada pek çok ilginç uygulama alanı bulmuştur. Ancak, gelişimi, endüstriyel ekoloji, yüksek membran

maliyeti, yetersiz araştırma yatırımları, ve eksik çalışma deneyimi, katkısının tanınmasının eksikliği gibi faktörler yüzünden kısıtlanmıştır. Bipolar membranların gelişimini sürdürmek için akademik, endüstriyel ve hükümet bazında bir sinerji oluşturularak desteklenmesi gereklidir (Huang and Xu 2006).

2.6. Literatür Özeti

Bu araştırma ile ilgili olarak yapılan literatür taraması sonucunda elde edilen araştırmalar aşağıda özet olarak verilmiştir.

Alcalaz *et al.* (2001) yaptıkları çalışmada tuz çözeltisinin konsantrasyonunun bipolar membranların elektriksel özellikleri üzerinde etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar esnasında bipolar membranlar konusunda daha önceki analizleri ve yaklaşımları kıyaslayıp geçerliliklerini incelemişlerdir. Öncelikle düşük akım yoğunluğunda bipolar membranların I-V eğrilerini hazırlayıp, özellikle ölçüm kararlılığı ve veri tekrarlanabilirliklerini incelemişlerdir. Ayrıca sıcaklığın etkisi, tuz çözeltisi konsantrasyonu ve akış hızını da tartışmışlardır. Bu karşılaştırmaların ve deneylerin sonuçları tuz iyonlarının konsantrasyonunun bipolar membranların elektriksel özellikleri ve hatta suyu iyonlarına ayırma özellikleri üzerinde çok önemli bir rolü olduğunu ortaya koymuştur.

Bunani *et al.* (2017) bipolar membran elektrodializ (BMED) kullanılarak lityum tetraboratın çözülmesiyle hazırlanan sulu çözeltiden lityum ve borun eş zamanlı olarak ayrılması ve geri kazanımını, çözeltiye uygulanan potansiyeli, başlangıç konsantrasyonunu ve çözeltideki mevcut iyonların etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, lityum ve borun kütle transfer oranlarının, maksimum gerilim sınırına kadar uygulanan gerilim ile arttığını ortaya koymuştur. Lityum ve borun başlangıç konsantrasyonları ile aktarım hızları arasındaki doğrusal bir korelasyon, Fick'in birinci difüzyon yasası ile açıklanabilen kütle transfer mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için yararlı olmuştur. Lityum ve borun zardaki geçirgenliği, uygulanan voltajdan ve aynı zamanda lityum ve borun başlangıç konsantrasyonlarından biraz daha az etkilenmiştir.

Mevcut sodyum veya klorür iyonlarının BMED performansı üzerindeki etkisi gözlemlenmemiştir. Lityum ve borun ayrılma verimleri $>90\%$ ’lık bir performansa sahip olup oldukça yüksektir. Uygulanan voltajda bir artışla birlikte, lityum ve borun mevcut verimi kademeli olarak azalırken, uygulanan voltajdaki artışla spesifik güç tüketimi artmıştır.

Erkmen vd (2015) yaptıkları çalışmada hidroflorik asit ve sodyum hidroksit üretimi için alternatif yeni ve çevre dostu ve kolay uygulanabilir bir yöntem sunmayı amaçlamışlardır. Sodyum florürden hidroflorik asit ve sodyum hidroksit üretimi bipolar membran elektrodializ ile gerçekleştirilmiştir. Proses fizibilitesi bir laboratuvar elektrodializ hücresi kullanılarak test edilmiştir. İşlemin davranışı 0,05, 0,025 M konsantrasyon ve 5, 7,5, 10 V potansiyel için araştırılmıştır. Sonuç olarak, mevcut verim, 10 V ve 0,05 M uygulanan potansiyelde 98.51 değerine kadar elde edilmiş ve saflık sırasıyla hidroflorik asit ve sodyum hidroksit için $99,7\%$ ve $99,1\%$ olarak bulunmuştur. Bu yüksek asit ve baz saflıkları, herhangi bir zararlı atık malzeme veya yan ürün olmaksızın elde edilmiştir. Klor-alkali prosesinde asit dereceli fluorspat (CaF_2) ile sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksitin reaksiyonu ile hem üretim tekniği hem de çevresel etki açısından hidroflorik asit üretimi ile kıyaslandığında, prosesin NaF çözeltisinden HF ve NaOH üretimi için ticari olarak uygulanabilir bir süreç olduğunu belirlemişlerdir.

Fernandez-Gonzalez *et al.* (2016) yaptıkları çalışmada fabrikalarda atık olarak üretilen NaCl çözeltilerinin çevresel etkilerini azaltmak ve tuzlu sularda bulunan kaynakları geri kazanmak için alternatifler arasında bipolar membranlar (EDBM) ile elektrodializi kullanma olasılığını araştırmışlardır. Bipolar membranlar (EDBM) ile elektrodializ tuzlu suları yararlı asitler ve bazlar olarak geri kazanmaya izin verir. İyon değişim zarlarının seçiciliğinin önemli ölçüde iyileştirilmesi ve bu özel uygulama ile bağlantılı elektro-osmoz olayının sınırlandırılması, elde edilen ürünlerde daha yüksek saflığa yol açacak ve geri kazanım sürecinin enerji verimliliğini arttıracak ileri sürülmüştür. Bu çalışma, EDBM teknolojisinin yaygın kullanımını engelleyen teknik, tekno-ekonomik ve ekonomik engellerin derinlemesine tartışılmasıyla sonuçlanmaktadır.

Huang, Xu *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada bipolar membran elektrodializ (BMED) kullanarak üç alkanolamini (N, N'-dimetiletanolamin (DMEA) Dietanolamin (DEA) monoetanolamin (MEA)) yenilemeyi amaçlamışlardır. Elektrolit konsantrasyonu, alkanolamin konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi çalışma parametrelerinin rejenerasyon üzerindeki etkileri, iyon boyutları ve iç ulaşım hızları bazında incelemişlerdir. Çalışma sonucunda prosesin maliyeti MEA, DEA ve DMEA için sırasıyla 0,48; 0,32; 0,30 \$/kg olarak hesaplamışlardır. BMED'nin sadece alkanolamin rejenerasyonu için uygun bir proses olduğunu değil aynı zamanda çevre dostu ve ekonomik açıdan cazip bir proses olduğu belirlenmiştir.

Mazrou *et al.* (1997) yaptıkları çalışmada elektro-elektrodializ işlemi ile NaCl'den HCl ve NaOH üretmeyi amaçlamışlardır. Bu prosesin en büyük dezavantajı anyon seçici membrandan proton sızıntısıdır. Çalışmada iki yeni düşük proton sızıntısı membranı: ARA ve ACM yi kullanılmıştır. İyonik difüzyon katsayıları, membran iletkenliği ve emici elektrolit miktarı gibi parametreler göz önüne alınarak çalışmanın sonucunda %99.9'dan daha yüksek saflıkta NaOH ve HCl çözeltileri elde edilmiştir.

Paleologou *et al.* (1997) yaptıkları çalışmada, WSI4010 / 1030 bipolar membranlar ve Nafion417 katyon seçici membranların kullanıldığı iki bölmeli bipolar membran elektrodializ (BME) sistemi kullanarak sodyum sülfattan, sodyum hidroksit ve sülfürik asit üretmeyi amaçlamışlardır. Akım verimliliği, besleme bölmesindeki serbest hidrojen iyonu konsantrasyonunu azaltmak için sülfat gibi divalent anyonların tamponlama etkisi kullanılarak geliştirilmiştir. Deneylerin sonucunda hem asit hem de baz üretimi için %78'lik bir akım verimliliğinde sodyum hidroksit (46 ml/dk'da 1,08 M) ve sodyum sesquisulfat (68 ml/dk'da -0,74 M) elde edilmiştir. Güç gereksinimi, 142,9 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 728 cm²'lik etkili bir membran alanında 1986 kWh/t'luk sodyum hidroksittir. Bu deney koşulları altında, sodyum sülfatın sodyum içeriğinin %25'i sodyum hidroksite dönüştürülmüştür.

Pourcelly (2002)'nin bu çalışması, bipolar membran teknolojisine genel bir bakış niteliğindedir. Farklı konfigürasyonlar ile bipolar membranlı elektrodializ işlemi

(EDBM) karşılaştırılmıştır. Hem bipolar membranların hem de EDM teknolojisinin bazı optimizasyon yolları ileri sürülmüştür. Uygulamaların çoğu organik asitlerin üretimi veya geri kazanımı ile ilgiliyken, ilk tesis 1986 yılında Washington Steel'de (ABD) atık toplama sıvılarından HF / HNO₃'ün geri kazanımı için görevlendirilmiştir. Son birkaç yılda, kimyasal ve agro endüstriyel proseslerde bipolar elektrodializ yığınlarının kimyasal ilavesi olmadan proses akışlarını doğrudan asitleştirmek veya bazlaştırmak için artan bir ilgi söz konusudur. Bu teknolojinin ilgi çekici özelliği, fermantasyon işleminde organik ve amino asitlerin üretimi için çeşitli bitkilerin uygulanmasına katkıda bulunmasıdır.

Tongwen (2002) yaptığı bir çalışmada tuz çözeltisinden asit ve baz üretiminde, konvansiyonel iyon değişim metodunu bipolar membranlı elektrodializ metodu ile karşılaştırmış ve çalışma sonucunda enerji tüketiminin 10-12 mA/cm² akım yoğunluğunda 1 kWh/kg'a düştüğünü göstermiştir.

Tongwen and Weihua (2002) yaptıkları çalışmada polypropylene oxide'den hazırlanan bipolar membranlar kullanarak sodyum sitrattan sitrik asit üretimini elektrodializ ile gerçekleştirmişlerdir. Bu prosesin uygulanabilirliğini, 20 cm² etkin alanına sahip bir elektrodializ hücresi kullanılarak laboratuvarında test etmişlerdir. Bipolar ve katyon değişim membranların yapılandırılmasına dayanarak, çeşitli sodyum sülfat ve sodyum sitrat konsantrasyonlarındaki performansları karşılaştırmışlar ve iyonik ulaşım iyon değişimi açısından değerlendirmişlerdir. Sonuçta enerji tüketimi, akım verimi ve asit konsantrasyonundan yola çıkılarak gerçekleştirilen böyle bir çalışmada sodyum sitrat için optimum konsantrasyon aralığının 0,5–1,0 M ve sodyum sülfat 0,25–1,5 M olduğunu belirlemişlerdir.

Zhanga *et al.* (2009) yaptıkları bir çalışmada çevreye zarar vermeden, suda çözünmeyen bir asit olan sebatik asit üretmek amacıyla, etanolün-su karışımlarında sodyum sebatatı sebatik asite dönüştürmek için iki bölmeli bipolar membran elektrodializ yöntemi kullanmıştır. Çalışma sonuçları BP-C (BP, bipolar membran; C, katyon-membran) yapılandırmanın diğer düzeneklerden daha iyi olduğunu göstermiştir. Bir BP-C

konfigürasyonlu membran yığnında sodyum sebatat %94 akım verimliliği ve 2,2 kWh/kg enerji tüketimi ile tamamen sebatik asite dönüştürülebilmıştır.

Literatür araştırması genel olarak bipolar membranlı elektrodializ sistemi ile bazı anorganik ve organik tuzlardan yüksek saflıkta asit ve baz üretimi, proses performansı üzerine sıcaklık, başlangıç tuz konsantrasyonu, hidrodinamik ve elektriksel potansiyel fark, çözeltideki mevcut iyonların etkisi gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi gibi çalışmaların yapıldığını göstermiştir. Yapılan çalışmalardan, tuz çözeltilerinden yeni bir atık oluşmaksızın yüksek saflıkta asit ve bazların üretilebileceği, proses performansının ya da bu prosesin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğinin proste kullanılan membranların (katyonik, anyonik ve bipolar membran) seçimliliğine, geçirgenliğine ve kimyasal kararlılığına bağlı olduğu, proses performansını etkileyen en önemli faktörlerin sıcaklık, başlangıç tuz konsantrasyonu, hidrodinamik ve elektriksel potansiyel farkı olduğu çıkmaktadır.

Sentetik soda üretiminde (solvay prosesi) NaCl ve NH₄Cl filtre sıvısından NH₃'ı geri kazanmak için distilasyon işlemi uygulanır. Distilasyonla amonyak geri kazanımı yerine, bipolar membranlı elektrodializ prosesi uygulayarak distilasyon atığının ortadan kaldırılabileceğini ve filtre sıvısından NH₃, NaOH ve HCl gibi değerli olan kimyasalların üretilebileceği 115Y342 numaralı proje kapsamında araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise NaCl ve NH₄Cl tuz karışımının bipolar membranlı elektrodializinde ürün saflığı ve proses performansı üzerine elektrolit tür ve konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler HCl (hidroklorik asit), NaOH (sodyum hidroksit), fenolftalein (phenolphthalein) ve metil oranj (methyl orange) indikatörü MERCK firmasından ve NaCl (sodyum klorür), NH₄Cl (amonyum klorür) Doğa ilaç sanayiinden temin edilmiştir. Bipolar membranlı elektrodializ hücresi, elektrodializde kullanılan membran ve spacerlar ise PCCell firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hücre ve spacer özellikleri Çizelge 3.1- 3.4'te gösterilmiştir.

