



**BORİK ASİT İÇERİKLİ TUZ ÇÖZELTİLERİNİN
BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE
PROSESLENMESİNDE BORİK ASİT
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Cansın MEDİN

**Prof. Dr. Osman Nuri ATA
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2023
(Her hakkı saklıdır.)**

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

**BORİK ASİT İÇERİKLİ TUZ ÇÖZELTİLERİNİN BİPOLAR MEMBRANLI
ELEKTRODİYALİZ İLE PROSESLENMESİNDE BORİK ASİT DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

(Investigation of Boric Acid Behavior in the Processing of Boric Acid-Containing Salt
Solutions by Bipolar Membrane Electrodialysis)

YÜKSEKLİSANS TEZİ

Cansın MEDİN

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum
Ocak, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**BORİK ASİT İÇERİKLİ TUZ ÇÖZELTİLERİNİN BİPOLAR MEMBRAN
ELEKTRODİYALİZ İLE PROSESLENMESİNDE BORİK ASİT DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Cansın MEDİN tarafından hazırlanan bu çalışma, 27/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Fatih DEMİR

Aslı ıslak imzalıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Aslı ıslak imzalıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ

Aslı ıslak imzalıdır

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

Enstitü Yönetim
Kurulunun/....../.... tarih
ve sayılı kararı.

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

Aslı ıslak imzalıdır

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK 1003 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 218M777

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak *Prof. Dr. Osman Nuri ATA* danışmanlığında sunulan “**Borik asit içerikli tuz çözeltilerinin bipolar membranlı elektrodializ ile proseslenmesinde borik asit davranışının incelenmesi**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	5	30
Kuramsal Temeller	26	30
Materyal ve Metot	17	35
Araştırma BulgularıTartışma	5	20
Sonuçlar ve Öneriler	3	20
Tezin Geneli	17	25

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

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Cansın MEDİN	Prof. Dr. Osman Nuri ATA
27.1.2023	27.1.2023
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

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

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

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

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamın süresince her aşamada yardım eden, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, çalışmalarımı yönlendiren ve cesaretlendiren değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya ve aynı zamanda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyip, çalışmalarım süresince yapmış olduğu katkılarından dolayı Doç. Dr. Arzu KANCA'ya, deneysel çalışmalarımı beraber yürüttüğüm ve çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Hülya ŞENOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Finansal desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan aileme, çalışmam boyunca dostluğu ve manevi destekleriyle hep yanımda olan Zeynep ALPSOY'a teşekkür ediyor, bu çalışmayı tamamlayabilmem için büyük çaba sarf eden teşekkürün en büyüğünü hak eden müstakbel eşim Mert ERTUĞRUL'a ithaf ediyorum.

Cansın MEDİN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BORİK ASİT İÇERİKLİ TUZ ÇÖZELTİLERİNİN BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE PROSESLENMESİNDE BORİK ASİT DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Cansın MEDİN

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Amaç: Bu çalışmada bipolar membranlı bir elektrodializ hücresinde borik asit içeren tuz çözeltilerinden borik asitin transfer davranışı ve tuzun asit ve baza dönüşümünün incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Çalışmada elektrokimyasal bir yöntem olan BMED kullanılmıştır. Her biri 64 cm² yüzey alanına sahip hücre içerisinde 5 AEM, 5 CEM ve 6 BM ve 17 akış düzenleyici (spacer) kullanılarak 17 kompartmandan oluşturulmuştur. Deneylerde parametre olarak; beslemedeki borik asit miktarı (0g, 10g, 20g, 25g ve 30g), çözelti akış hızları (10 L/dak, 15 L/dak, 20 L/dak ve 25 L/dak), ve başlangıç besleme pH sı (2 ve 5) seçilmiş ve çalışılmıştır. Bütün deneylerde başlangıçta asit, baz ve elektrolit konsantrasyonu 0,05 M ve her bir deney için beslemedeki başlangıç NaCl miktarı 130g'da sabit tutulmuştur.

Bulgular: Bu çalışma NaCl ve H₃BO₃ tuz karışımının, kation değişim, anyon değişim ve bipolar membranların kullanıldığı üç bölmeli bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Eş zamanlı tuzdan arındırma, asit ve baz geri kazanımı ve asidik koşullar altında H₃BO₃ saflaştırması için BMED uygulamasının uygulanabilirliği bu çalışmada test edilmiş ve teyit edilmiştir. Bu noktada BMED teknolojisi ile tuzsuzlaştırma, tuzun asit ve baz dönüşümü ve aynı süreçte bor geri kazanımının mümkün olacağı belirlenmiştir.

Sonuçlar: Başlangıç borik asit konsantrasyonu üç kat artırıldığında komşu kompartmanlara transfer olan toplam borik asit miktarı yaklaşık iki kat civarında olduğu tespit edilmiştir. Akış hızı 10 L/h den 25 L/h artırılması tuzun asit ve baz dönüşümüne yaklaşık %10 luk bir etki oluşturmuştur. Besleme çözeltisinin başlangıç pH sınırın asidik şartlarda diyaliz sürecinde borik asidin transfer davranışı üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, Borik Asit, NaCl, Elektrodializ, Bipolar Membran, İyon Değiştirici Membran

Ocak 2023, 76 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF BORIC ACID BEHAVIOR IN THE PROCESSING OF BORIC ACID CONTAINING SALT SOLUTIONS BY BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS

Cansın MEDİN

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Purpose: In this study, it was aimed to investigate the transfer behavior of boric acid from salt solutions containing boric acid and the conversion of salt to acid and base in a bipolar membrane electrodialysis cell.

Method: BMED, an electrochemical method, was used in the study. 5 AEMs, 5 CEMs and 6 BMs and 17 flow regulators (spacers) were used in a cell with a surface area of 64 cm² each, and 17 compartments were formed. As a parameter in the experiments, amount of boric acid in the feed (0g, 10g, 20g, 25g and 30g), solution flow rates (10 L/min, 15 L/min, 20 L/min and 25 L/min), and initial feed pH (2 and 5) was selected and studied. In all experiments, the initial concentration of acid, base and electrolyte was 0.05 M and the initial amount of NaCl in the feed was kept constant at 130 g for each experiment.

Findings: This study was carried out in a three-compartment cell using a mixture of NaCl and H₃BO₃ salts, cation exchange, anion exchange and bipolar membranes. The feasibility of BMED application for simultaneous desalination, acid and base recovery, and H₃BO₃ purification under acidic conditions was tested and confirmed in this study. At this point, it has been determined that desalination, acid and base conversion of salt and boron recovery in the same process will be possible with BMED technology.

Results: When the initial boric acid concentration was increased three times, it was determined that the total amount of boric acid transferred to the adjacent compartments was approximately two times. Increasing the flow rate from 10 L/h to 25 L/h had an effect of approximately 10% on the acid and base conversion of salt. It was determined that the initial pH of the feed solution did not have any effect on the transfer behavior of boric acid during the dialysis process under acidic conditions.

Keywords: Desalination, Boric Acid, NaCl, Electrodialysis, Bipolar Membrane, Ion Exchange Membrane

January 2023, 76 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	2
Bor ve Borik Asit	2
Bor.....	2
Bor ve bor bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Borun kullanım alanları.....	6
Türkiye bor rezervleri	6
Borik asit	7
Membran	8
Membran sistemlerin tarihsel gelişimi	8
Membran türleri	9
İzotropik membranlar.....	10
Anizotropik membranlar	11
Seramik, metal ve sıvı membranlar.....	12
Membran prosesler.....	12
Membran kirlenmesi	14
Elektrodiyaliz	15
Elektrodiyaliz sürecinin prensibi.....	15
Elektrodiyaliz hücresi.....	16
Elektrodiyaliz uygulamaları	16
İyon Değiştirici Membranlar.....	17
İyon değiştirici membran uygulamaları	20
İyon taşınması ve konsantrasyon polarizasyonu	20
Bipolar Membranlar	25

Bipolar membran uygulamaları.....	27
Bipolar membran gereksinimleri ve hazırlama	28
Bipolar membranlar ile elektroliz	29
MATERYAL VE METOT	31
Elektrodiyaliz Deneyleri	33
Asit (HCl) tankındaki asit konsantrasyon tayini	37
Baz (NaOH) tankındaki baz konsantrasyon tayini	37
Elektrolit (NaOH) tankındaki elektrolit konsantrasyon tayini	37
Besleme (H_3BO_3+NaCl) tankındaki Cl^- tayini	38
Asit (HCl) tankındaki borik asit miktar tayini	38
Baz (NaOH) tankındaki borik asit tayini	38
Besleme (H_3BO_3+NaCl) tankındaki borik asit tayini	38
Elektrolit (NaOH) tankındaki borik asit tayini.....	38
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	39
Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	39
Baz, Asit, Elektrolit ve Besleme Kompartmanlarında İncelenmesi.....	39
Tuzun, asit-baz oluşum ve dönüşümünün incelenmesi.....	43
Tuzsuzlaştırma	46
Akış Hızının Etkisi.....	47
Tuzun, asit-baz oluşum, dönüşüm ve desalinasyon dönüşümünün incelenmesi	47
Besleme pH'sının Etkisi.....	51
Borik asit ve desalinasyon dönüşümünün incelenmesi.....	51
SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	61

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bor'un Dünya Bileşenlerinde Dağılımı	3
Tablo 2. Bor Mineralleri: Ülkelere Göre Dünya Üretimi	4
Tablo 3. Bor ve Bileşiklerinin Ticari Açısından Önemli Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
Tablo 4. Borik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri.....	7
Tablo 5. Membran Prosesler ve Genel Özellikleri	13
Tablo 6. Üç Odalı Sistem PCCELL ED 64 004 Özellikleri (PCCell Gmbh)	32
Tablo 7. Hücrede Kullanılan Membranların Boyutları ve Sayısı (PCCell Gmbh)	32
Tablo 8. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell Gmbh)	33
Tablo 9. Farklı Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonlarının Asit, Baz, Elektolit ve Besleme Tankındaki Davranışının İncelenmesi İçin Deney Parametreleri.....	39
Tablo 10. Farklı Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonlarının Asit ve Bazın Oluşumu ve Tuzun Asit Ve Baza Dönüşümünün İncelenmesi İçin Deney Planı	43
Tablo 11. Farklı Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonlarının, Besleme Tankındaki Desalinasyon Dönüşümüne Olan Etkisinin İncelenmesi İçin Deney Parametreleri.....	46
Tablo 12. Akış Hızının Etkisinin İncelenmesi İçin Deney Planı	48
Tablo 13. Farklı Besleme pH'sının Borik Asit Konsantrasyonu ve Tuzsuzlaştırma Etkisinin İncelenmesi İçin Deney Planı	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. α -borun birim hücreleri, rombohedral yerleşim	2
Şekil 2. β -borun birim hücreleri, rombohedral yerleşim	3
Şekil 3. Başılca membran türlerinin şematik diyagramları	10
Şekil 4. Elektrodializ prensipleri (aem, anyon değişimli membranı, cem ise katyon değişimli membranı belirtir).....	15
Şekil 5. ED hücresinin şeması.....	16
Şekil 6. İyon değişim zarları ile elde edilen ayırma ilkeleri: membrandan ortak-iyonların dışlanması.....	17
Şekil 7. Sodyum ve klorür iyonlarının çözelti ile katyon değişim membranı (soldaki şekil) ve Donnan potansiyeli (sağdaki şekil) arasındaki konsantrasyon dağılımının şematik çizimi (Krol).....	19
Şekil 8. Membran-çözelti arayüzüne yakın gerçek (a) ve idealize edilmiş (b) konsantrasyon profilinin şeması, δ difüzyon sınır tabaka kalınlığıdır.....	22
Şekil 9. Konsantrasyon polarizasyonunu gösteren şematik diyagram: bir katyon değişim membranındaki ve sınır tabakalarındaki konsantrasyon profilleri ve iyonik akışlar (alt simge (+) pozitif yüklü karşı iyonu ifade eder, alt simge (-) negatif yüklü eş iyonu gösterir, mig bir göç akışına karşılık gelir ve difüzyon akısına diff, C_b t oplam çözelti konsantrasyonudur, C_m membran yüzeyindeki konsantrasyondur)....	23
Şekil 10. Aşırı sınırlayıcı bir akım (a) ve gerçek bir akım platosu (b) gösteren bir metal katot gösteren bir iyon değişim zarı için tipik akım- voltaj eğrileri	25
Şekil 11. Bipolar membranın prensipleri (cem, katyon değiştirici membran, aem ise anyon değiştirici membran).....	26
Şekil 12. Bipolar membranlarla asit ve baz üretimi (cem katyon değişim membranını, aem anyon değişim membranını ve bm bipolar membranı ifade eder).....	27
Şekil 13. Bipolar membranlarla akım düzeltme. A: Ters akım, fazlar arası bölgeden tuzun uzaklaştırılması ve su ayrışması (yüksek direnç), B: ileri akım, fazlar arası bölgeye tuz taşınması (düşük direnç).	30
Şekil 14. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi(1-2 anot –katot, 3-spacerlar, 4-birleştirme vidaları, 5-6 membranlar, 7-end spacerlar, 8-kapatma çerçeveleri) (PCCell Gmbh)	31
Şekil 15. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi (I katyon değişim end membran, II asit spacer, III anyon değişim	