3.1.2. Kullanılan membranlara ait özellikler

Çizelge 3.1. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell GmbH)

	Mineral asit serisi PC Acid 60-ED 64004 Anyon değişim	Standard Seri PC SK-ED 64004 Kasyon değişim
Genel kullanım	Monovalent asit (HCl/HNO ₃ /HF)	Standart desalination tuzdan arındırma
Membran tipi	Kuvvetli alkalın Amonyum	Kuvvetli asidik sülfonik asit
Aktarım numarası KCl (0.1/0.5 N) ^(a) Asit (0.7/3 N)	>0,95 55	>0,95
Direnç /Ωcm ² Su içeriği ağırlıkça %	~ 2 ~ 7	~ 2,5 ~ 9

Çizelge 3.1. (Devamı)

İyon değişim kapasitesi		
Kuvvetli bazik (meq/g):	ca 1,14	
Zayıf bazik (meq/g):	ca 0,45	n/a
Patlama mukavemeti kg/cm ²	4 – 5	4-5
Kalınlık (µm)	160-200	160-200
Takviye ^(b)	Polyester	Polyester
Sevk edilen iyonik form	Cl ⁻	NH ₄ ⁺

a) Potansiyometrik hesaplandı b) Opsiyonel takviye: Polyamid, polyethere (sadece bazı türlerin kullanımı için)

Çizelge 3.2. Üç odalı sistem PCCELL ED 64 004 özellikleri (PCCell Gmbh)

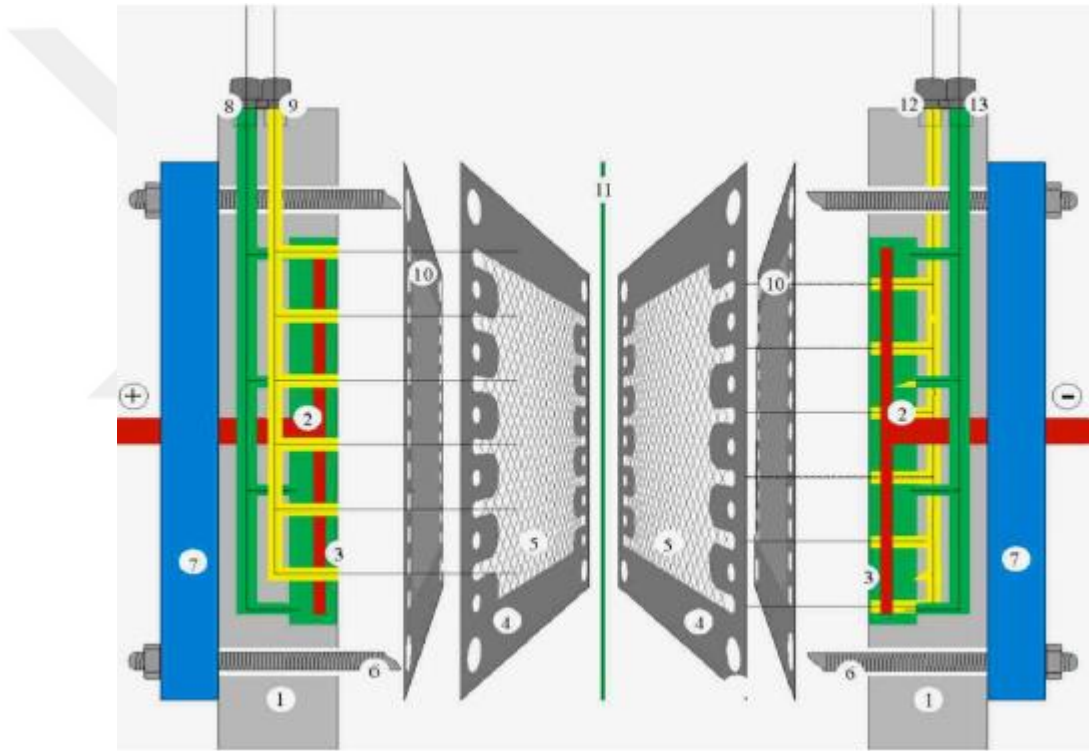
Hücre tipi		ED 64
Hücre karakteristiği		ED/EDBM
Etkili membran alanı	cm ²	64
Membran boyutu	cm	11x11
Hücre kalınlığı	mm	0,5
İşleme boyu	cm	8
Nominal akış / hücre	L/h	8
Birim başına membranlar	max parça	60
Etkili membran alanı / birim	max m ²	0,38
Anot		Pt / Ir kaplı Ti-gergin metal
Katot		Paslanmaz çelik

Çizelge 3.3. Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı(PCCell Gmbh)

Membran boyutu	110mm x 110 mm
Aktif membran alanı	64 cm ²
Membran boşluk	elektrot - membran: 1 mm, hücreleri üzerinde: 0,5 mm
Membranlar sayısı	16 adet (5 katyon değişim, 5 anyon değişim, 6 bipolar)
Akım konnektörleri	4 mm fiş
Proses uzunluğu	80 mm

Çizelge 3.4. Hücre yapımında kullanılan malzemeler (PCCell GmbH)

Hücre çerçevesi	Polipropilen
Tüpler	Polietilen
Elektrotlar	Paslanmaz çelik, Pt / Ir kaplama Ti

3.1.3. Elektrodiyaliz hücresi**Şekil 3.1.** Elektrodiyaliz hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH)

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. Polipropilen uç tabakası | 8. Giriş anot hücre |
| 2. Elektrot | 9. Giriş konsantresi hücre |
| 3. Elektrot odası | 10. Katyon değişim membran |
| 4. Spacer sızdırmazlık PVC | 11. Anyon değişim membran |
| 5. Spacer kumaş | 12. Giriş seyreltik hücre |
| 6. Vidalar | 13. Giriş katot odası |

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi elektrodiyaliz hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin içersine elektrik akımının uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına

iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir.

Membran tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı ilerletmek için ayırıcılar, hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltisinin akış dağılımını kontrol etmek için ise membran tabakaları arasına bazı tip dağıtıcılar yerleştirilmiştir (Kraaijeveld *et al.* 1995).

Elektrodializ sürecinde iki farklı işlem türü vardır. Bu süreçler: kesikli ve sürekli süreçlerdir. Tüm membran proseslerinde olduğu gibi, elektrodializde de uzun süreli kullanımda iyon değişim membranlarının kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından dolayı verim etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamalarında kesikli işlemler tercih edilir. Çünkü kirlenmiş membran ve elektrotların yenileri ile değiştirilmesi kesikli sistemlerde daha kolaydır (Parulekar 1998).

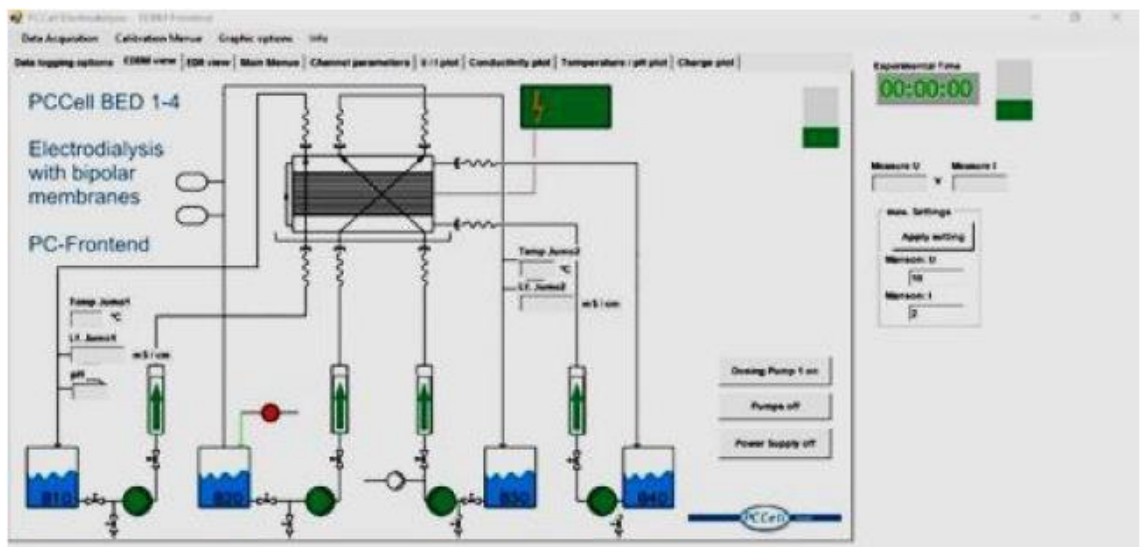
3.1.4. Deney seti

Bipolar membranlı elektrodializ deney seti, pompalama seti ve kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı ve hücreden oluşmaktadır. Deney seti şekil 3.2’de verilmiştir.

- ✓ Pompalama seti ve kontrol seti: 4 adet peristatik pompa, 4 adet ısıtma/soğutma ceketli tank, 4 adet kartuş filtreli akış ölçer, 4 adet basınç ölçer, 2 adet yüksek kapasiteli termostat, bilgisayar, verilerin depolandığı software ve kontrol ünitesi (iki iletkenlik ölçer, iki sıcaklık ölçer ve bir pH metre) den oluşmaktadır.
- ✓ Doğru akım güç kaynağı: Sisteme gerekli enerjiyi sağlayabilmek için kullanılan doğru akım güç kaynağı ve software’in ekran görüntüsü şekil 3.3’de verilmiştir.
- ✓ Hücre; katot, anot, anyon değiştirici (AC), katyon değiştirici (KC), bipolar membran (BPM) ve spacer’lardan oluşmaktadır. Hücre içerisinde 5 AC, 5 KC ve 6 BPM ve 17 spacer kullanılarak 17 kopartman oluşturulmaktadır. Bunlardan 5 tanesi tuz (besleme), 5 tanesi asit, 5 tanesi baz ve 2 tanesi elektrolit içindir.



Şekil 3.2. Deney seti



Şekil 3.3. Software ekran görüntüsü

3.1.5. Analiz için kullanılan cihazlar

Analiz için iki farklı iyon kromatografisi kullanılmıştır. Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Şekil 3.4'de verilen iyon kromatografisi (Thermo Dionex ICS 1100) ile amonyum, sodyum, magnezyum ve kalsiyum analizleri, Çevre mühendisliği bölümünde bulunan Şekil 3.5'de verilen iyon kromatografisi (Thermo Dionex ICS 3000) ile de çözeltilerdeki sülfat ve klor analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.4. Katyon analizi için iyon kromatografisi (Thermo Dionex ICS 1100)



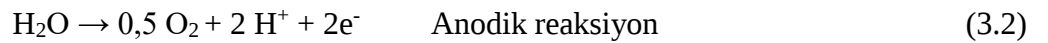
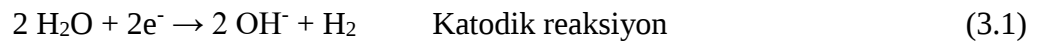
Şekil 3.5. Anyon analizi için iyon kromatografisi (Thermo Dionex ICS 3000)

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrokimyasal yöntem

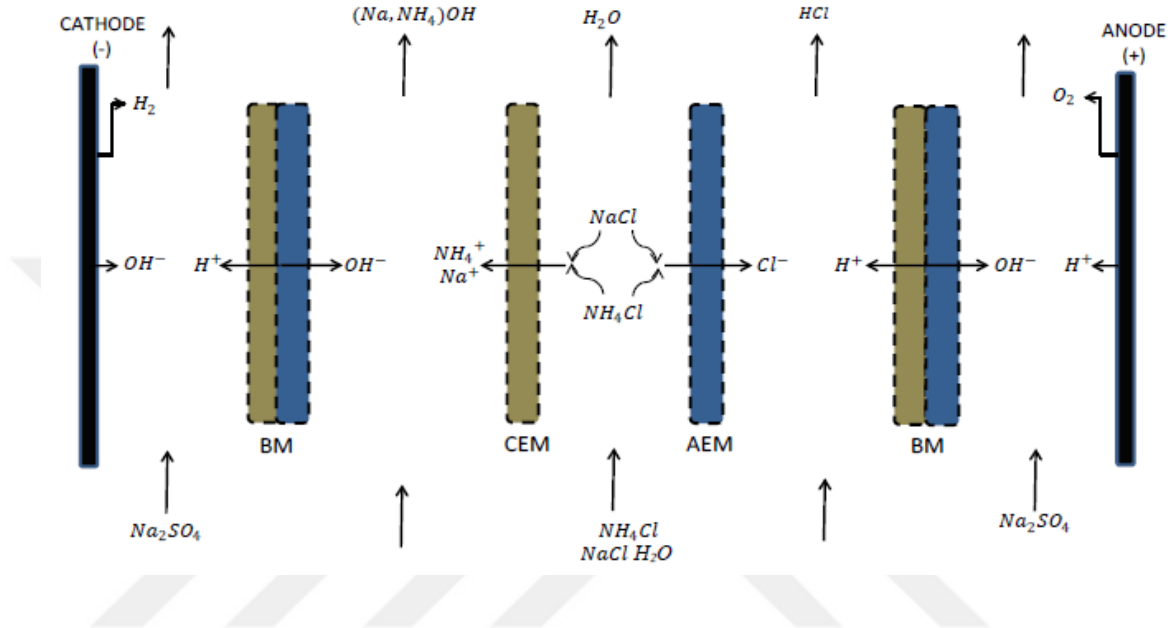
Çalışmada kullanılan yöntem elektrokimyasal bir yöntemdir. Bipolar membranlı bir elektrodializ hücresine (Şekil 3.6) uygulanan elektriksel alan ile meydana gelen olaylar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

✓ Elektrotlarda, aşağıdaki katodik ve anodik reaksiyonlar gerçekleşir:



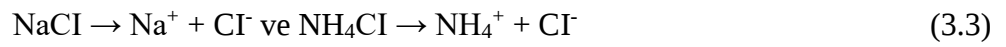
✓ Bipolar membran, bir katyon değiştirici tabaka, bir anyon değiştirici tabaka ve bu iki tabaka arasında yer alan ara yüzeyden oluşmaktadır. BPM içerisine difüzlenen su molekülleri hem uygulanan elektriksel alan ve hem de membranın katalitik etkisiyle,

BPM nın ara yüzeyinde H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışırlar. Oluşan H^+ iyonları BPM'nın katyon değiştirici tabakasından geçerek katot tarafına, OH^- iyonları ise anyon değiştirici tabakasından geçerek anot tarafına doğru taşınırlar.

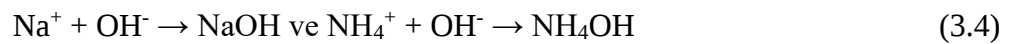


Şekil 3.6. Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi

✓ Katyon ve anyon değiştirici membranlar, elektrik alan etkisi ile iyonları uygun kompartmanlara yönlendirir. Besleme akımındaki tuz, sulu ortamda iyonlaşır.



✓ Besleme kompartmanlarında sodyum ve amonyum iyonları katyon değiştirici membrandan taşınarak BPM'nın anyon değiştirici tarafından gelen OH^- iyonları ile birleşerek baz oluştururlar.



✓ Besleme kompartmanlarında klorür iyonları da anyon değiştirici membranlardan taşınarak BPM'nın katyon değiştirici tarafından gelen H^+ iyonlar ile birleşerek asit oluştururlar:



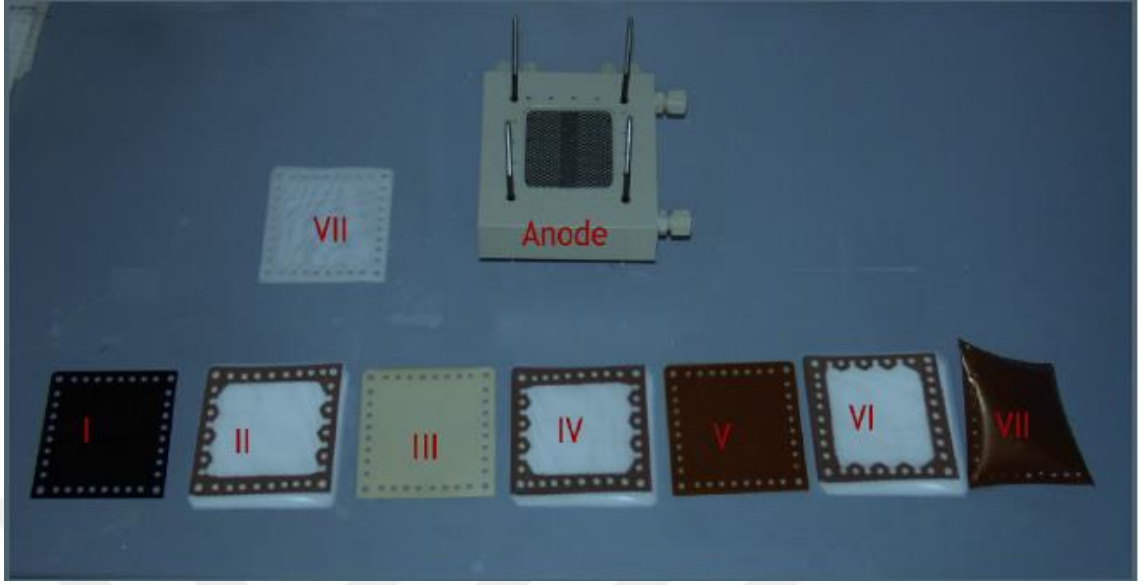
✓ Toplam hücre reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



Böylece yeni bir atık oluşturmada NH_3 geri kazanılmış ve ayrıca katma değeri yüksek asit ve baz üretilmiş olacaktır ve membranı terk eden su sisteme doğrudan geri beslenebilecek kalitede olacaktır. Asit ve bazlar ayrı kompartmanlarda oluşur. Asit kompartmanında HCl elde edilirken baz kompartmanında NaOH ve NH_4OH karışımı ve tuz kompartmanında ise büyük ölçüde iyonlarından arındırılmış seyreltik tuz çözeltisi elde edilir. Baz kompartmanında NaOH ve NH_4OH oluştuğça pH artar; pH=11 de amonyum hidroksit yaklaşık %99 amonyak formundadır.

3.2.2. Elektrodializ deneyleri

Deneyler bipolar membranlı üç bölmeli elektrodializ hücresinde kesikli akış modunda yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Hücre içerisindeki elektrotlar titanyum kaplamadır. Çalışmada her biri 64 cm^2 yüzey alana sahip, $11 \times 11 \text{ cm}$ boyutlarında 5 adet anyon değişim, 5 adet katyon değişim ve 6 adet bipolar olmak üzere toplam 16 adet membran kullanılmıştır. Membranların dizilişı Şekil 3.7'de görölmektedir.



Şekil 3.7. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi

(I anoda doğru katyon değişim end membran, II asit spacer, III anyon değişim membran, IV tuz spacer, V katyon değişim membran, VI baz spacer, VII bipolar membran ve VIII end spacer (PCCell GmbH))

Asit, baz, tuz ve elektrot tankı olmak üzere dört adet çözelti tankı ve bunların her birini hücreye beslemek için dört adet pompa, dört adet basınç ölçer ve dört adet akış ölçer kullanılmıştır. Sisteme gerekli enerjiyi sağlayabilmek için doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Deneylerde değişken olarak; dört farklı elektrolit (H_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaOH$) ve her bir elektrolit için üç farklı konsantrasyon (0,05M, 0,075M, 0,1M) değerlerinde çalışılmıştır. Deneylere, her bir deney için 1'er litre $NH_4Cl/NaCl$ tuz çözeltisi, elektrolit çözeltisi, HCl ve $NaOH$ çözeltisi ile başlanmıştır.

Deney koşulları: Sıcaklık, $25^\circ C$; Akım/Voltaj, 5 A/16 V; Besleme, tuz ve baz akış hızı, $10 L \cdot h^{-1}$; Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M $NaOH$; Başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH_4Cl , 30 g/L $NaCl$; Elektrolit akış hızı, $100 L \cdot h^{-1}$. Tüm elektrolit tür ve konsantrasyonları için aynı koşullarda deneyler yapılmıştır.

Deneyler boyunca tuz (besleme) ve baz iletkenliği, tuz pH'sı, tuz ve baz sıcaklığı, akım ve potansiyel farkı sistem tarafından 2 saniyede bir ölçüm alınarak kaydedilmiştir. Ayrıca her bir deney boyunca asit ve baz tanklarından 15 dakikada bir numuneler alınarak, asit ve baz numunelerinin pH'sı ölçüldü ve kimyasal yöntemlerle asit ve baz analizi yapıldı. Deney bitiminde ise tuz, baz, asit ve elektrolit tanklarından ayrı ayrı numuneler alınarak anyon ve katyon analizleri yapıldı. Ayrıca deneylerin başlangıcında ve sonunda basınç ölçerler vasıtasıyla her bir tankın basınç düşüşü ölçülmüştür.

NaOH analizleri volumetrik titrasyon ile aşağıdaki gibi yapılmıştır

Titrasyonda kullanmak için 0,1 M, 1 L'lik HCl çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu HCl çözeltisinin konsantrasyonunu teyit etmek için primer standart madde kullanıldı (primer standart madde 0,1 N NaOH'dir). Daha sonra baz tankında alınan numuneden 1 ml erlene alınarak metil oranj indikatörü yardımı ile NaOH çözeltilerinin konsantrasyonları HCl ile yapılan titrasyonlarla belirlendi.

HCl analizleri volumetrik titrasyon ile aşağıdaki gibi yapılmıştır

Titrasyonda kullanmak için 0,1 M, 1 L'lik NaOH çözeltisi hazırlanır. Hazırladığımız bu standart çözeltinin konsantrasyonunu teyit etmek için NaOH analizlerinde kullandığımız ayarlı HCl çözeltisi (primer standart madde olarak) kullanıldı. Daha sonra asit tankında alınan numuneden 1 ml erlene alınarak fenolftalein indikatörü yardımı ile HCl çözeltilerinin konsantrasyonları NaOH ile yapılan titrasyonlarla belirlendi.

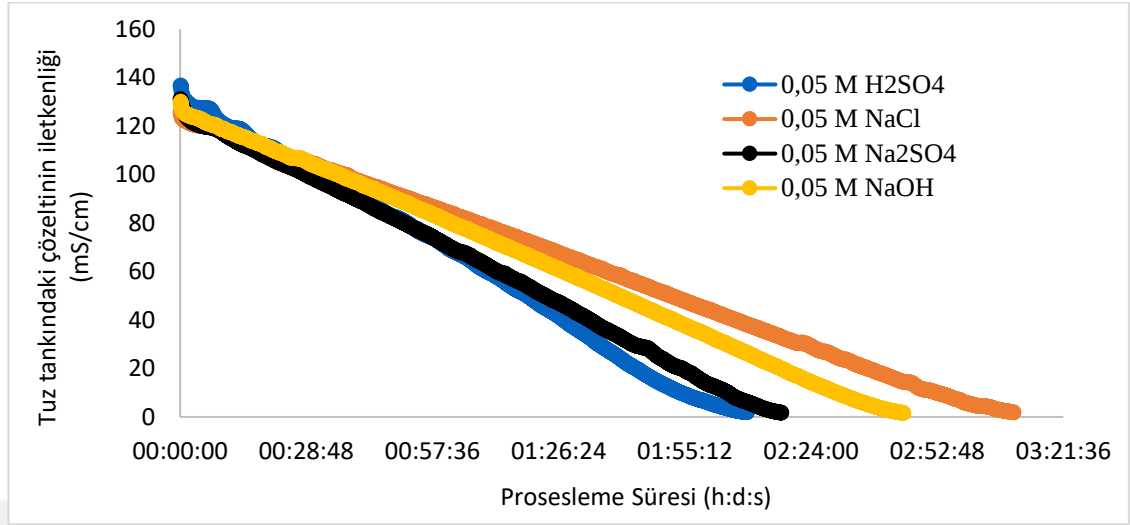
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada NaCl ve NH₄Cl tuz karışımının anyon değişim, kation değişim ve özel bir membran türü olan bipolar membranların kullanıldığı üç bölmeli bir elektrodializ hücresinde elektrodializi ile amonyak, sodyum hidroksit ve hidroklorik asit üretimine ve bu ürünler içerisindeki safsızlıklar üzerine farklı elektrolitlerin etkisi incelenmiştir.

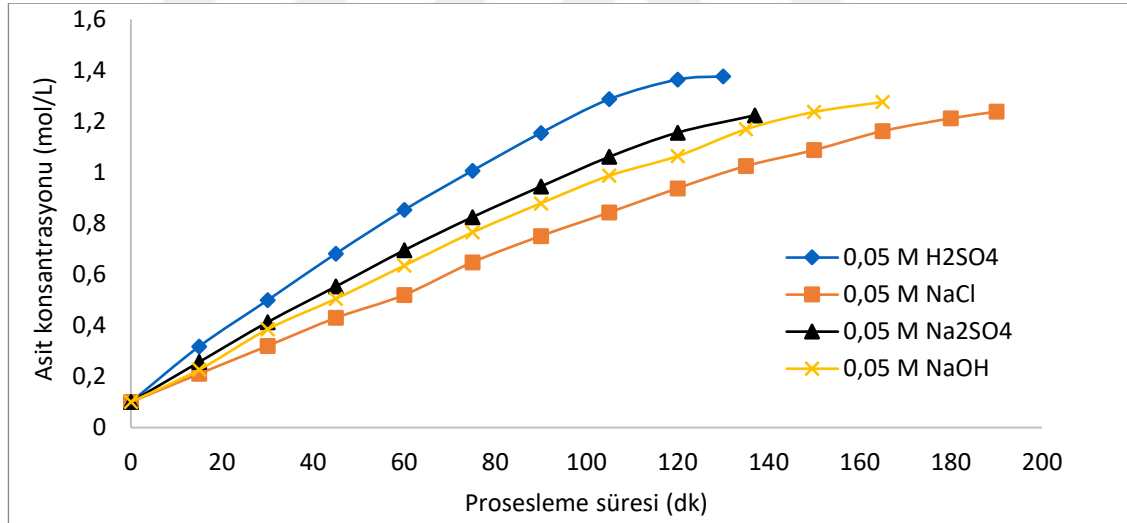
4.1. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Asit ve Baz Oluşumu Üzerine Etkisi

Elektrolit tür ve konsantrasyonlarının asit ve baz oluşumu üzerine etkisini incelemek için dört farklı elektrolit (H₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, NaOH) kullanılmış ve her bir elektrolit çözeltisi için üç farklı elektrolit konsantrasyonunda (0,05M, 0,075M, 0,1M) deneyler yapılmıştır. Prosesleme süresinin belirlenmesinde besleme çözeltisinin iletkenliği temel alınmıştır ve besleme çözeltisinin iletkenliği 1 mS/cm değerine düştüğünde deney sonlandırılmıştır.

Deneylerde elde edilen verilerden besleme çözeltisi iletkenliği, oluşan asit ve baz konsantrasyonlarının zamanla değişimleri Şekil 4.1 - 4.9'da verilmiştir.

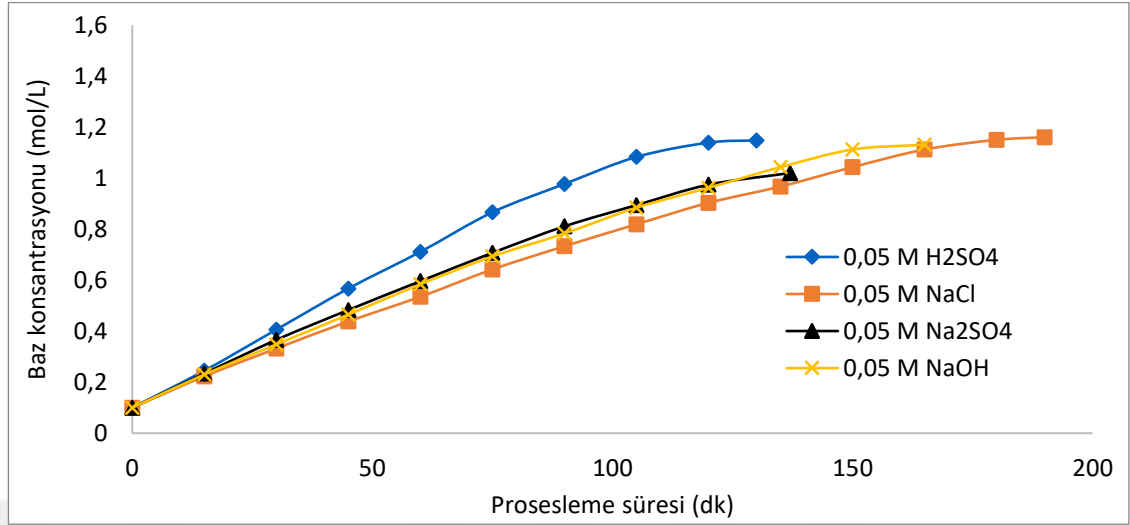


Şekil 4.1. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda besleme iletkenliğinin zamanla değişimi
Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



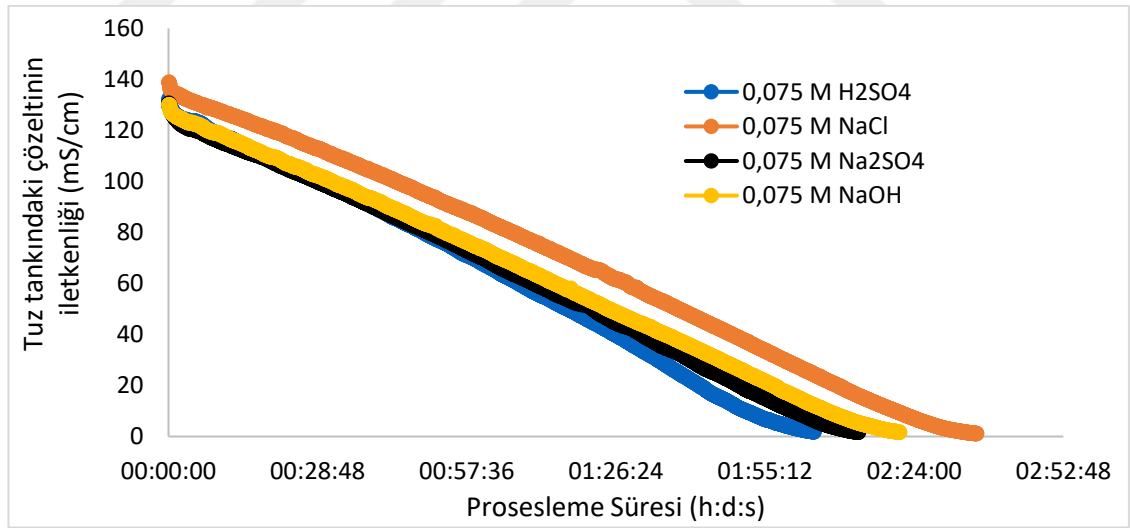
Şekil 4.2. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda oluşan asit konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



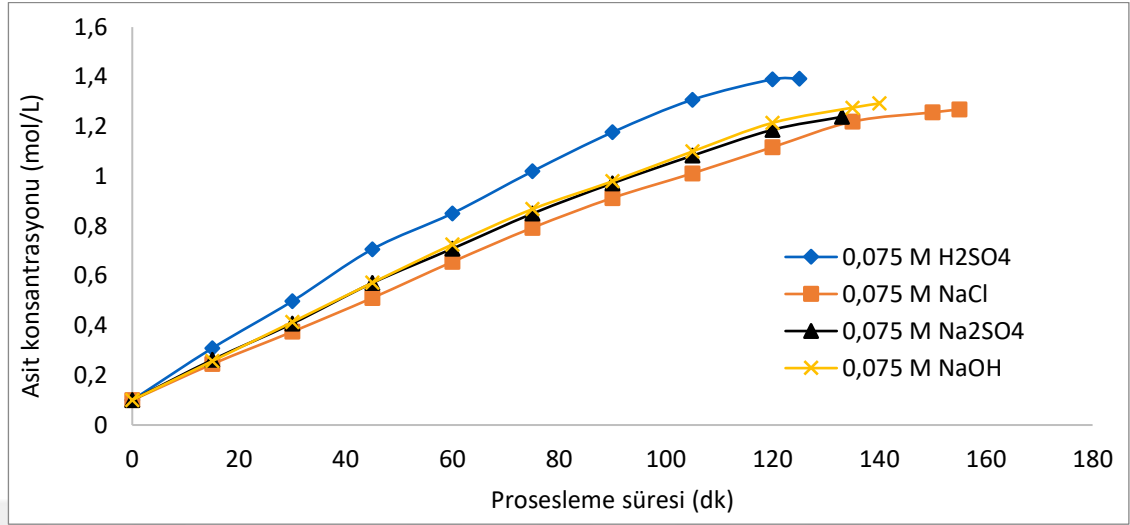
Şekil 4.3. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda oluşan baz konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