membran, IV tuz spacer, V katyon değişim membran, VI bipolar membran, VII end spacer)(PCCell Gmbh).....	32
şekil 16. Deney sistemi seti	34
şekil 17. BMED sistemi (Kanca et al., 2022)	35
şekil 18. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarının baz içerisine taşınan borik asidin zamanla değişimi	40
şekil 19. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarının asit içerisine taşınan borik asidin zamanla değişimi	40
şekil 20. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarının elektrolit içerisine taşınan borik asidin zamanla değişimi.....	41
şekil 21. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında beslemedeki borik asit miktarının zamanla değişimi	41
şekil 22. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında baz oluşumunun zamanla değişimi	44
şekil 23. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında asit oluşumunun zamanla değişimi	44
şekil 24. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki tuzun asite dönüşümünün zamanla değişimi	45
şekil 25. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki tuzun baza dönüşümünün zamanla değişimi	45
şekil 26. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki desalinasyon dönüşümünün zamanla değişimi	47
şekil 27. Farklı akış hızlarında oluşan asit miktarının zamanla değişimi	48
şekil 28. Farklı akış hızlarında oluşan baz miktarının zamanla değişimi	49
şekil 29. Farklı akış hızlarında beslemedeki tuzun asite dönüşümünün zamanla değişimi.....	49
şekil 30. Farklı akış hızlarında beslemedeki tuzun baza dönüşümünün zamanla değişimi.....	50
şekil 31. Farklı akış hızlarında tuzsuzlaştırma % nin zamanla değişimi	51
şekil 32. Farklı besleme pH sında beslemedeki borik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	52
şekil 33. Farklı besleme pH sında tuzsuzlaştırmanın zamanla değişimi	53

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

AEM	Anyon değiştirici membran
AgNO ₃	Gümüş nitrat
B ₂ O ₃	Bor oksit
BG	Borojips
BM	Bipolar membran
BMED	Bipolar membran elektrodiyaliz
Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	Kolemanit
CaSO ₄ .2H ₂ O	Jips
CEM	Kasyon değiştirici membran
Cl ⁻	Klor
ED	Elektrodiyaliz
EDI	Elektrodeiyonizasyon
H ⁺	Hidrojen iyonu
H ₂ O	Su
H ₃ BO ₃	ortoborik asit
HBO ₂	metaborik asit
İO	İleri osmoz
K ₂ CrO ₄	Potasyum kromat
L	Litre
MD	Membran distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MK	Memran kontaktör
Na ⁺	Sodyum
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Tinkal
NaCl	Sodyum klorür
NF	Nanofiltrasyon
OH ⁻	Hidroksil iyonu
PG	Fosfojips
Pt/Ir	Platin/İridyum
PV	Pervaporasyon

Ti	Tinkal
TO	Ters Osmoz
UF	Ultrafiltrasyon

Simgeler

%	Yüzde
<	Küçüktür işareti
a_i	i bileşeninin aktivitesi
a_i^m	Membrandaki bileşen aktivitesi
a_i^s	Çözeltideki bileşen aktivitesi
C_0	Beslemedeki başlangıç konsantrasyonu
C_i	Üretilen asit/baz konsantrasyonu
cm^2	santimetre kare
C_{Cl}^m	Membrandaki klorür iyonu konsantrasyonu
C_{Na}^m	Memrandaki sodium iyonu konsantrasyonu
C^s	Çözelti konsantrasyonu
C^m	Membran yüzeyindeki konsantrasyon
C_{Cl}^s	Çözeltideki klor iyonu konsantrasyonu
C_{Na}^s	Çözeltideki sodyum iyonu konsantrasyonu
C_t	Herhangi bir andaki besleme konsantrasyonu
C_{Top}	Besleme çözeltisinin toplam ürün dönüşüm konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
dk	dakika
e^-	elektron
F	Faraday sabiti
g	Gram
J_i	Bileşen akısı
L	Litre
M	Molar
mA	Miliamper
mL	Mililitre
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık

t_i	İyonun taşıma sayısı
v	konvektif taşınım hızı
V_0	Besleme tankının ilk hacmi
x	Yön koordinatı
z	Elektrokimyasal değerlik
β	Beta
δ	Sigma
η_i	i bileşenin elektrokimyasal potansiyeli
μ_i	Kimyasal potansiyel
μ_i^0	Referans durumundaki kimyasal potansiyel
$\mu_i^{0,s}$	Referans durumundaki çözelti kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{0,m}$	Referans durumundaki membran kimyasal potansiyeli
μm	Mikrometre
Σ	Toplam sembolü
Φ_{Don}	Donnan potansiyeli
Φ^m	Membran potansiyeli
Φ^s	Çözelti potansiyeli
φ	Elektrik potansiyeli

GİRİŞ

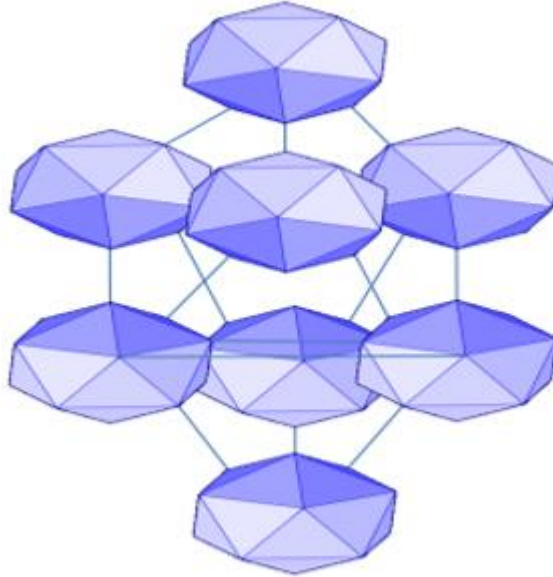
Ülkelerin ekonomisini etkileyen, gelişmesinde önemli rolü olan madenler ülkemizde de büyük önem taşır. Türkiye’de bulunan bor madenleri işlenilebilirlik kolaylığı açısından yüksek performansa sahiptir ve ticari açıdan dünya rezervinin %72’sine sahiptir. Türkiye’deki madenler, içerisindeki bor oranı diğer ülkelere kıyasla çok yüksektir. Borun, temizlik ürünlerinden silah ve uzay sanayisine kadar geniş bir kullanım alanı vardır. Türkiye dünya pazarında en büyük rezerv sahibi olarak bor piyasasını belirleyebilecek olma olanağına sahiptir. Ancak yeterli teknolojiye sahip olmadığımız için piyasayı gelişmiş ülkeler kontrol etmektedir. Bu alanda borun işlenilebilmesi için teknolojik eksiklik olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, tuzlardan asit üretiminde ön plana çıkan elektrodializ yöntemi ile bipolar membran kullanarak borik asit içeren tuz çözeltilerinden borik asidin davranışının incelenecektir. Elektrodializ prosesinde, bir elektrolit çözeltisinden iyonların uzaklaştırılması veya bu çözeltiyi konsantre hale getirmek için elektriksel potansiyel sürücü kuvvet olarak kullanılır (Krol, 1997). Bipolar membranlar, bir tarafında anyon değişim katmanı, diğer tarafında katyon değişim katmanı içeren membranlardır. Bipolar membranlarda, su ayrışması olağan su ayrışma dengesine kıyasla beklenenden çok daha hızlı gerçekleşir. Ellili yılların ortalarından beri bilinmesine rağmen (Frilette, 1956), son on yılda özel tip iyon değişim membranlarına, yani bipolar membranlara ilgi önemli bir şekilde artmıştır. Katyon ve anyon değişim membranları ile sıralı bir düzen halinde, bipolar membranların su ayrışma özelliği, tuz çözeltisinden asit ve baz üretmek için kullanılabilir. Bipolar membranlar, su ayrıştırma yetenekleri, istenmeyen çevre kirliliğine sebep olacak ürün oluşturmaması, asit ve baz üretmek için enerji açısından verimli bir süreç olduğu için büyük ilgi görmektedir.

KURAMSAL TEMELLER

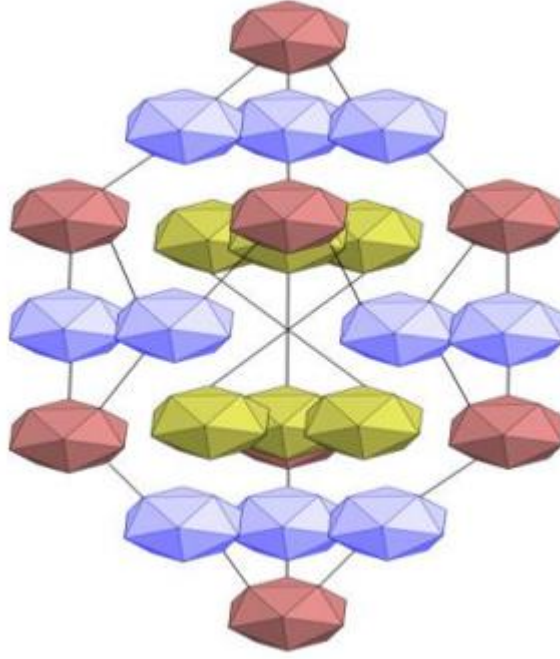
Bor ve Borik Asit

Bor

Bor kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından grubundaki diğer elementlerden önemli ölçüde farklıdır. Bor, indirgeme gücünün yüksekliği dışında, periyodik tablodaki komşu elementlere göre az benzerlik gösterir (Oganov et al., 2009), (Jeffrey & Parks, 2005), (Cueilleron & Thevenot, 1977). Element halindeki bor nadirdir ve zor hazırlama prosedüründe, bor kimyasının deneysel ve teorik çalışmalarına kısıtlamalar getirir. Bor üzerinde çalışan araştırmacılar ve kimyagerler sürekli ilerleme kaydediyor ancak yeni sonuçlar genellikle önceki sonuçlarla çelişiyor ve belirsizlikler devam ediyor. Bor, toprakta çoğunlukla eser element ve yer kabuğunda düşük miktarda bulunan bir elementtir (Gale, 1964), (E. Muettetries, 1967). Elementer bor, kahverengi renkli ince kristalli (amorf bor) ve koyu gri renkli kristalli bor olarak tanınır. Atmosferik basınçta borun iki kristal yapısı, yani α -eşkenar dörtgen bor (Şekil 1) ve β -eşkenar dörtgen bor (Şekil 2) bulunur (Albert & Hillebrecht, 2009). Tablo 1'e göre bor, Dünya'nın çeşitli bileşenlerinde dağılım göstermektedir (Nemodruk et al., 1969).