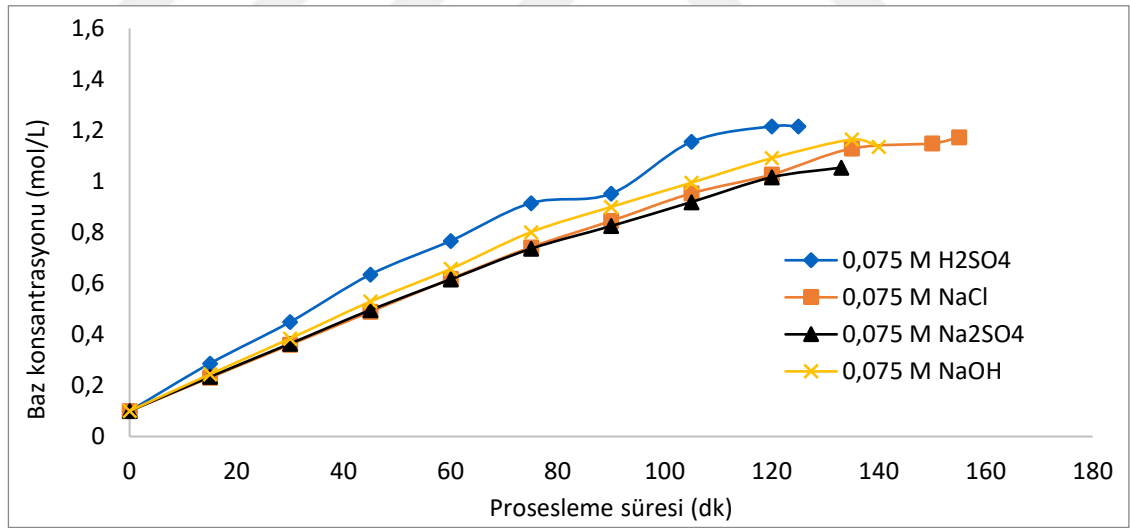
Şekil 4.4. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda besleme iletkenliğinin zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



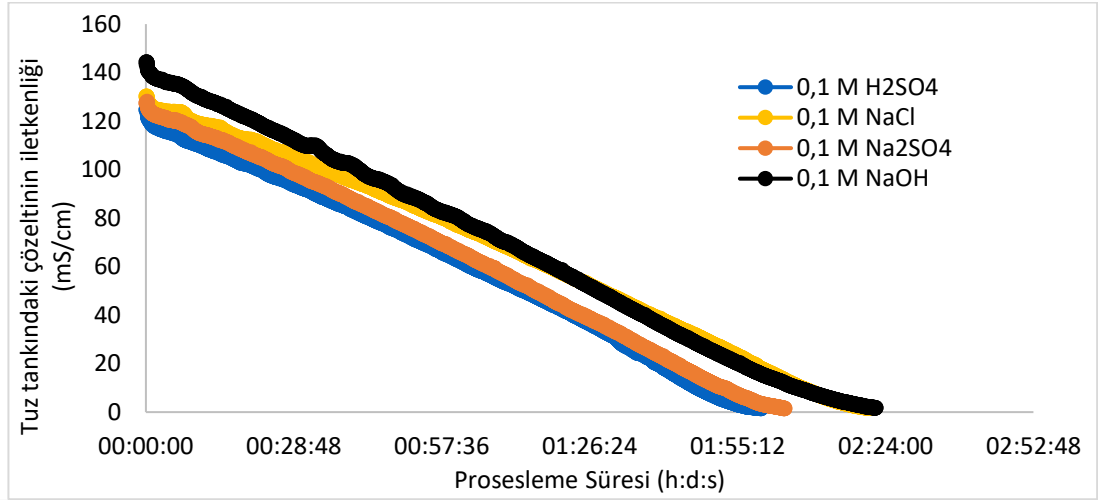
Şekil 4.5. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda oluşan asit konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹

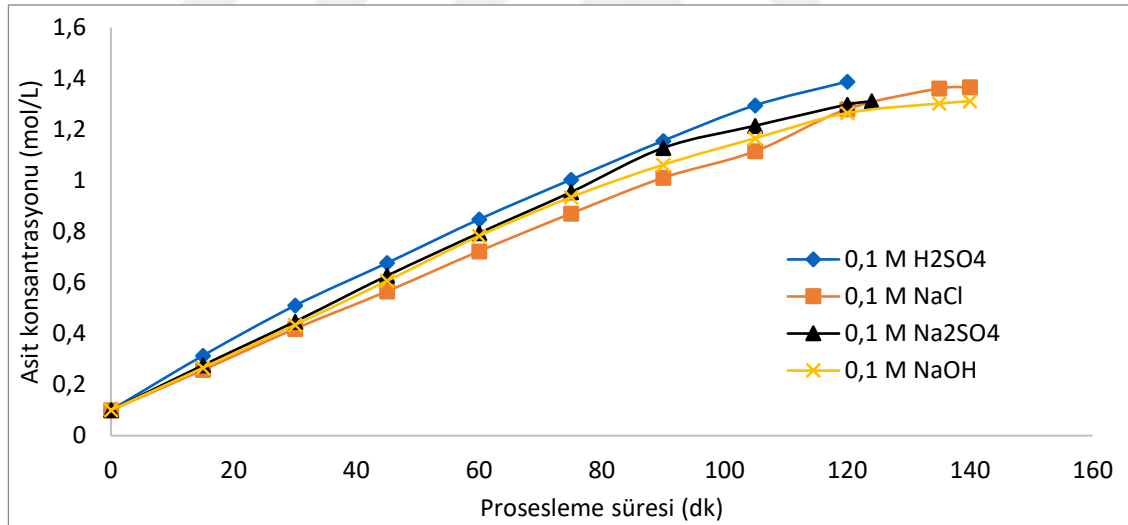


Şekil 4.6. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda oluşan baz konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹

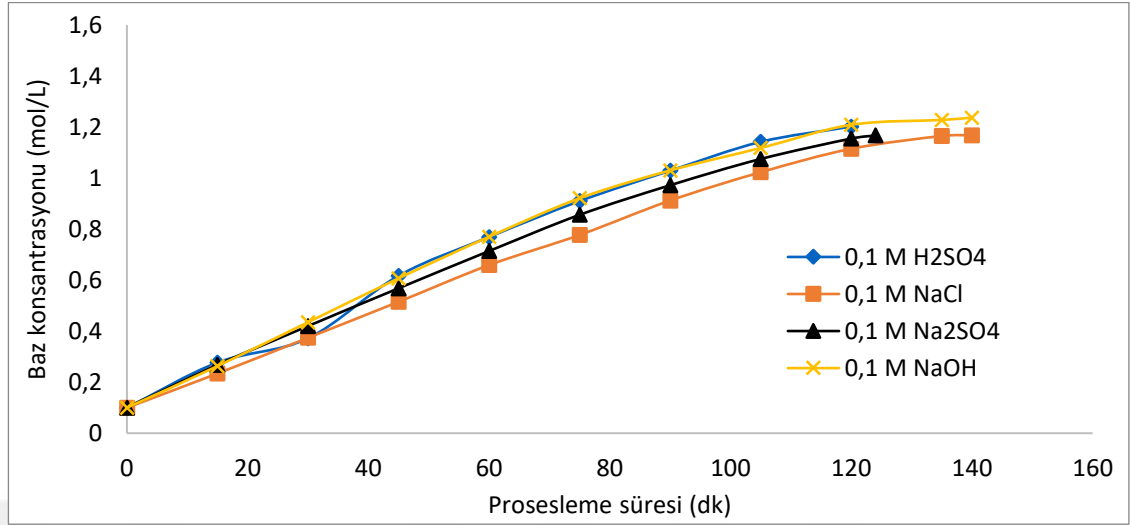


Şekil 4.7. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda besleme iletkenliğinin zamanla değişimi
Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



Şekil 4.8. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda oluşan asit konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



Şekil 4.9. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda oluşan baz konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹

Besleme tankındaki çözelti iletkenliğinin üç farklı elektrolit konsantrasyonu için grafik edildiği Şekil 4.1, 4.4 ve 4.7 incelendiğinde H₂SO₄, Na₂SO₄, NaOH, NaCl'ün elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde prosesleme süresinin sırası ile daha kısa sürdüğü görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

İletkenlik grafiklerinden tüm deneylerde tuz tankındaki çözelti iletkenliği yaklaşık 1 mS/cm değerine düştüğü yani iyonların büyük kısmının membranlardan transfer olduğu görülmektedir.

Şekil 4.2, 4.3, 4.5, 4.6, 4.8 ve 4.9'da üretilen asit ve baz konsantrasyonlarının zamanla değişimleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2'deki verilerden, en kısa sürede en fazla asit ve baz üretiminin H₂SO₄'in elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde elde edildiği görülmektedir. Bunun sebebinin H₂SO₄'in iyi bir elektrolit olması ve aynı zamanda çok büyük bir proton yoğunluğu sağlamasından dolayı olduğu söylenebilir. Elektrolit çözeltisi içerisinde proton yoğunluğunun artması çözeltinin iletkenliğini artırmaktadır. Bunun sonucunda da asit ve

baz oluşum hızının arttığı görülmektedir. İletkenlik grafikleri incelendiğinde tüm deneylerde tuz çözeltisindeki iyonların tamamının transfer olduğu, fakat transfer olan iyonların tamamen asit ve baza dönüşmediği Şekil 4.2, 4.3, 4.5, 4.6, 4.8 ve 4.9 da görülmektedir. Bu durum komşu kompartımanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımı ve baz kompartımanındaki amonyakın buharlaşarak diğer kompartımanlara taşınması olarak açıklanabilir.

Na_2SO_4 , NaOH ve NaCl 'ün elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde elektrolit konsantrasyonu arttıkça prosesleme süresinin kısaldığı, fakat oluşan asit ve baz miktarında bir artış olmadığı, H_2SO_4 de ise konsantrasyonun prosesleme süresi üzerine ve asit-baz oluşumu üzerine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ayrıca tüm deneylerde oluşan asit konsantrasyonunun baz konsantrasyonundan yüksek olduğu söylenebilir. Prosesleme süresinin azalması komşu kompartımanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımının ve buharlaşmayla da amonyak taşınımının azalmasını sağlayacaktır.

H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve NaOH elektrolit olarak kullanıldığı zaman katotta H_2 gazı anotta ise O_2 gazı açığa çıkarken, NaCl elektrolit olarak kullanıldığı zaman katotta H_2 gazı anotta ise Cl_2 gazı açığa çıkmaktadır. Anotta açığa çıkan Cl_2 gazı zehirlidir ve ayrıca bipolar membrana zarar verdiği deney sonunda tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde prosesleme süreleri

Elektrolit Türü	0,05 M	0,075 M	0,1 M
H_2SO_4	130 dakika	125 dakika	120 dakika
Na_2SO_4	137 dakika	133 dakika	124 dakika
NaOH	165 dakika	141 dakika	140 dakika
NaCl	190 dakika	155 dakika	140 dakika

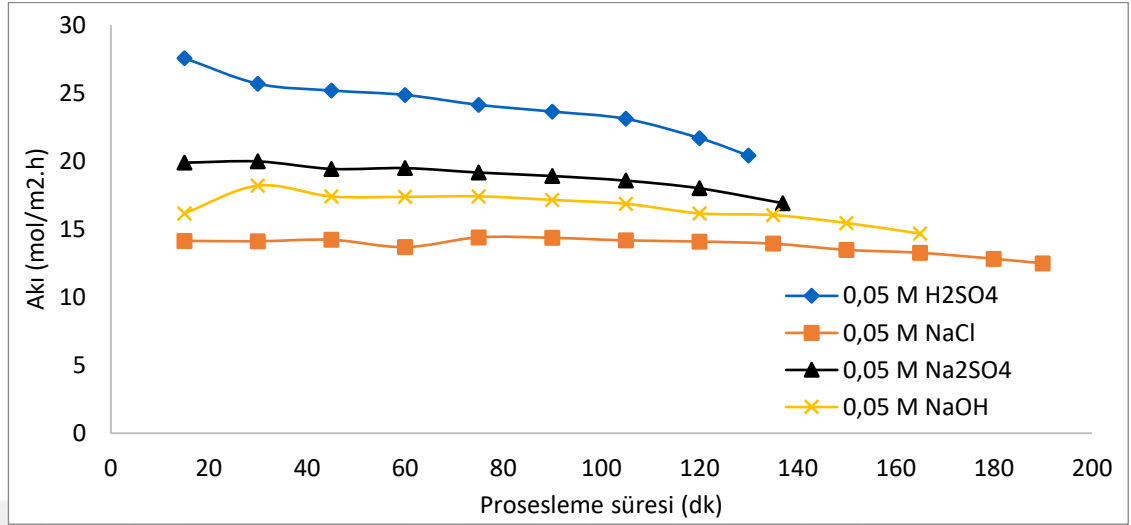
Çizelge 4.2. Elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde oluşan asit (A) ve baz (B) konsantrasyonları

Elektrolit Türü	0,05 M	0,075 M	0,1 M
H ₂ SO ₄	130 dakika	125 dakika	120 dakika
	A: 1,38 M	A: 1,39 M	A: 1,39 M
	B: 1,15 M	B: 1,22 M	B: 1,20 M
Na ₂ SO ₄	137 dakika	133 dakika	124 dakika
	A: 1,22 M	A: 1,24 M	A: 1,31 M
	B: 1,02 M	B: 1,10 M	B: 1,17 M
NaOH	165 dakika	141 dakika	140 dakika
	A: 1,28 M	A: 1,29 M	A: 1,31 M
	B: 1,13 M	B: 1,14 M	B: 1,24 M
NaCl	190 dakika	155 dakika	140 dakika
	A: 1,24 M	A: 1,27 M	A: 1,37 M
	B: 1,16 M	B: 1,17 M	B: 1,17 M

4.2. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Akı Üzerine Etkisi

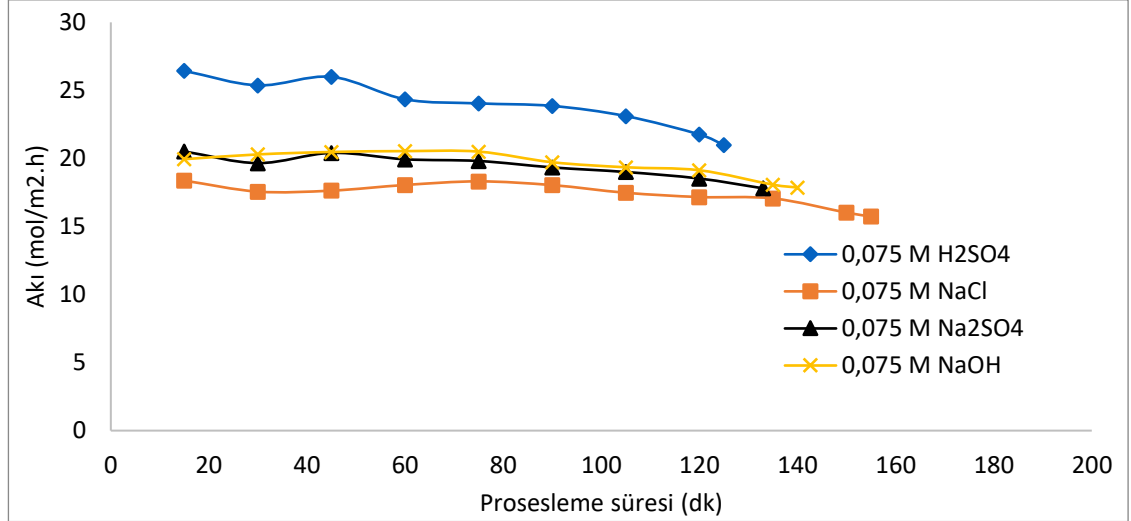
Elektrolit tür ve konsantrasyonlarının akı üzerine etkisini incelemek için dört farklı elektrolit (H₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, NaOH) kullanılmış ve her bir elektrolit çözeltisi için üç farklı elektrolit konsantrasyonunda (0,05M, 0,075M, 0,1M) deneyler yapılmıştır.

Deneylerde elde edilen verilerden membrandan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimleri Şekil 4.10 - 4.12’de verilmiştir.



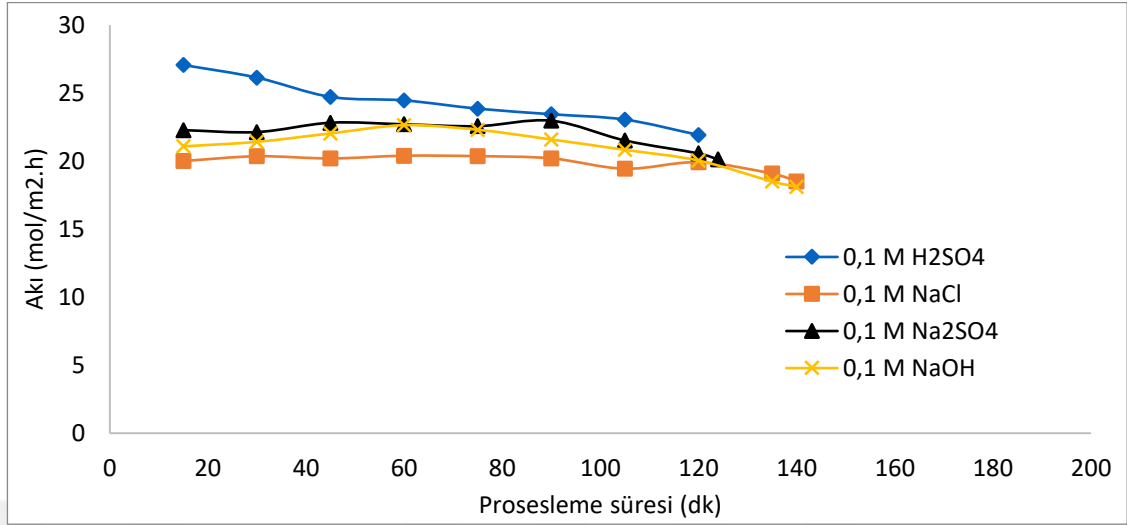
Şekil 4.10. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



Şekil 4.11. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



Şekil 4.12. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹

Akı, birim alan ve birim zaman başına membrandan transfer olan ürün miktarıdır. Membrandan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimleri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmektedir. Çizelge 4.3’de ortalama iyon akı değerleri gösterilmektedir. Bu çizelgeye göre, prosesleme süreleri de dikkate alındığında elektrolit olarak H₂SO₄’in kullanıldığı deneylerde ortalama akı değeri daha yüksektir. Yani birim alan ve birim zaman başına membrandan transfer olan ürün miktarının H₂SO₄’de daha fazla olduğu söylenebilir. Ayrıca başlangıç elektrolit konsantrasyonun akı üzerine olumlu bir etkiye sahip olduğu da görülmektedir (H₂SO₄ hariç).

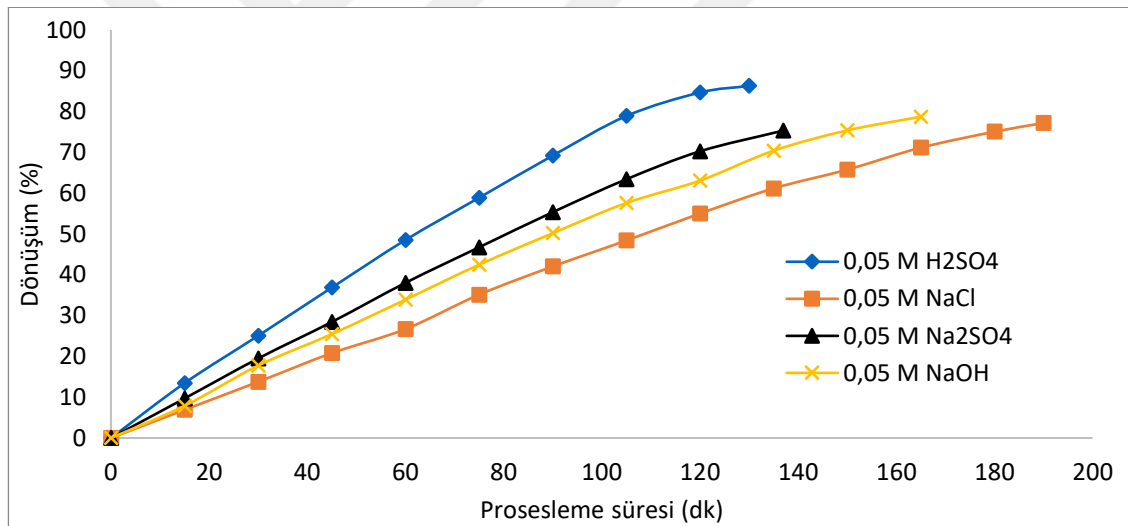
Çizelge 4.3. Elektrolit tür ve konsantrasyonları için ortalama akı (mol /m²·h) değerleri

Elektrolit Türü	0,05 M	0,075 M	0,1 M
H ₂ SO ₄	24	24	24
Na ₂ SO ₄	18	19	22
NaOH	17	20	22
NaCl	14	17	20

4.3. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Dönüşüm Üzerine Etkisi

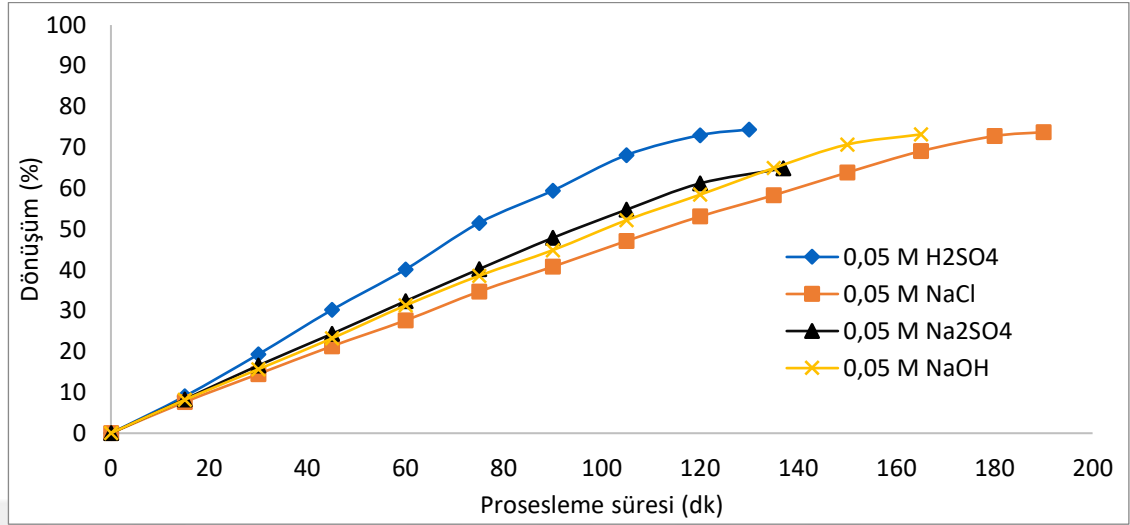
Elektrolit tür ve konsantrasyonlarının beslemedeki tuzun ürünlere dönüşümü üzerine etkisini incelemek için dört farklı elektrolit (H_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaOH$) kullanıldı ve her bir elektrolit çözeltisi için üç farklı elektrolit konsantrasyonunda (0,05M, 0,075M, 0,1M) deneyler yapılmıştır.

Deneylerde elde edilen verilerden beslemedeki tuzun ürünlere (asit ve baza) dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimleri Şekil 4.13 - 4.18’de verilmiştir.



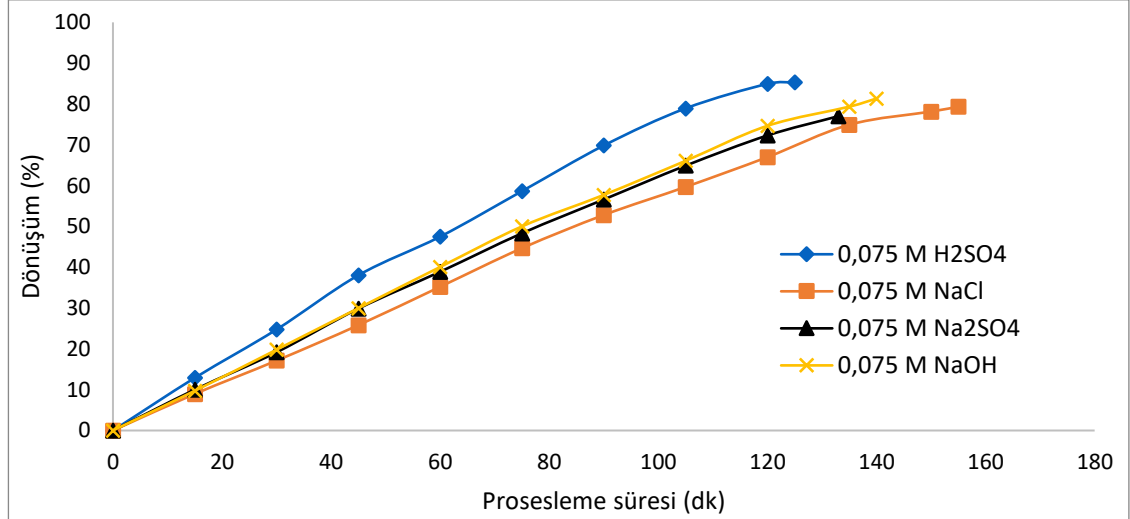
Şekil 4.13. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH_4Cl , 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



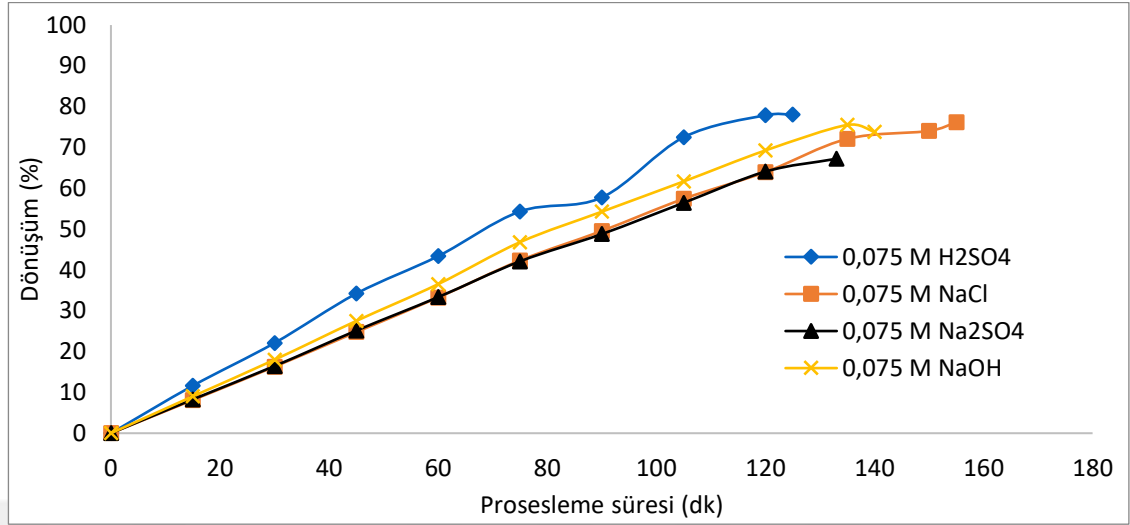
Şekil 4.14. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



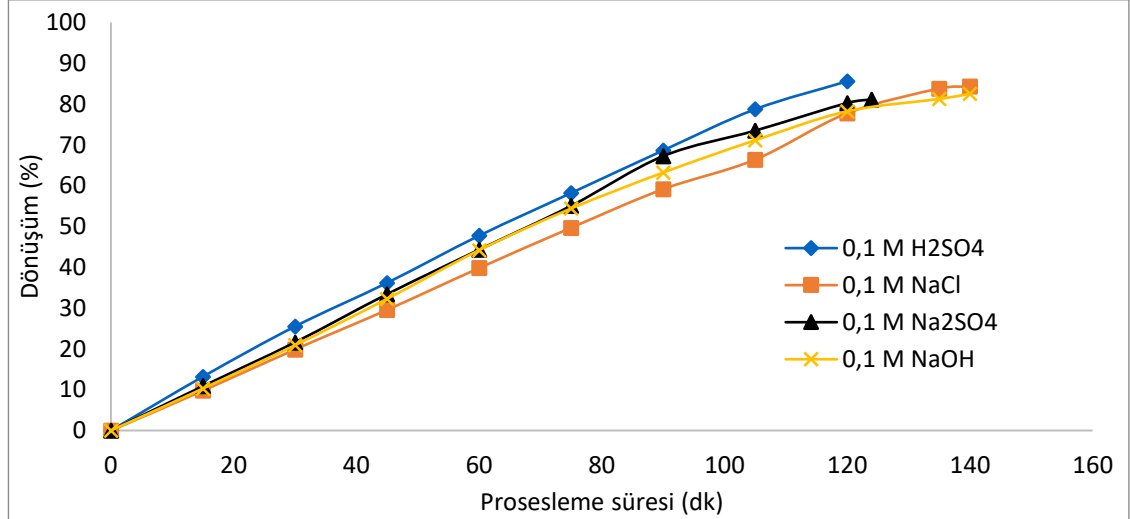
Şekil 4.15. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 20°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



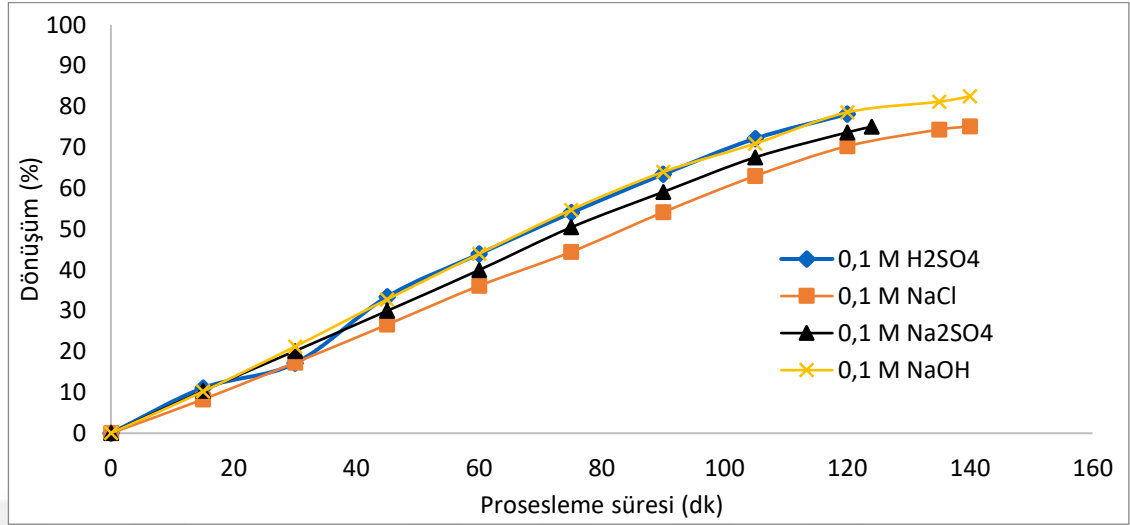
Şekil 4.16. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



Şekil 4.17. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹



Şekil 4.18. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım/voltaj, 5 A/16 V; besleme, tuz ve baz akış hızı, 10 L·h⁻¹; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH; başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH₄Cl, 30 g/L NaCl; elektrolit akış hızı, 100 L·h⁻¹

Çizelge 4.4’de farklı elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde ürün temelli tuz dönüşüm yüzdeleri gösterilmektedir. Bu çizelgeye göre, deney süreleride göz önüne alındığında asit baz dönüşümünün sırası ile H₂SO₄, Na₂SO₄, NaOH ve NaCl’de daha iyi olduğu görülmektedir. Na₂SO₄, NaOH ve NaCl’ün elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde elektrolit konsantrasyonu arttıkça ürün dönüşümün arttığı, H₂SO₄’de ise önemli bir değişimin olmadığı söylenebilir.