Şekil 1. α -borun birim hücreleri, rombohedral yerleşim (Albert & Hillebrecht, 2009).



Şekil 2. β -borun birim hücreleri, rombohedral yerleşim (Albert & Hillebrecht, 2009).

Tablo 1. Bor'un Dünya Bileşenlerinde Dağılımı (Nemodruk et al., 1969)

Kaynak	Bor ağırlık yüzdesi
Yerkabuğu	$1 * 10^{-3}$
Tortul kayaçlar	$1.2 * 10^{-3}$
Topraklar	$1 * 10^{-3}$
Deniz killeri	$5 * 10^{-3}$
Deniz suyu (kuru kalıntı)	$1.5 * 10^{-3}$
Tuz Kaynakları (kuru kalıntı)	$(3-20) * 10^{-3}$
Deniz bitkileri (kül)	$1.5 * 10^{-3}$
Deniz hayvanları (kül)	$(3-100) * 10^{-3}$
Yonca, alfalfa (kuru madde)	$(7-57) * 10^{-3}$

Bor bileşikleri doğada yaygın olmasına rağmen, doğal olarak bor içeren mineraller birkaç yerde bulunur. Borik asit içeren suyun buharlaşması sonucu, Kaliforniya gibi kurak bölgelerde boratça zengin üst topraklarda bor birikmiştir. Eski volkanik aktivite veya kaplıcalar gibi termal aktivite alanlarında büyük bor mineralleri yatakları mevcuttur (Adams, 1964) (E. Muettetries, 1967). Tablo 2, bor üreten başlıca ülkeleri göstermektedir (Crangle, 2014).

Tablo 2. Bor Mineralleri: Ülkelere Göre Dünya Üretimi (Crangle, 2014)

Ülke	Üretim Yılı (Bin metrik ton)				
	2008	2009	2010	2011	2012
Arjantin	786	500	623	649	650
Bolivya	56	86	97	135	130
Şili	583	608	504	489	444
Çin ¹	140	145	150	150	160
Peru	350	187	293	199	104
Rusya ²	400	400	400	400	400
Türkiye ³	2139	1800	2200	2273	2500

1) Bor oksit(B₂O₃) eşdeğeri

2) Harmanlanmış Rus datoliti

3) Cevherden elde edilen konsantreler

Bor ve bor bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Dünyadaki en önemli bor yatakları sırasıyla Türkiye, ABD ve Rusya'dır. B₂O₃ bazında rezerv olarak düşünüldüğünde dünyanın toplam bor rezervi 885 milyon tondur. Buna 363 milyon ton kesin rezerv ve 522 milyon ton olası rezerv dahildir. Türkiye bor rezervlerine göre 224 milyon tonu kesin, 339 milyon tonu olası rezerv olmak üzere 563 milyon tondur. Buna ek olarak, Türkiye'nin toplam dünya bor rezervleri içindeki payı %72 iken, kesin rezervlerin %68'ine sahiptir (Kar et al., 2006). Tablo 3'te bor ve önemli bor bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 3. Bor ve Bileşiklerinin Ticari Açıdan Önemli Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. (E. L. Muettetries, 1967) (Windholz et al., 1983).

Malzeme	Bağlı Moleküler Ağırlık	Renk	% Bor	Bağlı Yoğunluk	Suda Çözünürlük	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Boraks Pentahidrat	291.35	Beyaz	14.85	1.81	3.6 g/100 g 20 °C	742	-
Boraks	381.37	Renksiz	11.34	1.73	5.92 g/100 g 25 °C	75, ayrışır	-
Üleksit	810.6	Beyaz	13.33	1.62	Az Çözünür	Ayrışır	-
Kolemanit	411.1	Beyaz	15.78	2.42	Az Çözünür	Ayrışır	-
Sodyum Perborat Tetrahidrat	153.9	Beyaz	7.03	1.73	23 g/ litre 20 °C	Ayrışır	-
Sodyum Perborat Monohidrat	99.8	Beyaz	10.83	-	15 g/ litre 20 °C	Ayrışır	-
Borik Asit	61.84	Renksiz	17.48	1.435 15°C'de	63.5 g/ litre 30 °C	169	-
Susuz Boraks	201.22	Beyaz	21.49	2.367	2.5556 g/ 100 g 25 °C	741	1575
Bor Oksit	69.62	Renksiz	31.06	2.46	Az Çözünür	450	1860
Bor	10.81	Siyah Kristal veya sarı kahverengi amorf	100	2.3	Çözünmez	2300	Yaklaşık 3500

Borun kullanım alanları

Bor, sanayi, yalıtım, seramik ve türevleri, temizlik malzemeleri, yangın söndürücüler, tarım alanları, malzeme mühendisliği teknolojileri, sağlık, deterjan, kozmetik, inşaat sektörü başta olmak üzere çimento gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. (Garrett, 1998).

Bor mineralleri, cam üretim sanayisinde sık kullanılmaktadır. Ürünün işlenmesi sırasında akışkanlığı ve yüzey direncini arttırmak amacıyla bor mineralleri kullanılır. Cam endüstrisinde bor ve türevleri, yalıtım ara maddesi olarak kullanılan cam elyaflarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda uçaklar, uzay gemileri ve aerodinamik özellikleri esas alan tüm hava platformları gibi aerodinamik endüstrilerde kullanılmaya başlanmıştır (Yiğitbaşıoğlu, 2014).

Bor bileşikleri, havacılık endüstrisinde yakıt bileşeni olarak kullanılabilir. Yanıcı olmasına rağmen yüksek yanıcılık, ulaşım sektöründe kullanım için avantajlı olduğunu göstermektedir. Bor bileşikleri, yakıtta yüksek performans verdiği için füze (roket vb.) yakıtlarında da kullanılabilir (Çetin et al., 2003).

Bor karbür, nötron tutma özelliği sayesinde nükleer enerji santralinde, reaktor atıklarının nötron yayılımını engellemek amacıyla depolama işleminde kullanılmaktadır. (Karaçay et al., 2012).

Sodyum perborat gibi bor türevleri temizlik ve hijyen endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ağartıcı, bakterisit, beyazlatıcı gibi birçok etkiye sahip olan bor ve türevleri içeriğinde bol miktarda bulunan aktif oksijen sayesinde temizleme aşamalarında etkili sonuçlar vermektedir. Kozmetik alanlarda da yumuşatma, güçlendirme ve yoğun olarak birçok işlemi gerçekleştirir (Yenmez, 2009).

Türkiye bor rezervleri

Dünyadaki kesin bor rezervlerinin yaklaşık % 68'i Türkiye'dedir. Bu kaynak miktar olarak yaklaşık 2,5 milyar tona karşılık gelmekte ve diğer rezerv sahibi ülkelere kıyasla yüksek tenörlü ve kalitelidir. Birçok endüstriyel hammadde bor minerallerinden üretilmektedir. Türkiye'de bor sektörünün kurulduğu iki merkez bulunmaktadır. Türkiye'de Etibank Bandırma boraks ve borik asit fabrikalarında borik asit, bor trioksit, rafine boraks dekahidrat, rafine ve rafine edilmemiş susuz boraks ve sodyum perborat üretimi sırasında, prosesin bazı aşamalarında çeşitli oranlarda B_2O_3 içeren katı ve sıvı atıklar oluşmaktadır (Erdoğan et al., 1998). Diğer ise Etibank Eskişehir- Kırka bor türevleri fabrikası. Bu merkezler, cevherlerin bazı değerli içeriklerinin kaybolması gibi üretim sırasında karşılaşılan sorunların yanı sıra yan ürünün (atık çamur) çevreye de birçok etkisi olmaktadır (Genç et al., 1997). Bor mineralleri

yapılarında farklı miktarlarda B_2O_3 içerir. Bor minerallerinin endüstriyel uygulaması için önemli olan faktör B_2O_3 içeriğidir. Türkiye'deki bor mineralleri zengin B_2O_3 'e sahiptir. Türkiye'nin önemli bor mineralleri tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve üleksittir (Balat, 2007).

Borik asit ve fosforik asit üretim endüstrisinden elde edilen ürünle birlikte yan üründe oluşmaktadır bunlar; borojips (BG) ve fosfojipstir (PG). Bu yan ürünler kısmen rafine edilerek, çimentonun katkı maddesi olarak kullanılabilir. Borik asit üretimi sonunda atık çamur, içeriğindeki jips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve yaklaşık %11 B_2O_3 'ten oluşur. İçeriğindeki B_2O_3 miktarı sebebiyle endüstride hammadde olarak kullanılmaktadır. Yan ürün olarak Etibank Vakfı'nın Türkiye'deki borik asit fabrikalarından yılda yaklaşık 90.000-ton BG üretilmektedir. Atık çamurdaki B_2O_3 de ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır (Demirbas, 2001). PG, dehidrat işlemiyle fosforik asit üretiminin önemli bir endüstriyel yan ürünüdür. Türkiye'de her yıl 3 milyon ton PG üretilmekte ve ciddi depolama ve çevre sorunlarına neden olmaktadır (Edward Arnold, 1970).

Borik asit

Borik asit, (borasis asit ya da ortoborik asit olarak da adlandırılır) borun zayıf bir asitidir. Serbest haldeki iki borik asit formu şunlardır: metaborik asit, HBO_2 ve ortoborik asit H_3BO_3 . Ortoborik asit veya basitçe borik asit, mineral sassolitten elde edilir ve ince, mumsu ve beyaz pullar şeklinde kristalleşir. Kristalin borik asit, esasen hidrojen bağları ile bir arada tutulan H_3BO_3 moleküllerinin katmanlarıdır (Kochkodan et al., 2015). Borik asidin bazı önemli fizikokimyasal özellikleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Borik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri (Nemodruk et al., 1969),(Nies & Campbell, 1964)

Özellik	Birim	Sayısal değer
Yoğunluk	g/cm^3	1.48-1.51
Dehidrasyon ısısı (kristal ortoborik asit oluşturmak için)	kcal/mol borik asit	-9.3 (25°C)
Buharlaşma ısısı	kcal/mol borik asit	23.43
Çözeltinin ısısı (0,05M'lik bir çözelti oluşturmak için)	kcal/mol borik asit	-5.166

Borik asit ısıtıldığında su kaybederek metaborik asidin üç farklı kristal formuna dönüşür. Yüksek sıcaklıkta daha fazla ısıtma üzerine HBO_2 ve B_2O_3 içeren viskoz bir sıvının bileşimi gözlenmiştir (Nies & Campbell, 1964) (Kracek et al., 1938).

Membran

Membran sistemlerin tarihsel gelişimi

1950 yılı sonlarında, modern membran biliminin kullanımı geliştirildi, buna karşılık membranlar laboratuvar uygulamalarında ve küçük kapasiteli özel endüstriyel uygulamalarda kullanıldı. Önemli bir membran endüstrisi henüz yoktu. Membranlar, bir ayırma işlemi olarak yaygın kullanımlarını engelleyen dört sorundan muzdaripti, yeni bir uygulama olduğu için çok güvenilirmez, çok yavaş, düşük seçicilik ve çok pahalıydılar. Son 30 yılda bu sorunların her birine çözümler geliştirildi ve membran temelli ayırma işlemleri artık yaygınlaştı (Baker, 2012).