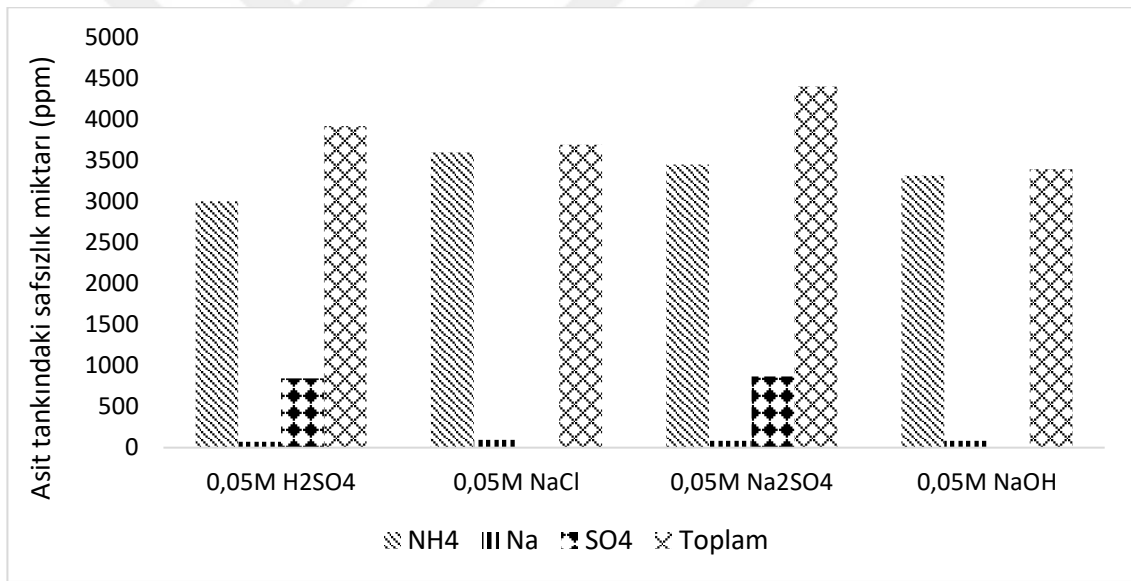
Çizelge 4.4. Elektrolit tür ve konsantrasyonlarında yapılan deneylerde ürün temelli (asit (A) ve baz (B) oluşum) tuz dönüşüm yüzdeleri

Elektrolit Türü	0,05 M		0,075 M		0,1 M	
	Asit	Baz	Asit	Baz	Asit	Baz
H ₂ SO ₄	% 86	% 74	% 85	% 78	% 86	% 78
Na ₂ SO ₄	% 75	% 65	% 77	% 67	% 81	% 75
NaOH	% 79	% 73	% 81	% 74	% 82	% 82
NaCl	% 77	% 74	% 79	% 76	% 84	% 75

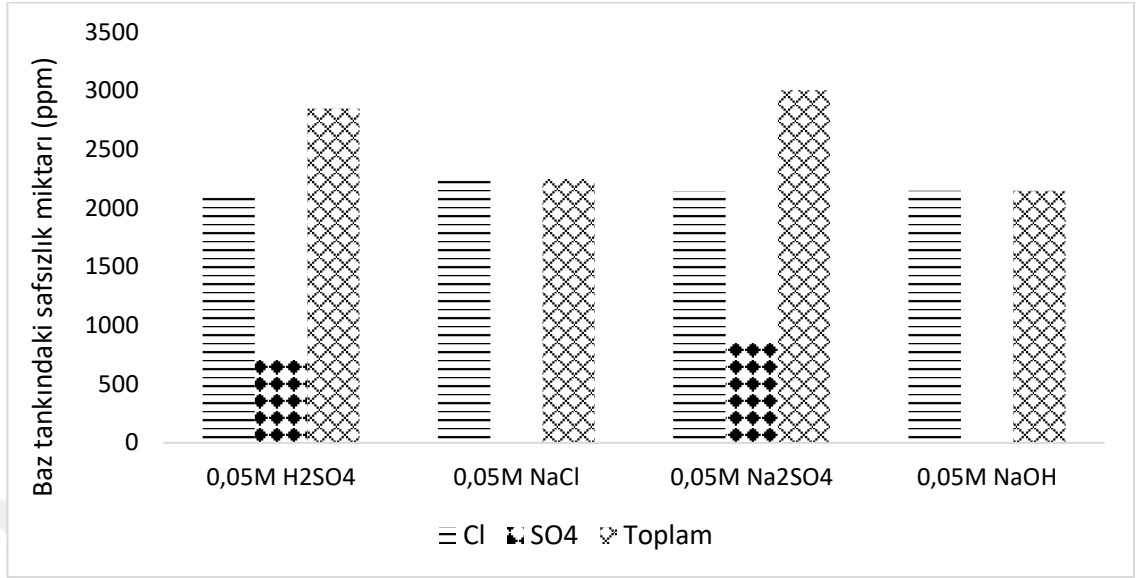
4.4. Elektrolit (Katolit ve Anolit Çözelti) Tür ve Konsantrasyonunun Üretilen Asit ve Baz Safsızlığı ve Tuz Giderme Üzerine Etkisi

Elektrolit tür ve konsantrasyonlarının elde edilen asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözelti içerisindeki safsızlıklar üzerine etkisini incelemek için dört farklı elektrolit (H_2SO_4 , NaCl, Na_2SO_4 , NaOH) kullanılmış ve her bir elektrolit çözeltisi için üç farklı elektrolit konsantrasyonunda (0,05M, 0,075M, 0,1M) deneyler yapılmıştır.

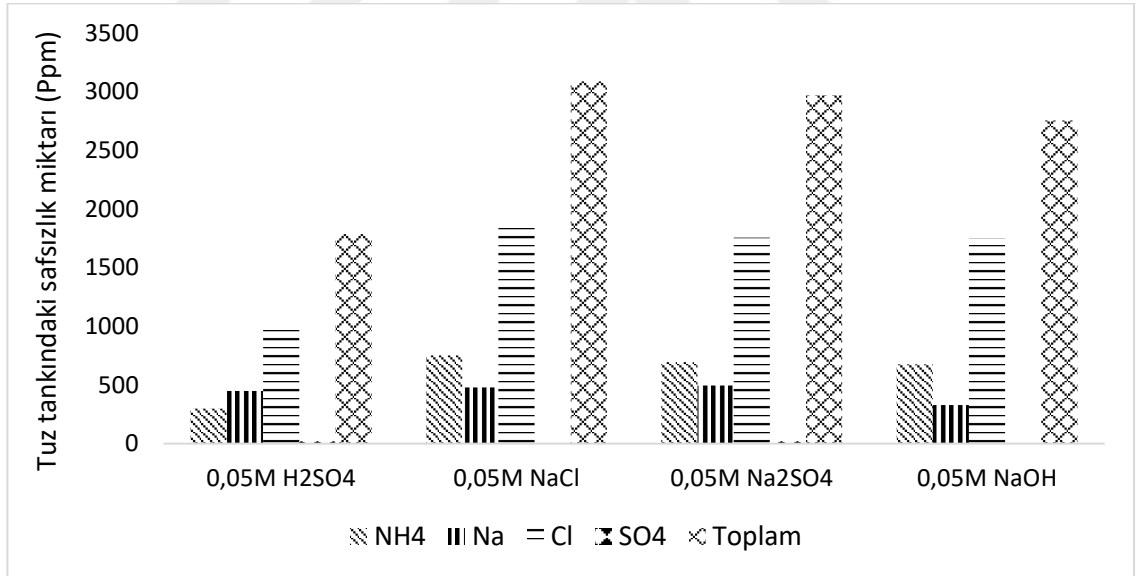
Prosesle elde edilen asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözelti içerisindeki safsızlık miktarları Şekil 4.19 – 27’de verilmiştir.



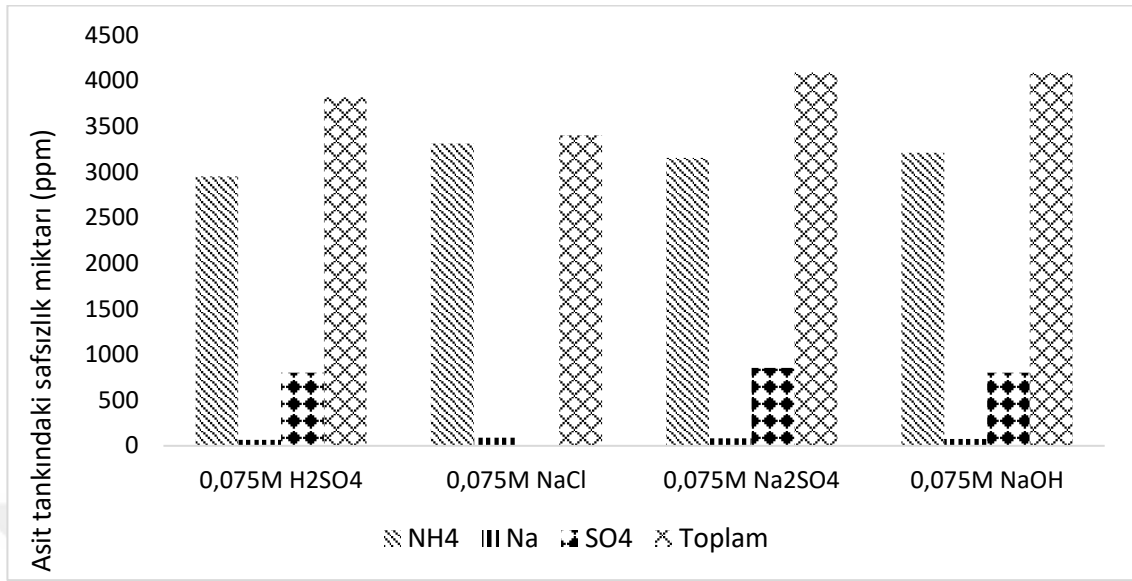
Şekil 4.19. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda asit tankında oluşan safsızlık miktarları



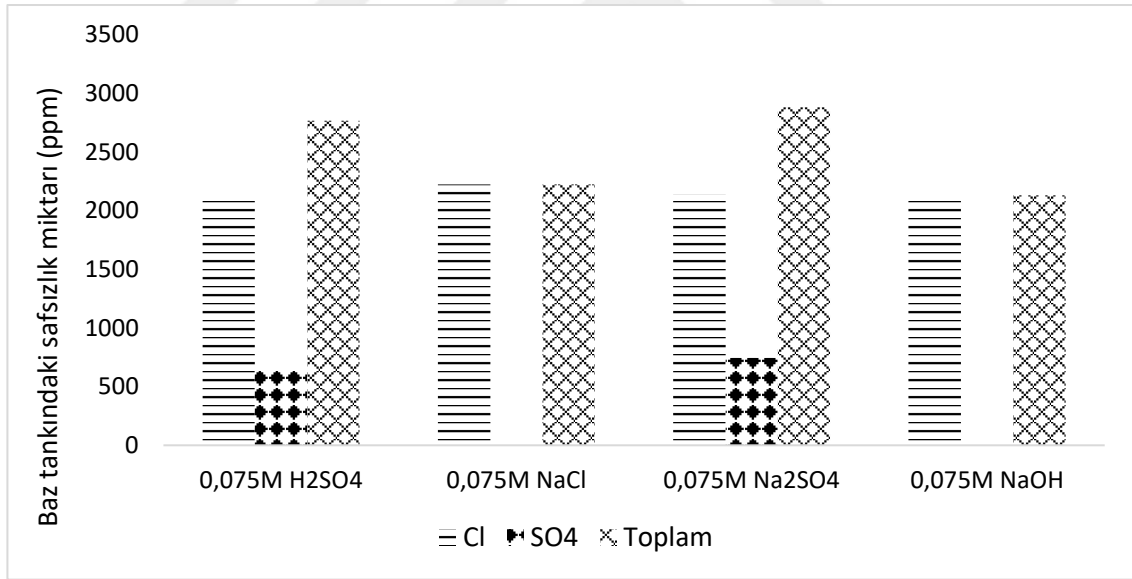
Şekil 4.20. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda baz tankında oluşan safsızlık miktarları



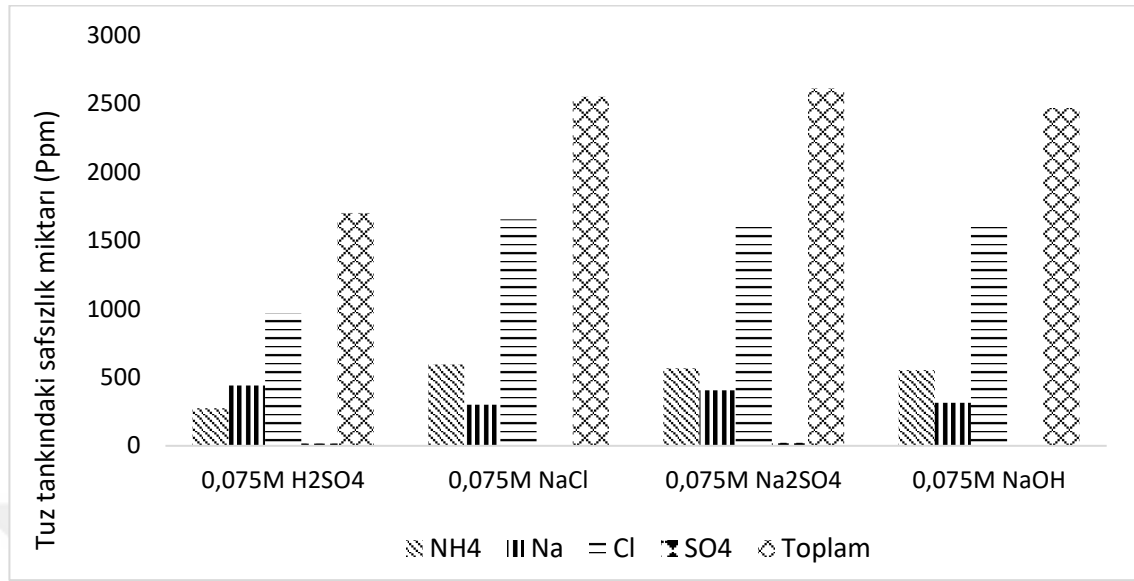
Şekil 4.21. 0,05M elektrolit konsantrasyonunda tuz tankında oluşan safsızlık miktarları



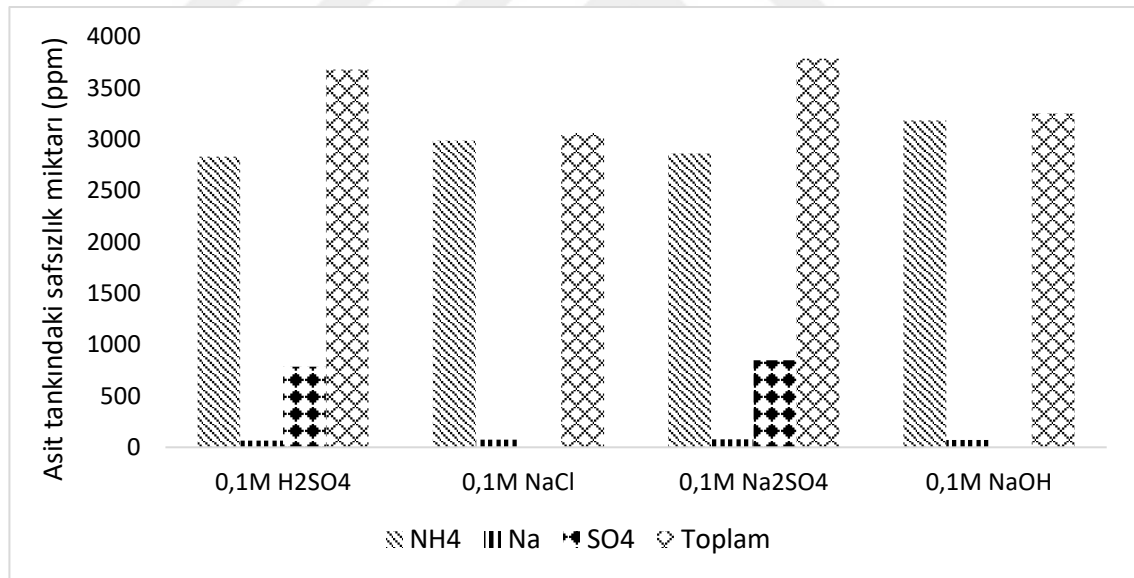
Şekil 4.22. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda asit tankında oluşan safsızlık miktarları



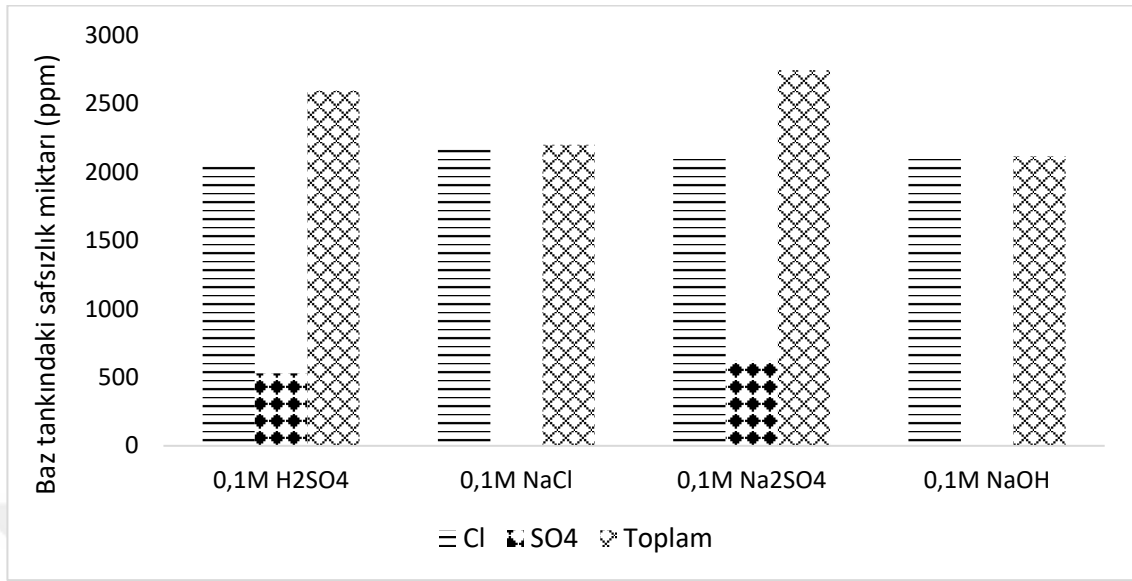
Şekil 4.23. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda baz tankında oluşan safsızlık miktarları



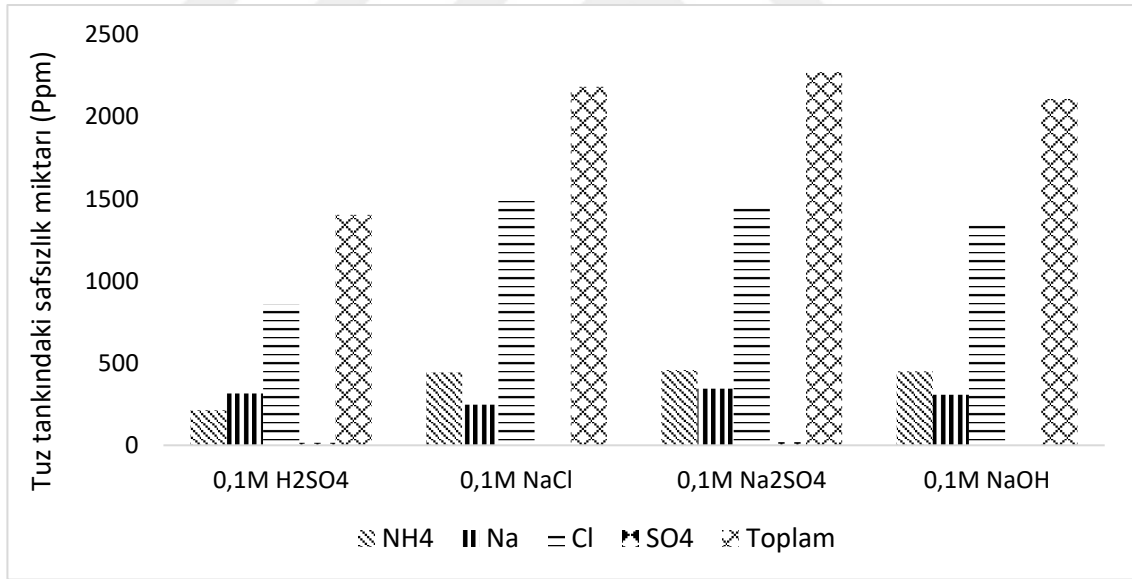
Şekil 4.24. 0,075M elektrolit konsantrasyonunda tuz tankında oluşan safsızlık miktarları



Şekil 4.25. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda asit tankında oluşan safsızlık miktarları



Şekil 4.26. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda baz tankında oluşan safsızlık miktarları

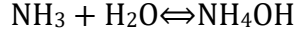


Şekil 4.27. 0,1M elektrolit konsantrasyonunda tuz tankında oluşan safsızlık miktarları

Asit, baz ve tuz tankında oluşan safsızlıklar Şekil 4.19- 4.27’de verilmiştir.

Yapılan analiz sonuçlarında asit ve tuz tankında NH_4^+ ve Na^+ iyonlarının olduğu görülmektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Proses süresince baz kompartımanında NaOH ve NH_4OH oluşmaktadır. Baz kompartımanının pH sı artıka aşağıda verilen

tepkimeye göre reaksiyon, reaktifler yönüne kayar. Yani pH artıkça NH_4OH amonyağa dönüşür.



Oluşan amonyak komşu kompartımanlara taşınır. Yani baz tankında oluşan NH_4OH 'in, pH arttıkça amonyağa dönüştüğü ve oluşan amonyanın buharlaşarak asit ve tuz tankına taşındığı söylenebilir.

Değişen elektrolit tür ve konsantrasyonlarına karşın tuz, asit ve baz tankının içerikleri Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. Bu çizelgelere göre, elektrolit türünün ürün saflığı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Deneylerde elektrolit olarak Na_2SO_4 ve H_2SO_4 kullanıldığı zaman sülfat iyonlarının difüzyon ile ortak taşınımından dolayı asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözeltide bir sülfat kirlenmesine neden olmuştur. Na_2SO_4 ile kıyaslandığında H_2SO_4 'te daha az sülfat kirliliği olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 4.7'den H_2SO_4 için; üretilen asit içerisinde yaklaşık 785 ppm, baz içerisinde 530 ppm ve su içerisinde 15 ppm sülfat kirliliği oluşmuşken, Na_2SO_4 kullanıldığı zaman asit içersinde yaklaşık 847 ppm, baz içerisinde 620 ppm ve su içerisinde 20 ppm sülfat kirliliği meydana gelmektedir. Elektrolit olarak NaOH ve NaCl kullanıldığında ise sülfat kirliliğinin tamamen ortadan kaldırıldığı görülmüştür.

Bunlara ilaveten artan elektrolit konsantrasyonu ile asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözeltide sülfat kirliliğinin azaldığı tespit edilmiştir. En düşük sülfat kirliliği 0,1 M elektrolit konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

Deneylerde başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH_4Cl , 30 g/L NaCl 'dür. Deney sonunda ise, Şekil 4.21, 4.24 ve 4.27 incelendiğinde tuz tankında; 0,05 M elektrolit konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1786 ppm; H_2SO_4 , 2969 ppm; Na_2SO_4 , 2754 ppm; NaOH , 3086 ppm; NaCl , 0,075 M elektrolit konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1701 ppm; H_2SO_4 , 2610 ppm; Na_2SO_4 , 2468 ppm; NaOH , 2549 ppm; NaCl ; 0,1 M elektrolit

konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1403 ppm; H_2SO_4 , 2272 ppm, Na_2SO_4 , 2107 ppm; NaOH , 2181 ppm; NaCl 'de tuz kaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. 0,05 M elektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri

Elektrolit Türü	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı			
	HCl (M)	Na (ppm)	NH ₄ (ppm)	SO ₄ (ppm)	Baz (M)	Cl (ppm)	SO ₄ (M)	Na (ppm)	NH ₄ (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)
H_2SO_4	1,37	71	2999	845	1,14	2130	720	448	299	1017	21
Na_2SO_4	1,22	82	3448	867	1,02	2145	860	496	695	1756	21
NaOH	1,28	85	3308	0	1,13	2148	0	329	675	1750	0
NaCl	1,24	95	3595	0	1,16	2250	0	478	752	1856	0

Çizelge 4.6. 0,075 M elektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri

Elektrolit Türü	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı			
	HCl (M)	Na (ppm)	NH ₄ (ppm)	SO ₄ (ppm)	Baz (M)	Cl (ppm)	SO ₄ (M)	Na (ppm)	NH ₄ (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)
H_2SO_4	1,39	65	2951	800	1,21	2127	640	440	275	968	18
Na_2SO_4	1,24	82	3155	853	1,05	2137	745	405	567	1617	21
NaOH	1,29	75	3211	0	1,14	2130	0	314	554	1600	0
NaCl	1,27	88	3314	0	1,17	2224	0	301	594	1654	0

Çizelge 4.7. 0,1 M elektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri

Elektrolit Türü	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı			
	HCl (M)	Na (ppm)	NH ₄ (ppm)	SO ₄ (ppm)	Baz (M)	Cl (ppm)	SO ₄ (M)	Na (ppm)	NH ₄ (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)
H_2SO_4	1,39	64	2829	785	1,20	2064	530	315	215	858	15
Na_2SO_4	1,31	78	2861	847	1,17	2125	620	344	458	1450	20
NaOH	1,31	70	3181	0	1,24	2115	0	307	450	1350	0
NaCl	1,37	75	2987	0	1,17	2200	0	246	445	1490	0

5. SONUÇ

Yapılan çalışmada, anyon değiştirici, katyon değiştirici ve bunların bileşiminden oluşan ve özel bir membran türü olan, bipolar membranların kullanıldığı üç odalı bir elektrodializ hücresinde, amonyum klorür ve sodyum klorür çözeltisinden amonyak, sodyum hidroksit, hidroklorik asit üretimine ve oluşan safsızlık üzerine elektrolit (katolit ve anolit çözelti) tür ve konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Dört farklı elektrolit (H_2SO_4 , NaCl, Na_2SO_4 , NaOH) kullanılmış ve her bir elektrolit çözeltisi için üç farklı elektrolit konsantrasyonunda (0,05M, 0,075M, 0,1M) deneyler yapılmıştır.

Çalışmada uygulanan elektrolit (katolit ve anolit çözelti) tür ve konsantrasyonunun asit ve baz oluşumu ve safsızlıklar üzerine etkileri aşağıdaki gibidir:

1. H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaOH ve NaCl'ün elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde sırası ile prosesleme süresi artmaktadır ve buda buharlaşma ile amonyak kaybının artmasına, buharlaşan amonyanın büyük bir kısmının komşu kompartımanlara taşınarak oluşan asit ve baz miktarının azalmasına ve difüzyonla ortak iyon taşınımının artmasına neden olmuştur. Buda ürünler içerisindeki safsızlık miktarında artışa sebep olmuştur.
2. En kısa sürede en fazla asit ve baz üretiminin H_2SO_4 'in elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde elde edildiği görölmektedir. Bunun sebebinin H_2SO_4 'in iyi bir elektrolit olması ve aynı zamanda çok büyük bir proton yoğunluğu sağlamasından dolayı olduğu söylenebilir. Elektrolit çözeltisi içerisinde proton yoğunluğunun artması çözeltinin iletkenliğini artırmaktadır. Bunun sonucunda da asit ve baz oluşum hızının arttığı görölmektedir.

Örneğin; 0,1M başlangıç elektrolit konsantrasyonunda H_2SO_4 için; 120 dakikada 1,39 M asit 1,20 M baz, Na_2SO_4 için; 124 dakikada 1,31 M asit 1,17 M baz, NaOH için; 140 dakikada 1,31 M asit 1,24 M baz, NaCl için; 140 dakikada 1,37 M asit 1,17 M baz üretilmiştir.