Membran işlemiyle ayırma yöntemi işleminin yaygınlaşması ve endüstride kullanım için yapılan ilk çalışmalar hatasız, yüksek akılı, anizotropik ters ozmoz membranları yapmak için Loeb-Sourirajan sürecinin gelişmesiydi (Loeb & Sourirajan, 1962). Bu membranlar, mekanik mukavemet sağlayan çok daha kalın fakat çok daha geçirgen mikro gözenekli bir destek üzerinde ultra ince, seçici bir yüzey filminden oluşur. İlk Loeb-Sourirajan ters ozmoz membranının akısı, o zamanlar mevcut olan herhangi bir membranından 10 kat daha yüksekti ve ters ozmoz, suyu tuzdan arındırmak için potansiyel olarak pratik bir yöntem haline getirdi. Loeb ve Sourirajan'ın çalışmaları ve ABD İçişleri Bakanlığı, Tuzlu Su Ofisi'nden büyük miktarlarda araştırma ve geliştirme desteği zamanında infüzyonu, ters ozmozun ticarileştirilmesiyle sonuçlandı ve ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonun geliştirilmesinde önemli bir faktördü(Baker, 2012).

Membranların bu endüstriyel uygulamalarının gelişmesiyle eş zamanlı olarak, medikal işlemler için, özellikle yapay böbrek için membranların bağımsız gelişimi oldu. Teknolojiyi geniş çapta kullanmak üzere geliştirmek neredeyse 20 yıl sürdü, ancak bu gelişmeler 1960'ların başında tamamlandı. Bu gelişmelerin sonucunda, yapay organlarda membran kullanılması, hayat kurtaran önemli bir prosedür haline geldi. Şu anda 800.000'den fazla insan diyaliz işlemi olarak bilinen yapay böbrek tarafından besleniyor ve her yıl giderek artan sayıyla birlikte, bir milyon daha insan açık kalp ameliyatına giriyor, bu prosedür membran kan oksijenatörünün geliştirilmesiyle mümkün oldu. Bu cihazların satışları, toplam endüstriyel membran ayırma pazarını rahatlıkla aşmaktadır(Baker, 2012).

1960'dan 1980'e kadar olan dönem, membran teknolojisinin durumunda önemli bir değişiklik yarattı. Orijinal Loeb-Sourirajan tekniğine dayanarak, yüksek performanslı membranlar yapmak için arayüzey polimerizasyonu ve çok katmanlı kompozit döküm ve kaplama dahil diğer membran oluşum süreçleri geliştirildi. Bu prosesler kullanılarak, artık çok sayıda şirket tarafından 0.1 µm veya daha az inceliğe sahip seçici katmanlara sahip membranlar üretilmektedir. Membranları geniş membran alanlı spiral sargılı, içi boş ince fiber, kılcal ve

plaka ve çerçeve modüllerine paketlenme yöntemleri de geliştirildi ve membran stabilitesinin iyileştirilmesinde ilerlemeler kaydedildi. 1980'e gelindiğinde, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz, dünya çapında büyük tesisler kurulu olan yerleşik süreçlerdi.

1980'lerdeki gelişmenin başlangıcı, membran gaz ayırma proseslerinin endüstriyel olarak ortaya çıkmasıydı. 1980'de tanıtılan hidrojen ayrımı için Monsanto Prism® membrane ilk büyük gelişme olarak kabul edilmiştir (Henis & Tripodi, 1980). Birkaç yıl içinde Dow, nitrojeni havadan ayıracak sistemler ürettiyordu ve Cynara ve Separex, karbondioksiti doğal gazdan ayıracak sistemler ürettiyordu. 1980 yıllarının son gelişmesi olarak kabul edilen, alkolden suyun uzaklaştırılması (dehidrasyon) için pervaporasyonun sistemlerinin geliştirilmesi ilk ticari gelişme olarak kabul edilmiştir. Şu anda 100'den fazla etanol ve izopropanol pervaporasyon dehidrasyon tesisi kuruldu (Baker, 2012).

Membran türleri

Membran, kendisiyle etkileşim halinde olan kimyasalların geçişini yumuşatan ayrı, ince bir arayüz tabakasıdır. Bu arayüz moleküler olarak homojen olabilir, yani bileşim ve yapı bakımından tamamen üniform olabilir veya gözenekler içeren veya bir tür katmanlı yapıdan oluşan kimyasal veya fiziksel olarak heterojen olabilir. Normal bir filtre, bu membran tanımını karşılar, ancak geleneksel olarak filtre terimi genellikle 1 ila 10 µm'den büyük partikül süspansiyonlarını ayıran yapılarla sınırlıdır (Baker, 2012).

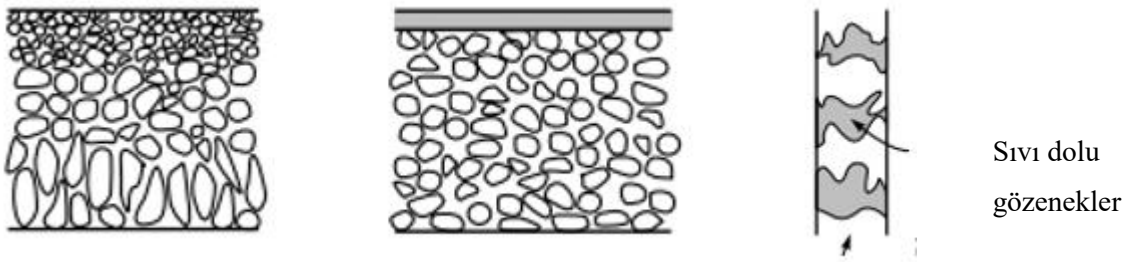
Simetrik membranlar



İzotropik mikrogözenekli membran Gözeneksiz yoğun membran Elektrik yüklü membran

Anizotropik membranlar

Desteklenen sıvı membran



Loeb-Sourirajan anizotropik membran İnce film kompozit anizotropik membran Polimer matriks

Şekil 3. Başlıca membran türlerinin şematik diyagramları (Baker, 2012).

İzotropik membranlar

Mikro gözenekli membranlar

Mikro gözenekli bir membran, yapı ve işlev olarak geleneksel bir filtreye çok benzer. Rastgele dağılmış, birbirine bağlı gözeneklere sahip sert, oldukça boşluklu bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bu gözenekler, 0,01 ila 10 μm mertebesinde, son derece küçük olmaları ile geleneksel bir filtredekilerden farklıdır. Membranın en büyük gözeneginden boyut olarak büyük olan parçacıklar membrandan geçemez. En büyük ve en küçük gözenek olan parçacıkların geçişi membranın gözenek boyut dağılımına göre değişiklik gösterir. Membrandaki küçük olan gözenekten daha küçük olan parçacıklar membrandan geçebilirler. Buna bağlı olarak, mikro gözenekli membran kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde çözünen maddelerin ayrılması, molekülerin ve membranın gözenek boyutu dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, örneğin ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi, mikro gözenekli membranlar ile yalnızca boyut olarak önemli ölçüde farklılık gösteren moleküller etkin bir şekilde ayrılabilir.(Baker, 2012)

Gözeneksiz, yoğun membranlar

Gözeneksiz, yoğun membranlar, basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel gradyanının itici gücü altında geçirgenlerin difüzyon yoluyla taşındığı yoğun bir film den oluşur. Bir karışımın çeşitli bileşenlerinin ayrılması, bunların membran materyalindeki difüzyon ve çözünürlükleri ile belirlenen membran içindeki nispi taşıma oranları ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, gözeneksiz, yoğun membranlar, membran malzemesindeki konsantrasyonları (yani, çözünürlükleri) önemli ölçüde farklıysa, benzer boyuttaki geçirgenleri ayırabilir. Gaz ayırma, pervaporasyon ve ters ozmoz, kullanarak yapılan ayırma süreçleri için yoğun membranlar kullanır. Genellikle, bu membranlar akıyı iyileştirmek için anizotropik bir yapıya sahiptir (Baker, 2012).

Elektrik yüklü membranlar

Elektrik yüklü membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak en yaygın olarak gözenek duvarları sabit pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşıyan çok ince mikro gözeneklidir. Sabit pozitif yüklü iyonlara sahip bir membran, çevreleyen sıvıdaki anyonları bağladığı için anyon değişim membranı olarak adlandırılır. Benzer şekilde, sabit negatif yüklü iyonlar içeren bir membrana katyon değişim membranı denir. Yüklü membranlarla ayırma, esas olarak membran yapısının sabit iyonlarıyla aynı yüklü iyonların dışlanmasıyla ve çok daha az ölçüde gözenek boyutuyla sağlanır. Ayırma, çözeltideki iyonların yükünden ve konsantrasyonundan etkilenir. Tek değerli iyonlar, iki değerli iyonlardan daha az etkili bir şekilde hariç tutulur ve yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerde seçicilik azalır. Elektrodializde elektrolit çözeltilerinin işlenmesi için elektrik yüklü membranlar kullanılır (Baker, 2012).

Anizotropik membranlar

Membranın kalınlığı, türlerin membrandan geçiş hızını etkilemektedir. Kalınlık arttıkça membrana nüfuz eden parçanın geçiş hızı azalmaktadır. Ekonomik olarak, membran ayırma proseslerinde yüksek taşıma hızı istenilen bir durumdur; buna bağlı olarak, membran mümkün olduğunca kalınlığı az olmalıdır. Geleneksel film üretim teknolojisi, mekanik olarak güçlü, hatasız filmlerin üretimini yaklaşık 20 µm kalınlıkla sınırlar. 1990'lı yılların sonundan günümüze kadar anizotropik membran yapıları üretmek için membran üretim tekniklerinin geliştirilmesi membran teknolojisinin en büyük atılımlarından biriydi. Anizotropik membranlar, ince bir üst tabakadan oluşur ve çok daha kalın, gözenekli bir alt yapı üzerinde desteklenmiş şekildedir. Yüzey tabakası ve alt yapısı tek bir işlemde veya ayrı ayrı oluşturulabilir. Kompozit membranlarda katmanlar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik oranları, yalnızca yüzey tabakası tarafından belirlenir; alt yapı mekanik destek işlevi görür. Anizotropik membranlar tarafından sağlanan

daha yüksek akıların avantajları o kadar büyüktür ki, hemen hemen tüm ticari prosesler bu membranları kullanır (Baker, 2012).

Seramik, metal ve sıvı membranlar

Şimdiye kadarki tartışma, membran malzemelerinin organik polimerler olduğunu ve aslında ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğunun polimer bazlı olduğu düşünülmektedir. Son yıllarda ise, minimum düzeyde klasik malzemelerden üretilen membranlara ilgi artmıştır. Mikro gözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar, solvent direnci ve termal stabilitenin gerekli olduğu ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için yoğun metal membranlar, özellikle paladyum membranlar düşünülmekte ve taşıyıcıyla kolaylaştırılmış taşıma işlemleri için destekli sıvı filmler geliştirilmektedir (Baker, 2012).