3. Na_2SO_4 , NaOH ve NaCl 'ün elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde elektrolit konsantrasyonu arttıkça prosesleme süresinin kısaldığı, fakat oluşan asit ve baz miktarında bir artış olmadığı, H_2SO_4 de ise konsantrasyonun prosesleme süresi üzerine ve asit-baz oluşumu üzerine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ayrıca tüm deneylerde oluşan asit konsantrasyonunun baz konsantrasyonundan yüksek olduğu söylenebilir. Prosesleme süresinin azalması komşu kompartımanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımının ve buharlaşmayla da amonyak taşınımının azalmasını sağlayacaktır.

4. Membranlardan transfer olan iyon akılarının kullanılan elektrolit tür ve konsantrasyonlarına göre de farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Prosesleme süreleri dikkate alındığında elektrolit olarak H_2SO_4 'in kullanıldığı deneylerde ortalama akı değeri daha yüksektir. 0,1 M başlangıç elektrolit konsantrasyonunda ortalama akı değeri H_2SO_4 için; 24 mol / $\text{m}^2\cdot\text{h}$, Na_2SO_4 için; 22 mol / $\text{m}^2\cdot\text{h}$, NaOH için; 22 mol / $\text{m}^2\cdot\text{h}$, NaCl için; 20 mol / $\text{m}^2\cdot\text{h}$ dir. Yani birim alan ve birim zaman başına membrandan transfer olan ürün miktarının H_2SO_4 'de daha fazladır.

Ayrıca başlangıç elektrolit konsantrasyonun akı üzerine olumlu bir etkiye sahip olduğu da görülmektedir (H_2SO_4 hariç). 0,05 M Na_2SO_4 konsantrasyonunda akı değeri ortalama 18 mol / $\text{m}^2\cdot\text{h}$ iken 0,1 M Na_2SO_4 konsantrasyonunda bu değer ortalama 22 mol/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$ seviyesindedir.

5. Deney süreleride göz önüne alındığında asit baz oluşumu (tuz dönüşümü) sırası ile H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaOH ve NaCl 'de daha iyidir. Na_2SO_4 , NaOH ve NaCl 'ün elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde elektrolit konsantrasyonu arttıkça ürün dönüşümün arttığı, H_2SO_4 'de ise önemli bir değişimin olmadığı söylenebilir.

0,01 M başlangıç elektrolit konsantrasyonunda H_2SO_4 için; 120 dakikada %86 asit - %78 baz Na_2SO_4 için; 124 dakikada %81 asit - %75 baz, NaOH için; 140 dakikada %82 asit - %82 baz, NaCl için; 140 dakikada %84 asit - %75 baz üretildiği görülmektedir.

6. Elektrolit olarak Na_2SO_4 ve H_2SO_4 kullanıldığı zaman sülfat iyonlarının difüzyon ile ortak taşınımından dolayı asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözeltide bir sülfat kirlenmesine neden olmuştur. Na_2SO_4 ile kıyaslandığında H_2SO_4 'de daha az sülfat kirliliği olduğu gözlemlenmiştir.

0,1 M elektrolit konsantrasyonunda; H_2SO_4 için; üretilen asit içerisinde yaklaşık 785 ppm, baz içerisinde 530 ppm ve su içerisinde 15 ppm sülfat kirliliği oluşmuşken, Na_2SO_4 kullanıldığı zaman asit içersinde yaklaşık 847 ppm, baz içerisinde 620 ppm ve su içerisinde 20 ppm sülfat kirliliği meydana gelmektedir.

7. Elektrolit olarak NaOH ve NaCl kullanıldığında ise sülfat kirliliğinin tamamen ortadan kaldırıldığı, fakat proses performansının düştüğü tespit edilmiştir.

8. Bunlara ilaveten artan elektrolit konsantrasyonu ile asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözeltide sülfat kirliliğinin azaldığı tespit edilmiştir. En düşük sülfat kirliliği 0,1 M elektrolit konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

9. Deneylerde başlangıç tuz konsantrasyonu, 60 g/L NH_4Cl , 30 g/L NaCl 'dür. Deney sonunda ise, tuz tankında; 0,05 M elektrolit konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1786 ppm; H_2SO_4 , 2969 ppm; Na_2SO_4 , 2754 ppm; NaOH , 3086 ppm; NaCl , 0,075 M elektrolit konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1701 ppm; H_2SO_4 , 2610 ppm; Na_2SO_4 , 2468 ppm; NaOH , 2549 ppm; NaCl ; 0,1 M elektrolit konsantrasyonunda yaklaşık olarak 1403 ppm; H_2SO_4 , 2272 ppm, Na_2SO_4 , 2107 ppm; NaOH , 2181 ppm; NaCl 'de tuz kaldığı görülmektedir.

10. H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve NaOH elektrolit olarak kullanıldığı zaman katotta H_2 gazı anotta ise O_2 gazı açığa çıkarken, NaCl elektrolit olarak kullanıldığı zaman katotta H_2 gazı anotta ise Cl_2 gazı açığa çıkmaktadır. Anotta açığa çıkan Cl_2 gazı zehirlidir ve ayrıca bipolar membrana zarar verdiği deney sonunda tespit edilmiştir. Bunun için NaCl ün elektrolit olarak kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- Akpınar, D., 2014. Erzurum palandöken baraj gölü suyunun seramik membran mikrofiltasyon yöntemiyle arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alcaraz, A., Wilhelm, F.G., Wessling, M., Ramirez, P., 2001. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. *Journal of electroanalytical chemistry*, 513 (1), 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
- Amokrane, A., Comel, C., Veron, J., 1997. Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation Flocculation. *Water Research*, 31 (11), 2775-2782.
- Aritomi, T., Van den Boomgaard, T., Strathmann, H., 1996. Current-voltage curve of a bipolar membrane at high current density. *Desalination*, 104 (1-2), 13-18.
- Aslan, M., 2016. Membran Teknolojileri. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Baker, R.W., 2012. Membranes and modules. *Membrane Technology and Applications*, Third Edition, 97-178.
- Baker, R.W., 2008. *Membrane Technology And Applications*. John Wiley & Sons Ltd.
- Baker, R.W., 2004. *Membrane technology and applications 2 nd Edition*. John Wiley & Sons Ltd, 535 p, California, USA.
- Baker, R. W., Lokhandwala, K.A., He, Z., Pinnau, I., 2001. Process, including PSA and membrane separation, for separating hydrogen from hydrocarbons. Google Patents.
- Bayar, S., 2010. Biyolojik Arıtma Çamur Özelliklerinin Klasik Membran Filtrasyonuna Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Bechhold, H., 1907. Kolloidstudien mit der filtrationsmethode. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 60 (1), 257-318.
- Bunani, S., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Arda, M., Kabay, N., 2017. Application of bipolar membrane electrodialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions. *Desalination*, 424, 37-44.
- Burggraaf, A. and Keizer, K., 1991. *Synthesis of inorganic membranes: Inorganic Membranes Synthesis. Characteristics and Applications*, Springer, 10-63.
- Cardew, P.T. and Le, M.S., 1998. *Membrane Processes: A Technology Guide*. Athenacum Press Ltd., England.
- Cheremisinoff, N.P., 2002. *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies*. Butterworth, Heinemann.
- Cherif, A.T., Molenat, J., Elmidaoui, A., 1997. Nitric acid and sodium hydroxide generation by electrodialysis using bipolar membranes. *Journal of applied electrochemistry*, 27 (9), 1069-1074.
- Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. CRC Press.
- Datta, R. and Henry M., 2006. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*:

- International Research in Process, Environmental & Clean Technology, **81** (7), 1119-1129
- Elford, W., 1937. Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of “gradocol” membranes as ultrafilters. Transactions of the Faraday Society, 33, 1094-1104.
- Feng, H., Huang, C., Xu, T., 2008. Production of tetramethyl ammonium hydroxide using bipolar membrane electrodialysis. Industrial & engineering chemistry research, 47 (20), 7552-7557
- Fernandez-Gonzalez, C., Dominguez-Ramos, A., Ibanez, R., Irabien, A., 2016. Electrodialysis with bipolar membranes for valorization of brines. Separation & Purification Reviews 45 (4), 275-287.
- Ferry, J.D., 1936. Ultrafilter membranes and ultrafiltration. Chemical Reviews, 18 (3), 373-455.
- Fried, J.R., 2003. Polymer Science and Technology. Prentice-Hall PTR, pp. 485-525, Upper Saddle River, USA.
- Frilette, V.J., 1956. Perparation and Characterization of Bipolar Ion Exchange Membranes. Journal of Physial Chemistry, 60.
- Gallucci, F., Basile, A., Hai, F., 2011. Introduction - A Review of Membran Reactors. In A. Basile & F. Gallucci. Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection. United Kingdom: John Wiley & sons.
- Günther, R., Perschall, B., Reese, D., Hapke, J., 1996. Engineering for high pressure reverse osmosis. Journal of membrane science, 121 (1), 95-107.
- Gürel, L., Büyükgüngör, H., 2015. Kütle aktarımının membran sistemindeki yeri. Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 21 (6), 224-238.
- Heijne, A., Hamelers, H., Wilde, V., Rozendal, R.A., Cees, J.N., Buisman, C.J.N., 2006. A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells. Environmental Science Technology, 40 (17), 5200-5205.
- Henis, J.M. and Tripodi M.K., 1980. A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes. Separation Science and Technology, 15 (4), 1059 - 1068.
- Huang, C. and 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 (17), 5527-5531.
- Huang, C., Xu, T., Yang, X., 2007. Regenerating fuel-gas desulfurizing agents by using bipolar membrane electrodialysis (BMED): effect of molecular structure of alkanolamines on the regeneration performance. Environmental science & technology, 41 (3), 984-989.
- Kawate, H., Miyaso, K., Takiguchi, M., 1983. Energy Savings in Salt Manufacture by Ion Exchange Membrane Electrodialysis. 6th International Symposium on Salt, Toronto.
- Jorgen, Wagner., 2011. Membran Filtrasyon Handbook Practical Tips and Hints B. Sc. Chem. Eng.
- Kaleli, B., 2006. Atık Suların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Kolff, W., Berk, H., Welle, N.M., Ley, A., Dijk, E., Noordwijk, J., 1944. The artificial kidney: a dialyser with a great area. *Acta Medica Scandinavica*, 117 (2), 121 - 134.
- Kop, A., 2016. Erzurum Palandöken Baraj Gölü Suyunun Batık Hollow Fiber Mikrofiltrasyon Yöntemiyle Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Koter, S. and Warszawski, A., 2000. Electromembrane Processes in Environment Protection. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9, 45-56.
- Koyuncu, İ., 2018. Membran Teknolojileri ve Uygulamaları. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara
- Koyuncu, İ., 2001. Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Oragnik İyon Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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 (2), 163-176.
- Krol, J.J., Jansink, M., Wessling, M., Strathmann, H., 1998. Behaviour of bipolar membranes at high current density: water diffusion limitation. *Separation and purification technology*, 14 (1-3), 41-52
- Kroll, J., 1997. "Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes." Enschede, The Netherlands.
- Lameloise, M. L., Matinier, H., Fargues, C., 2009. Concentration and purification of malate ion from a beverage industry wastewater using electrodialysis with homopolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 343, 73-81.
- Li, K., 2007. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- Mafe, S., Ram'irez, P., Alcaraz, A., 1998. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane. *Chemical Physics Letters*, 294, 406-412.
- Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Che, A.T., Mole, J., 1997. Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (5), 558-567.
- Merbel, N.C., Hageman, J.J., Brinkman, U.A., 1993. Membrane-based sample preparation for chromatography, *J. Chromatography*. 634, 1-29.
- Molnar, E., Nemestothy, N., Belafi-Bako, K., 2010. Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid. *Desalination*, 250, 1128-1131.
- Mulder, M., 1996. Basic principles of membrane technology Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 557 p, London, UK.
- Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995. Membrane Separation Technology principles and applications. Elsevier.
- Paleologou, M., Thibault, A., Wong, P.Y., Thompson, R., Berry, R.M., 1997. Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system. *Separation and purification technology*, 11 (3), 159-171.
- Parulekar, S.J., 1998. Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 148 (1), 91-103.

- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., 1999. Analytical Applications of Separation Techniques Through Membranes. *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.
- Pourcelly, G., 2002. Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications. *Russian journal of electrochemistry*, 38 (8), 919-926.
- Sadrzadeh, M. and Mohammadi, T., 2009. Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation. *Desalination*, 249, 279-285.
- Salt, Y., Dinçer, S., 2006. Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*.
- Scott, K., 1995. *Handbook of Industrial Membranes*. Elsevier Advanced Technology Oxford, London.
- Shaposhnik, V., and Kesore, K., 1997. An early history of electrodialysis with permselective membranes. *Journal of membrane science*, 136 (1-2), 35-39.
- Shi, S., Lee, Y.H., Yun, S.H., Hung, P.V. X., Moon, S.H., 2010. Comparisons of fish meat extract desalination by electrodialysis using different configurations of membrane stack. *Journal of Food Engineering*, 101, 417-423.
- Simons, R. And Khanarian, G., 1978. Water dissociation in bipolar membranes: experiments and theory." *The Journal of Membrane Biology*, 38 (1-2), 11-30.
- Strathmann H. and Koops G.H., 2000. Process economics of the electrodialytic water dissociation for the production of acid and base, in: A. J. B. Kemperman (Ed.), *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede, pp. 193–218
- Strathmann, H., 1994. Electrodialytic membrane processes and their practical application. *Studies in Environmental Science*, Elsevier. 59, 495-533.
- Tongwen, X., 2002. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection-a review. *Resources, conservation and recycling*, 37 (1), 1-22.
- Tongwen, X. and Weihua Y., 2002. Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41 (6), 519-524.
- Uragami, T., 2017. *Science and Technology of Separation Membranes*. 2 Volume Set, John Wiley & Sons.
- Wang, Y., Zhang, X., Xu, T., 2010. Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids. *Journal of Membrane Science*, 36, 294-301.
- Weber, W.J., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley Interscience.
- Wilhelm, F.G., Pünt, I., van der Vegt, N.F., Strathmann, H., Wessling, M., 2002. Asymmetric bipolar membranes in acid– base electrodialysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 41 (3), 579-586.
- Xu, T. and Huang, C., 2008. Electrodialysis-based separation technologies: a critical review. *AIChE Journal*, 54 (12), 3147-3159.
- Xu, T., 2005. Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective. *Journal of Membrane Science*, 263, 1-29.

- Yazıcı, S., 2012. Elektrodializ Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması Ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yu, L., Guo, Q., Hao, J., Jiang, W., 2000. Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 129 (3), 283-288.
- Zhang, F., Huang, C., Xu, T., 2009. Production of sebacic acid using two-phase bipolar membrane electrodialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (16), 7482-7488.
- Zhang, Y., Bruggena, B.V., Pinoy, L., Meesschaert, B., 2009. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 332, 104-112.
- Zhang, X., Lu, W., Yang, P., Cong, W., 2008. Application of response surface methodology to optimize the operation process for regeneration of acid and base using bipolar membrane electrodialysis. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 83 (1), 12-19.
- Zsigmondy, R. and Bachmann, W., 1918. Ueber neue filter. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 103 (1), 119-128.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü’ne girerek Yabancı Diller Yüksek Okulunda bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi aldı. 2012 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü’ne yatay geçiş yaptı. 2016 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.