Membran prosesler

Membran proseslerinin işletiminde itici güç, taşınım mekanizması, geçirgenlik, seçicilik en önemli parametrelerdir. Bu parametreler, su arıtımı, enerji verimliliği ve geri kazanım hedeflerini etkilediği için, bu bölümde yalnızca basınç sürücü kuvveti ile çalışan membranlar hakkında bilgi verilmemiş, aynı zamanda elektrodializ (ED) gibi farklı sürücü kuvvet ve taşınım mekanizmalarına sahip membran prosesler de ele alınmıştır. Bütün proseslerde temel amaç, farklı bileşikler için farklı seçiciliğe sahip yarı geçirgen bir bariyer olan membran boyunca sürücü kuvvetin homojen bir şekilde uygulanmasıdır. Sürücü kuvvetin membran boyunca eşit oranda dağılımının sağlanması ve hidrodinamik şartların kontrol edilebilmesi, modül geliştirme ve membran proseslerinin tasarımında oldukça önemli ve karmaşık bir süreçtir. Tablo 5’de özellikleri kısaca verilen mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (TO), ileri osmoz (İO), membran distilasyonu (MD), elektrodializ (ED), elektrodeiyonizasyon (EDI), pervaporasyon (PV) ve membran kontaktör (MK) prosesleri hakkında genel bilgiler sunulmuştur (Koyuncu, 2018).

Tablo 5. Membran Prosesler ve Genel Özellikleri (Koyuncu, 2018)

Membran Proses	MF	UF	NF	TO	İO	MD	ED	EDI	PV	MK
Membran Tipi	Gözenekli	Gözenekli	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözenekli	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözenekli
Membran Yapısı	Simetrik, asimetrik	Asimetrik	Asimetrik, ince film kompozit	İnce film kompozit	Asimetrik, ince film kompozit	Simetrik	Simetrik, kompozit	Simetrik, kompozit	Asimetrik, kompozit	Simetrik, asimetrik
Sürücü Kuvvet	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Kons. farklılığı	Sıcaklık/ basınç	Elektriksel potansiyel farklılığı	Elektriksel potansiyel farklılığı	Kons. ve buhar basıncı farkı	Kons. ve buhar basıncı farkı
Tipik Kullanım Alanları	Askıda katı madde giderimi	Virüsler, kolloidler makromoleküllerin giderimi	İyonlar ve renk giderimi, su yumuşatma	İyonlar ve küçük moleküllerin giderimi	İyonlar ve küçük moleküllerin giderimi	İyonlar ve küçük moleküller	İyon giderimi, ultra saf su üretimi	İyon giderimi, ultra saf su üretimi	Uçucu küçük moleküllerin su giderimi	Uçucu küçük moleküllerin giderimi
Geçirgenlik Dışında Performans Göstergesi	Gözenek çapı	MWCO	MgSO ₄ giderimi	NaCl giderimi	Su akısı, Ters tuz akısı	Sıvı geçiş basıncı (LEP)	Etkin iyon giderimi	Etkin iyon giderimi	Nihai ürün saflık oranı	Seçicilik
Membran Tertip Tarzı	Düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler	Düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka,	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka, tübüler	Düz plaka, tübüler	Düz plaka, tübüler	İçi boşluklu fiber, düz plaka
Tipik İşletme Basıncı	0,1-2	0,5-5	3-15	8-60	-	-	-	-	-	-

Membran kirlenmesi

Membranlarda tıkanma, tıkanmanın yada kirlenmenin temizlendiği tersinir kirlenme ve geri döndürülemez kirlenme olarak sınıflandırılabilir. Tersinir kirlenme (geri yıkanabilir), membran reddetme yüzeyindeki malzemelerin kek tabakası veya konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle oluşur. Geri yıkanabilir tersinir kirlenmeye sahip membran, geri yıkama veya hidrodinamik ovma (yüzey yıkama) gibi uygun fiziksel yıkama protokolü ile eski haline getirilebilirken, geri yıkanamayan tersinir kirlilik sadece kimyasal temizleme ile giderilebilir. Geri dönüşü olmayan kirlenme, kimyasal adsorpsiyon ve gözenek tıkanma mekanizmalarıyla meydana gelir. Membran yapısını bozan ve geri dönüşü mümkün olmayan kontamine durumunda, membran akısındaki kayıp, hidrodinamik veya kimyasal olarak geri kazanılamaz. Bu durumda membranlara, kimyasal temizlik yapılarak çıkan sonuca göre değiştirilmesi gerekliliğine karar verilir. Kütle aktarımı, malzemelerin membran yüzeylerine ve/veya membran gözeneklerine bağlanmasına, birikmesine veya adsorpsiyonuna yol açabilir. Bu nedenle, membran modüllerinin hidrodinamik özelliklerini ve besleme sularının kimyasal özelliklerini değiştirebilecek herhangi bir faktör, genel membran performansını etkileyecektir (Zhou & Smith, 2001). Sonuç olarak, birleşik fiziksel ve kimyasal etkiler yapışma derecesini kontrol edecek ve ayrıca kirlenmenin ne kadar şiddetli olduğunu ve onu kontrol etmede hangi stratejilerin etkili olacağını belirleyecektir (Pearce, 2007). Kirleticiler aşağıdaki dört kategoriye ayrılabilir:

Partiküller: inorganik veya organik partiküller/kolloidler, membran yüzeyini fiziksel olarak kaplayabilen ve gözenekleri tıkayabilen veya bir kek tabakasının gelişmesiyle yüzeye taşınmasını engelleyebilen tıkayıcı maddeler olarak işlev görür.

Organik: adsorpsiyon yoluyla membrana bağlanacak çözünmüş bileşenler ve kolloidler (örn. humik ve fulvik asitler, hidrofilik ve hidrofobik malzemeler ve proteinler).

İnorganik: pH değişikliği (ölçeklenme) veya oksidasyon (örn. demir veya mangan oksitleri) nedeniyle membran yüzeyinde çökeltme eğiliminde olan çözünmüş bileşenler (örn. demir, mangan ve silika). Pıhtılaştırıcı/flokülan kalıntıları ayrıca inorganik tıkayıcı maddeler olarak mevcut olabilir.

Mikrobiyolojik organizmalar: Mikrobiyolojik kategori, algler gibi bitkisel maddeleri ve membranlara yapışabilen ve biyo-kirlenmeye (biyofilm oluşumu) neden olabilen bakteriler gibi mikroorganizmaları kapsar.

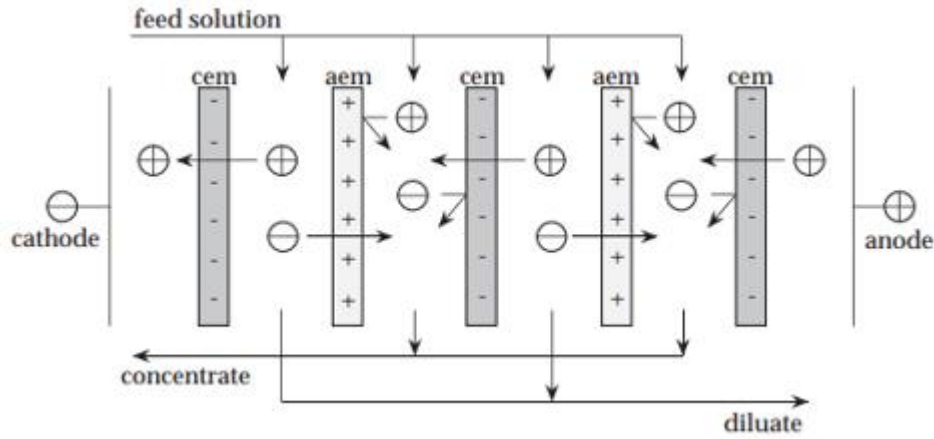
Ham suyun içerisinde, geniş aralıklı ince bir partikül dağılımı, çözünmüş organik bileşikler, kolloidler, daha az çözünür tuzlar ve biyolojik büyüme membran kirlenmesine neden

olan başlıca kirleticilerdir. Farklı kirleticilerin neden olduğu kirlenmenin farklı mekanizmalarla meydana geldiği düşünülebilir. Son araştırmalar altı temel kirlenme mekanizması belirlemiştir: (i) gözenek tıkama, (ii) kek oluşumu, (iii) konsantrasyon polarizasyonu, (iv) organik adsorpsiyon, (v) inorganik çökelme ve (vi) biyolojik kirlenme (Guo et al., 2012).

Elektrodiyaliz

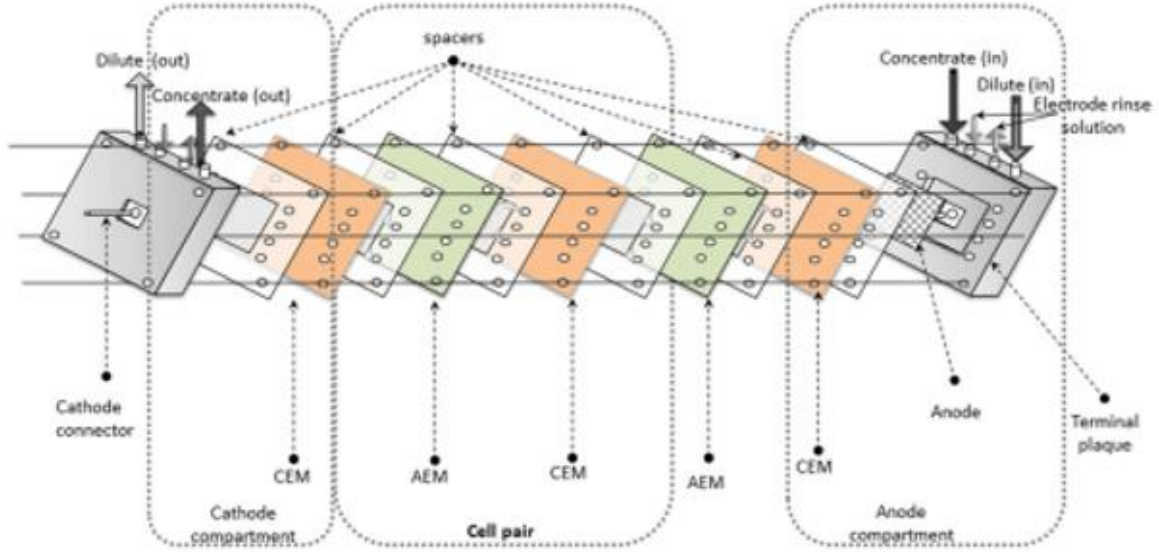
Elektrodiyaliz sürecinin prensibi

Elektrodiyaliz süreci, elektrolit çözeltisinden iyonları uzaklaştırmak veya bu çözeltiyi konsantre hale getirmektir. Sürücü kuvvet olarak elektrik potansiyeline dayalı bir işlemdir. Elektrodiyaliz prensipleri şekil 4'te gösterilmiştir. Tuzlu bir su çözeltisi, iki elektrot arasında değişen bir dizi katyon değiştirici membran ve anyon değiştirici membran içeren bir membran yığımına beslenir. Bir elektriksel potansiyel uygulandığında, anyonlar pozitif yüklü anoda ve katyonlar negatif yüklü katoda doğru taşınır. Yük etkileşimi, yani Donnan dışlama mekanizması nedeniyle, katyon değişim zarları anyonları tutarken katyonlar bu membranlardan kolayca taşınır. Benzer şekilde katyonlar, anyon değişim membranları tarafından tutulurken, bu membranlardan anyonların taşınması gerçekleşebilir. Şekil 4'te gösterildiği gibi, sonuç, besleme çözeltisinin iyonlarla zenginleştirilmiş bir çözeltiye (konsantre) ve iyonları tükenmiş bir çözeltiye (seyreltici) ayrılmasıdır (Krol, 1997).



Şekil 4. Elektrodiyaliz prensipleri (aem, anyon değişimli membranı, cem ise katyon değişimli membranı belirtir)(Krol, 1997).

Elektrodiyaliz hücresi



Şekil 5. ED hücresinin şeması (Ali et al., 2018).

Bir elektrodiyaliz sistemindeki spacer ve membranların düzeni Şekil 5'te gösterilmektedir. Akış düzenleyiciler membranları ayırmakla ve hücrelerdeki çözeltilerin uygun şekilde karışmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda çerçevelerinde yığındaki iki farklı akış akışı için manifoldları da içerirler. Elektrodiyalizin verimini etkileyen pratik problemler, konsantrasyon polarizasyonu ve membran tıkanmasıdır. Sınırlayıcı akım yoğunluğunu belirleyen konsantrasyon polarizasyonu, yığındaki besleme akışının hidrodinamik parametreleri tarafından kontrol edilir. Membran tıkanması, "yerinde temizleme" veya elektrodiyalizin tersine çevrilmesi olarak adlandırılan bir teknikle kontrol edilir (Katz, 1979).

Elektrodiyalizdeki toplam maliyetler, tesis sermayesi ile tesis işletme maliyetlerinin toplamıdır. Sermaye ile ilgili maliyetler, belirli bir kapasite tesisi ve belirli bir besleme ve ürün konsantrasyonu için gerekli membran alanı ile orantılıdır. İşletme maliyetleri, aktarılan iyonların fonksiyonu olan gerekli tuzdan arındırma enerjisiyle, yani besleme ve üretim konsantrasyonu arasındaki konsantrasyon farkıyla orantılıdır (Strathmann, 2010).

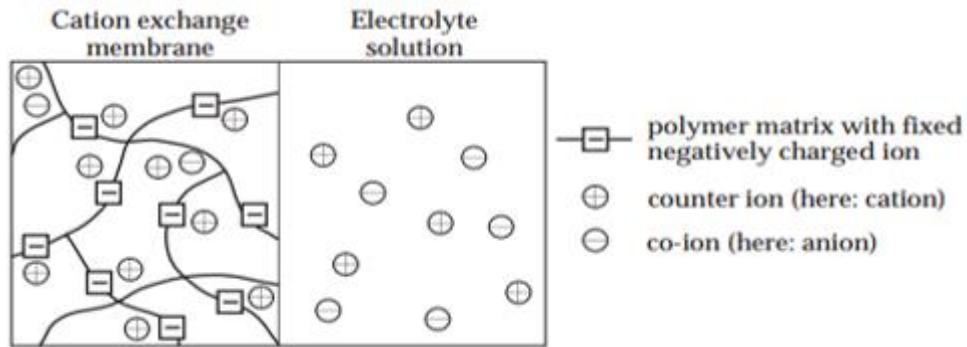
Elektrodiyaliz uygulamaları

Elektrodiyalizin en önemli uygulaması tuzlu sudan içme suyu üretimidir (Strathmann et al., 1992), (Xiujuan et al., 1995). Ayrıca elektrodiyaliz, atık su arıtımından (Korngold et al., 1977) gıda işleme endüstrisindeki uygulamalara (örneğin peynir altı suyunun tuzunun giderilmesi veya şarabın asidinin giderilmesi (Lopez Leiva, 1988)) kadar değişen çok sayıda proseste kullanılabilir. Asya'da elektrodiyaliz, tuz miktarı yüksek olan deniz suyundan sofrata tuzu üretimi için endüstride büyük ölçekte kullanılmaktadır.

İyon Değiştirici Membranlar

Membran, iki fazı ayıran seçici bir bariyer olarak tanımlanır (Mulder & Mulder, 1996). İtici güç etkisiyle bazı bileşenler membrana nüfuz ederken diğerleri korunur. Böylece bir membran, bileşenleri bir fazdan diğerine seçici olarak taşıma yeteneğine sahiptir. Morfolojileri (nötr veya yüklü, simetrik, asimetrik, gözenekli, gözeneksiz,) ve itici güç (elektriksel potansiyel farkı, konsantrasyon farkı, basınç farkı) gibi birçok özelliklere göre sınıflandırılabilen membran türleri mevcuttur. İyon değişim membranları, negatif yüklü gruplar içeren katyon değişim membranları ve polimer matrisine sabitlenmiş pozitif yüklü gruplar içeren anyon değişim membranları olarak ikiye ayrılabilir. Elektrolit çözeltilerinin ayrılmasında iyon değişim membranları kullanılır ve bu proseste elektriksel potansiyel gradyanını itici güç olarak kullanılır.

İyon değişim membranı bir elektrolit çözeltisine yerleştirildiğinde, membranın çözeltideki iyonlar için afinitesi farklıdır. Çözeltideki pozitif yüklü iyonlar (katyonlar), membrandaki negatif yüklü sabit gruplar sebebiyle bir katyon değişim membranına nüfuz edebilirler. Anyonlar ise, sabit gruplarınkiyle aynı olan elektriksel yükleri nedeniyle polimer matrisinden aşağı yukarı dışlanır. Bir katyon değişim membranındaki iyon dağılımı ve bitişik çözelti, şekil 6'da gösterilmektedir. Sabit grupların zıt yüklü hareketli iyonlarına karşı iyon, aynı yüklü hareketli iyonlara ise ortak-iyon denir. Ortak-iyonların dışlanmasına, öncülük yaptığı çalışmaları sebebiyle, Donnan dışlaması adı verilmiştir (Donnan, 1911).



Şekil 6. İyon değişim zarları ile elde edilen ayırma ilkeleri: membrandan ortak-iyonların dışlanması (Krol, 1997).

Seyreltik bir elektrolit çözeltisi ile temas halinde olan bir katyon değiştirici membranın sabit yüklerin varlığından dolayı, membrandaki katyon konsantrasyonu çözeltideki konsantrasyonundan daha yüksektir. Bununla birlikte, anyonların konsantrasyonu, membranda çözeltiden daha düşüktür. İyonların herhangi bir yükü olmasaydı, difüzyon meydana gelir ve konsantrasyon farkı dengelenirdi. Ancak iyonların taşıdığı yük sebebiyle, bu proses membranı ve çözeltideki elektro nötraliteyi bozar. Katyonların çözeltiye difüzyonu ve anyonların zara

difüzyonu, çözeltide pozitif bir boşluk yükü ve zarda bir negatif boşluk yükü yaratacaktır. Böylece difüzyon akışlarına karşı yönlendirilen bir elektrik alanı yaratılır. Elektrik alanının dengelediği bütün iyonik türlerin difüzyonel itici gücünü bir elektrokimyasal dengeye (Donnan dengesi) ulaşılabacaktır (Krol, 1997).

Membran ve çözelti arasındaki iyon dağılımı, iyonların elektrokimyasal potansiyelinden hesaplanabilir. Bir i bileşeninin elektrokimyasal potansiyeli, η_i , hem kimyasal potansiyelden, μ_i 'den hem de elektrik potansiyelinden oluşur:

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \phi \quad \text{Denklem (2.1)}$$

Burada z_i elektrokimyasal değerlik, F Faraday sabiti ve ϕ elektrik potansiyelidir. Çözelti ve membran arasındaki basınç farkı ihmal edilirse, kimyasal potansiyel şu şekilde verilir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Denklem (2.2)}$$

Burada μ_i^0 , referans durumundaki kimyasal potansiyele ve a_i , bileşen i'nin aktivitesine eşittir. Denge, çözeltideki i bileşeninin elektrokimyasal potansiyeli (üst simge s) membrandaki elektrokimyasal potansiyele eşittir (üst simge m):

$$\mu_i^{0,s} + RT \ln a_i^s + z_i F \phi^s = \mu_i^{0,m} + RT \ln a_i^m + z_i F \phi^m \quad \text{Denklem (2.3)}$$

Çözelti ve membrandaki kimyasal potansiyel için eşit referans durumu ile, eşitlik (2.3) Donnan potansiyeline (ϕ_{Don}), yani membran ve çözelti arasındaki potansiyel farkı verir:

$$\phi_{Don} = \phi^m - \phi^s = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^s}{a_i^m} \quad \text{Denklem (2.4)}$$

Bir katyon değişim membranının bir NaCl çözeltisi ile temas halinde ise Donnan potansiyeli, çözeltideki tüm bileşenler için eşittir. Seyreltik bir çözelti varsayarsak, aktiviteler konsantrasyonlarla değiştirilebilir ve eşitlik (2.4) şu sonuçları verir:

$$\phi_{Don} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Na}^s}{C_{Na}^m} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl}^s}{C_{Cl}^m} \quad \text{Denklem (2.5)}$$

Membran ve çözeltideki sodyum ve klorür iyonu konsantrasyonlarının aşağıdakilere göre ilişkili olduğu kolaylıkla türetilebilir:

$$\frac{C_{Na}^s}{C_{Na}^m} = \frac{C_{Cl}^s}{C_{Cl}^m} \quad \text{Denklem (2.6)}$$

Katyon değişim membraanında elektronötralite korunur, bu, sodyum iyonu konsantrasyonunun (karşı iyon konsantrasyonudur), klorür iyonu konsantrasyonunun toplamına ve zarin sabit yük yoğunluğu X 'e eşit olduğu anlamına gelir:

$$C_{Na}^{m+} = X + C_{Cl}^{m-} \quad \text{Denklem (2.7)}$$

Çözeltide klorür ve sodyum iyonu konsantrasyonları için eşitlik:

$$C_{Cl^-}^s = C_{Na^+}^s = C^s \quad \text{Denklem (2.8)}$$

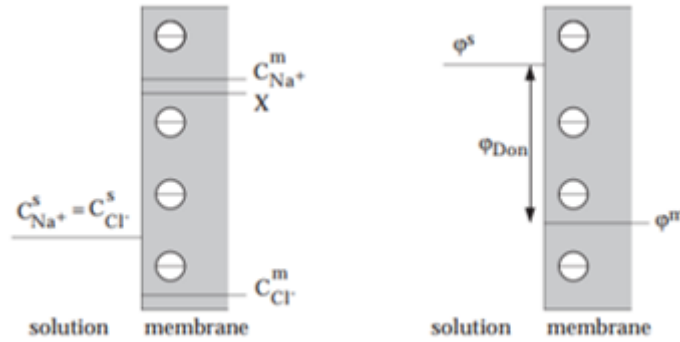
(2.7) ve (2.8) denkleminin (2.6)'ya eklenmesi, katyon değişim membranındaki klorür konsantrasyonu için bir ifade verir, yani ortak-iyon konsantrasyonu:

$$C_{Cl^-}^m = \frac{(c_s)^2}{X + c_{Cl}^m} \quad \text{Denklem (2.9)}$$

İlk yaklaşımda, membrandaki klorür iyonu konsantrasyonu, sabit yük yoğunluğundan çok daha küçüktür ve denklem (2.9) şöyle indirgenir:

$$C_{Cl^-}^m = \frac{(c_s)^2}{X} \quad \text{Denklem (2.10)}$$

(2.10) denkleminden, Donnan dışlamasının, yani ortak-iyonların dışlanması, membran yüksek konsantrasyonda sabit yükler içerdiğinde ve çözeltideki elektrolit konsantrasyonu düşük olduğunda en etkili olduğu görülebilir. Çözelti ve membran arasındaki Donnan potansiyeli ve konsantrasyon dağılımı şematik olarak şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Sodyum ve klorür iyonlarının çözelti ile katyon değişim membranı (soldaki şekil) ve Donnan potansiyeli (sağdaki şekil) arasındaki konsantrasyon dağılımının şematik çizimi (Krol).

İyon değişim membranlarının yerine getirmesi gereken optimum özellik kriterleri (Mizutani, 1990; Strathmann et al., 1992):

- Yüksek geçirgenlik, yani bir iyon değişim membranı karşı iyonlara karşı oldukça geçirgen olmalı, ancak ortak-iyonlara karşı geçirimsiz olmalıdır,
- Düşük bir elektrik direnci, yani bir elektrikselsel potansiyel gradyanının itici gücü altında karşı iyonlar için bir iyon değişim zarının geçirgenliği mümkün olduğunca yüksek olmalıdır,
- İyi bir mekanik ve şekil stabilitesi, yani membran mekanik olarak güçlü olmalı ve seyreltikten konsantre iyonik çözeltilere geçişte düşük derecede şişme veya büzülme özelliğine sahip olmalıdır,

- Yüksek bir kimyasal stabilite, yani membranın uygulanmasına bağlı olarak, 0 ila 14 arasındaki bir pH aralığında ve oksitleyici ajanların varlığında (polimer omurgasından sabit iyonik grupların ayrılması olmadan) kararlı olmalıdır.

İyon değişim membranlarının özelliklerini optimize etmek zordur bunun sebebi zıt etkiler meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, membranda yüksek derecede çapraz bağlanma ile iyi bir mekanik mukavemet elde edilebilir, ancak bu aynı zamanda elektrik direncinde istenmeyen bir artışa da neden olur. Membran matrisinde bulunan sabit yükler düşük elektrik direncine yol açar bunun sebebi yüksek konsantrasyondur, fakat genellikle zayıf mekanik stabilite ile yüksek ölçüde şişmeye neden olur.

İyon değişim membranları, sabit iyonik kısmın konsantrasyonu, tipi ve temel polimer matrisi, özellikleri belirlenir. Temel polimer matrisi, membranın stabilitesini (termal, mekanik ve kimyasal) büyük miktarda belirler. İyon değişim membranlarının matrisleri genellikle polistiren, polietilen veya polisülfon gibi hidrofobik polimerlerden oluşur. Bu polimerler iyonik grupların katılmasıyla suda çözünür hale gelebilirler. Bu sebeple, polimer matrisler genel olarak çapraz bağlıdır çünkü çapraz bağlanma derecesi, şişmeyi, kimyasal ve termal kararlılığı belirler, ancak aynı zamanda elektrik direnci ve zarın geçirgenliği üzerinde de büyük bir etkiye sahiptir.

İyon değiştirici membran uygulamaları

İyon değişim membranları, yakıt hücresi teknolojisi (kimyasalın elektrik enerjisine dönüştürülmesi (Scherer, 1990)), membran elektrolizi (örneğin, klor ve kostik soda üretimi için iyi bilinen klor-alkali prosesi gibi çeşitli farklı pratik uygulamalarda kullanılır (Bergner, 1994a), (Bergner, 1994b)), difüzyon diyalizi (ör. tuz-asit karışımlarından asitlerin geri kazanılması (Kobuchi et al., 1986)) ve elektrodializ.

İyon taşınması ve konsantrasyon polarizasyonu

İyon taşınması

İyon değişim membranlarından iyonların toplam taşınması, konvektif, difüzyon ve migrasyon olmak üzere üç katkı ile tanımlanabilir:

$$J_i = v C_i - D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F C_i D_i}{R T} \frac{d\phi}{dx} \quad \text{Denklem (2.11)}$$

Burada J_i , i bileşeninin akısı, v konvektif taşınım hızı, C_i konsantrasyon, D difüzyon katsayısı, x yön koordinatı, z elektrokimyasal değerlik, F Faraday sabiti, R gaz sabiti, T sıcaklık ve ϕ elektrik potansiyeli olarak tanımlanmıştır. İyon değişim membranları gözeneksizdir ve genellikle konvektif katkı ihmal edilebilir, denklem 2.11 iyon taşınımı difüzyon ve

migrasyonun bir kombinasyonu ile tanımlandığı Nernst-Planck denklemi ile sonuçlanır (Helfferich & Dranoff, 1963).

Bir membran hücresinden geçen akım yoğunluğu, i , Faraday yasasına göre birleşik iyonik akılarla belirlenir:

$$i = F \sum_{i=1}^n z_i J_i \quad \text{Denklem (2.12)}$$

Belirli bir iyonun taşıma sayısı, t_i , o belirli iyon tarafından toplam akıma göre taşınan akım olarak tanımlanır:

$$t_i = \frac{z_i J_i}{\sum_{i=1}^n z_i J_i} \quad \text{Denklem (2.13)}$$

%100 geçirgenlik seçici bir membran için, membrandaki tüm akım, membranda taşıma sayısı 1 olan karşı iyonlar tarafından taşınır (ve aynı zamanda, bu durumda ortak-iyonların zar taşıma sayısı 0'dır).

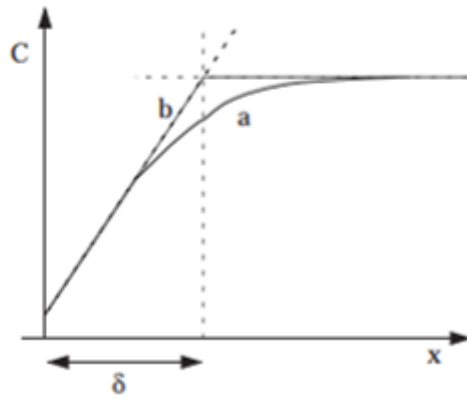
Konsantrasyon polarizasyonu ve sınırlayıcı akım yoğunluğu

Membran tabakasına yakın olan çözelti yüzeyi, membranın besleme kısmına nüfuz eden çözünende tükenir ayrıca nüfuz eden taraf bu bileşence konsantre hale gelir. Diğer bileşen için de eşdeğer gradyanlar oluşur. Bu konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyi boyunca nüfuz eden bileşenin konsantrasyon farkını azaltır, böylece akısını ve membran seçiciliğini düşürür. Membran uygulamalarında, konsantrasyon polarizasyonunun önemi, ayırma işlemine bağlıdır. Konsantrasyon polarizasyonu, proseste kontrol edilebilir olması ve etkilenmemesi istenilen bir durumdur, bu süreç ters ozmozda membran performansını önemli ölçüde etkileyebilmektedir, ancak endüstriyel sistemlerde genellikle iyi kontrol edilir. Öte yandan, ultrafiltrasyon, elektrodializ ve bazı pervaporasyon süreçlerindeki membran performansı konsantrasyon polarizasyonundan ciddi şekilde etkilenir (Baker, 2012).

Konsantrasyon polarizasyonu, elektriksel potansiyelin sürücü kuvvet olduğu geleneksel membran ayırma işlemlerinde sistemlerin performansını kontrol eder. İyonlar membrana seçici olarak nüfuz ettiğinden, membran yüzeyine hemen bitişik olan çözeltideki bazı iyonların konsantrasyonu, toplu çözelti konsantrasyonuna kıyasla önemli ölçüde azalır. Yığın boyunca voltaj, membrandan iyon akışını arttırmak için artırıldığında, membran yüzeyinin yanındaki çözelti, nüfuz eden iyonlardan giderek daha fazla tükenir. Membran yüzey tabakasındaki tuzun tükenmesi, iyonların membrandan ziyade sınır tabakası boyunca taşınmasına neden olur ve voltaj düşüşü artar. Bunun sonucunda enerji tüketimi, taşınan birim tuz başına önemli ölçüde artış gösterir. Membran yüzeyindeki iyon konsantrasyonu, sınır tabaka boyunca maksimum hıza ulaşırsa iyon konsantrasyonunun sıfır olduğu bir noktaya ulaşılabilir. Bu noktada

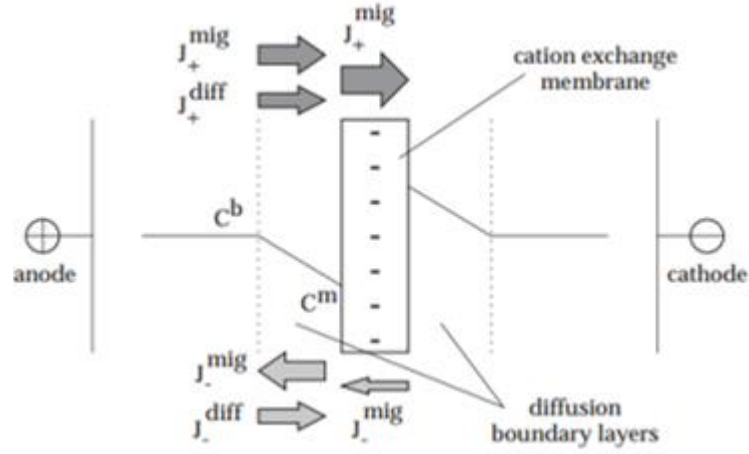
membrandan geçen akıma sınırlayıcı akım yoğunluğu, yani membranın birim alanı başına akım (mA/cm^2) adı verilir. Sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşıldığında, membran boyunca voltaj farkının daha fazla artması, membrandan iyon taşınmasını veya akımı artırmaz. Normalde ekstra güç, hücredeki suyun iyonlara ayrılması gibi yan reaksiyonlarla ve diğer etkilerle harcanmaz. Konsantrasyon polarizasyonu, tuz çözeltilerinin hücre odaları boyunca yüksek akış hızlarında sirküle edilmesiyle kısmen kontrol edilebilir. Fakat hücrelerde çok türbülanslı akış sağlanmasına karşın, önemli konsantrasyon polarizasyonu meydana gelir (Baker, 2012).

Membran yüzeyine yakın konsantrasyon gradyanını ölçmek için Nernst film modelini kullanmak yaygındır (Nernst, 1904). Çözeltinin türbülanslı veya laminar akışla taşınımı, membran yüzeyi yönünde toplu çözeltiden sürekli olarak uzaklaşır. Film konsepti, bu durumu, herhangi bir konveksiyon olmayan ve onu tamamen çalkalanmış dökme çözeltiden ayıran keskin bir sınır ile bir bölge ile değiştirir (Helfferich & Dranoff, 1963). Bu oldukça basitleştirilmiş bir resim olmasına rağmen, Nernst modelinin katı arayüzlerdeki difüzyon olaylarını oldukça doğru bir şekilde tanımladığı kanıtlanmıştır (Helfferich & Dranoff, 1963). Uygulamada, membran yanındaki bir konsantrasyon profili, şekil 8'de gösterildiği üzere sürekli gradyan gösterecektir. Nernst modelinde bu, kalınlığı δ olan bir sınır tabakası olarak tanımlanır ve idealleştirilir. Bu sınır tabakasına difüzyon sınır tabakası denir, çünkü konsantrasyon gradyanına karşılık gelen bir difüzyonel taşıma ile meydana geldiği membranın yanındaki çözelti tabakasına atıfta bulunur. Bu tabakanın kalınlığı, şekil 8'de gösterildiği gibi, membran yüzeyindeki konsantrasyon profilindeki iki tanjant ve kütle çözeltisinin kesişimi ile bulunur.



Şekil 8. Membran-çözelti arayüzüne yakın gerçek (a) ve idealize edilmiş (b) konsantrasyon profilinin şeması, δ difüzyon sınır tabaka kalınlığıdır.

Şekil 9, aynı olan iki elektrolit çözeltisi arasındaki bir katyon değişim membranının yanındaki şematik konsantrasyon gradyanlarını göstermektedir. Konsantrasyon polarizasyonunu tanımlamak için seyreltik difüzyon tabakasındaki ve membrandaki iyon akışları dikkate alınmıştır (Spiegler, 1971).



Şekil 9. Konsantrasyon polarizasyonunu gösteren şematik diyagram: bir katyon değişim membranındaki ve sınır tabakalarındaki konsantrasyon profilleri ve iyonik akışlar (alt simge (+) pozitif yüklü karşı iyonu ifade eder, alt simge (-) negatif yüklü eş iyonu gösterir, mig bir göç akışına karşılık gelir ve difüzyon akışına diff, C^b toplam çözelti konsantrasyonudur, C^m membran yüzeyindeki konsantrasyondur)(Krol, 1997).

İyonik taşıma sınır tabakasında difüzyon ve göç yoluyla gerçekleşir. Yalnızca tek değerli iyonlar ($C_+ = C_- = C$) içeren bir elektrolit çözeltisi için, sınır tabakasına uygulanan NernstPlanck denklemi (2.11) şunları verir (konvektif taşıma ihmal edilir):

$$J_+ = -D_+ \left(\frac{dC}{dx} + \frac{F C}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad \text{Denklem (2.14)}$$

$$J_- = -D_- \left(\frac{dC}{dx} - \frac{F C}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad \text{Denklem (2.15)}$$

Çözelti konsantrasyonu, sabit yük konsantrasyonuna kıyasla düşük olarak alındığından, membrandaki konsantrasyon gradyanından kaynaklanan bir difüzyon taşıma ihmal edilebilir. Bu sebeple, membran içinde iyon taşınmasının sadece migrasyon ile olduğu varsayılmaktadır. Bu durumda, pozitif yüklü ve negatif yüklü iyon arasındaki akı oranı, membrandaki iyon taşıma sayısı arasındaki orana eşittir:

$$\frac{J_+}{J_-} = \frac{-t_+}{t_-} = \frac{-t_+}{1-t_+} \quad \text{Denklem (2.16)}$$

Burada t , membrandaki taşıma sayısını ifade eder. Negatif işaret, J akıları vektör olduğu için sunulmuştur. Membranda J_+ ve J_- zıt işaretlere sahipken t_+ ve t_- her zaman pozitif alınır. Çözeltide iyonik difüzyon katsayılarının oranı, çözelti taşıma sayıları, t cinsinden şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{D_+}{D_-} = \frac{t_+}{t_-} = \frac{t_+}{1-t_+} \quad \text{Denklem (2.17)}$$

Genelde elektrolit D'nin difüzyon katsayısının kullanılması iyonik difüzyon katsayılarından daha uygundur. Tek değerli bir elektrolit için difüzyon katsayısı olarak ifade edilebilir (Cussler & Cussler, 2009) :

$$D = \frac{2D_+D_-}{D_++D_-} = 2D_+(1 - t_+) \quad \text{Denklem (2.18)}$$

Kararlı bir durum düşünüldüğünde, iyonik akılar x konumundan bağımsızdır, yani membrandaki akılar (denklem (2.16) ile temsil edilir) sınır tabakasındaki akılara eşittir (denklemler (2.14) ve (2.15) ile temsil edilir). (2.14) ve (2.18) arasındaki denklemin kombinasyonu aşağıdaki gibidir:

$$J_+ = - \frac{D \bar{t}_+}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{dC}{dx} \quad \text{Denklem (2.19)}$$

$$J_- = - \frac{D \bar{t}_-}{(\bar{t}_- - t_-)} \frac{dC}{dx} = \frac{D \bar{t}_-}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{dC}{dx} \quad \text{Denklem (2.20)}$$

Akım yoğunluğu Faraday yasasından çıkar ve şu şekilde verilir:

$$i = F (J_+ - J_-) \quad \text{Denklem (2.21)}$$

(2.19) ve (2.20) denklemlerinin (2.21)'de yer değiştirmesi, sınır tabakadaki taşıma sayılarının ve konsantrasyon gradyanının bir fonksiyonu olarak akım yoğunluğu için bir ifade verir:

$$i = - \frac{F D}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{dC}{dx} = \frac{F D}{(\bar{t}_- - t_-)} \frac{dC}{dx} \quad \text{Denklem (2.22)}$$

Taşıma sayılarının ve difüzyon katsayısı sabit kaldığı varsayılırsa, denklem (2.22) konsantrasyon gradyanının sınır tabakada sabit olduğunu gösterir. (2.22) denkleminin sınır tabaka kalınlığı δ üzerinden integrali:

$$i = \frac{F D}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{(C^b - C^m)}{\delta} \quad \text{Denklem (2.23)}$$

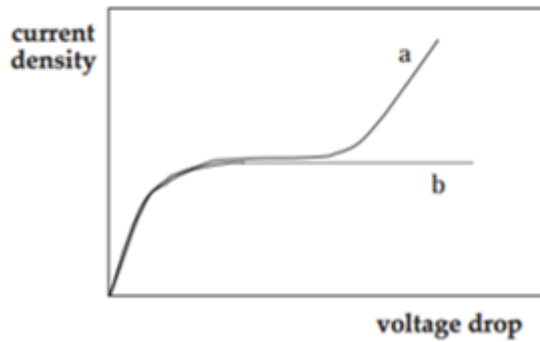
Burada C^b toplu çözelti konsantrasyonuna ve C^m membran yüzeyindeki konsantrasyona atıfta bulunur. Sınır tabakalardaki konsantrasyon gradyanı, akım yoğunluğu arttırıldığında daha dik olmasına neden olur, yani konsantrasyon membran yüzeyinde azalır. Membran yüzeyindeki konsantrasyon belirli bir akım yoğunluğunda sıfır olur ve sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşılır:

$$i_{lim} = \frac{F D}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{C^b}{\delta} \quad \text{Denklem (2.24)}$$

(2.24) denkleminde, artan tuz difüzyon katsayısı, artan yığın konsantrasyonu, azalan membran taşıma sayısı ve azalan sınır tabaka kalınlığı ile sınırlayıcı akım yoğunluğunun arttığı

görülmektedir. Sınır tabaka kalınlığı esas olarak hidrodinamik koşullar tarafından belirlenir (Mafé et al., 1988) (Cowan & Brown, 1959).

Elektrodiyalizde şiddetli konsantrasyon polarizasyonu, çözeltinin artan elektriksel direnci nedeniyle proses verimliliğini büyük ölçüde azalttığından son derece istenmeyen bir durumdur. Ayrıca, çözeltilerin pH değişikliklerine yol açan su ayrışması gibi yan etkiler meydana gelebilir. Ölçeklenmeye yol açabileceklerinden (membran üzerinde hidroksitler gibi tortular) pH değişikliklerinden kaçınılmalıdır. Membranlar, alkali ve asidik ortamlara yeterince dayanıklı değilse bozunabilir (Oda & Yawataya, 1968).

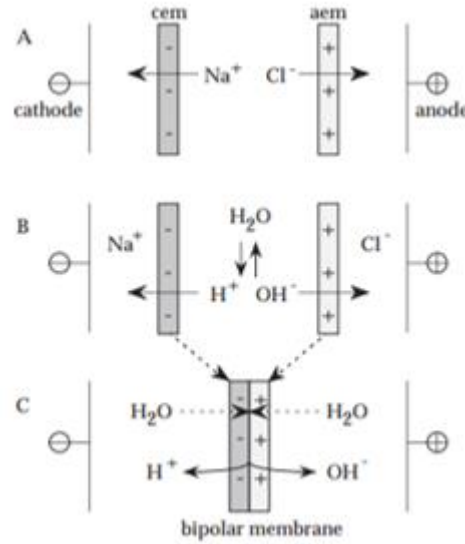


Şekil 10. Aşırı sınırlayıcı bir akım (a) ve gerçek bir akım platosu (b) gösteren bir metal katot gösteren bir iyon değişim zarı için tipik akım- voltaj eğrileri(Krol, 1997).

Şekil 10'da, membran yakınındaki konsantrasyon sıfıra ulaştığı için sınır akımından daha yüksek akımlar beklenemez (Spiegler, 1971). Bu, elektroda çok yaygın bir özelliktir. Daha yüksek akımlar, yalnızca diğer iyonlar mevcut olduğunda ve elektrotla reaksiyona girebildiğinde artan voltajla sağlanabilir. Durum tersi olduğunda ise yeterince yüksek elektrot potansiyelinde suyun elektrolizi gerçekleşir. Bununla birlikte, hem katyon hem de anyon değişim membranları söz konusu olduğunda, sınırlayıcı akım yoğunluğunun üzerindeki akımlara ulaşılabileceği uzun zamandan beri tespit edilmiştir (Rosenberg & Tirrell, 1957), (Cooke, 1961).

Bipolar Membranlar

Bipolar membranlar, bir tarafında anyon değişim katmanı, diğer tarafında katyon değişim katmanı içeren membranlardır. Ellili yılların ortalarından beri bilinmesine rağmen (Frilette, 1956), son on yılda özel tip iyon değişim membranlarına, yani bipolar membranlara ilgi önemli bir şekilde artmıştır.



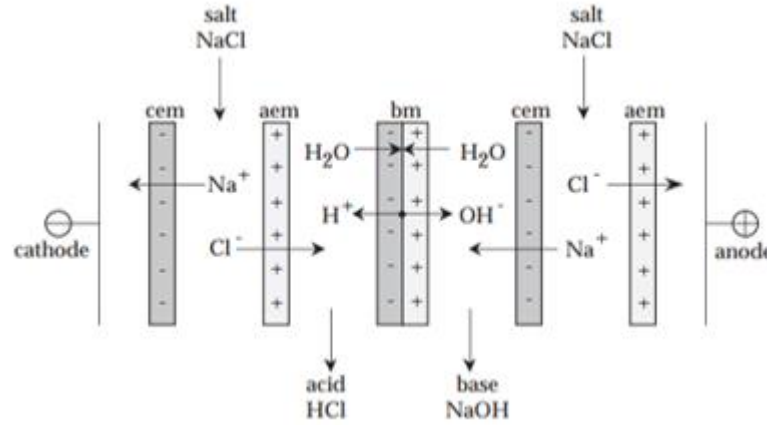
Şekil 11. Bipolar membran prensipleri (cem, kation değişirici membran, aem ise anyon değişirici membran) (Strathmann et al., 1993).

Bipolar membranların prensipleri şekil 11'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 11A'da bir kation ve bir anyon değişim membranı iki elektrot arasına yerleştirilmiştir. Elektrik alanı uygulandığında, tuz iyonları geçiş bölgesinden göç yoluyla uzaklaştırılır. Bu göç membranın monopolar katmanlarında konsantrasyon gradyanı yaratır ve tuz iyonlarının geçiş bölgesine difüzyonel bir akış meydana gelir. Kararlı durumda (sabit akım), geçiş bölgesinden iyonların göç akışı, geçiş bölgesine difüzyonel geri akış ile dengededir. Akım arttığında tuz iyonları geçiş bölgesinde yoksun hale gelir. Sınırlayıcı akım yoğunluğunda, tuz iyonları geçiş bölgesinden uzaklaştırılır ve bölgedeki iyonlar, deiyonize suda 10^{-7} mol/l konsantrasyona sahip protonlar ve hidroksil iyonlarıdır (şekil 11B). Su ayrışması, sınırlı akım yoğunluğunun üzerinde başlar ve bipolar membranın direnci azalır (Krol, 1997). Deiyonize suyun iletkenliği çok düşüktür ve bu tabakanın iki iyon değişim membranı arasındaki yüksek elektrik direncini azaltmak için birbirlerine yakın yerleştirilmeli, böylece şekil 11C'de gösterildiği gibi bipolar membran oluşturulmalıdır. Protonlar ve hidroksil iyonları, uygulanan elektrik alanının etkisi altında zıt yönde bipolar membrandan dışarı çıkar. Su ayrışma dengesine göre, ara fazdan uzaklaşan protonlar ve hidroksil iyonları yeniden üretilir. Ara fazdan bu şekilde uzaklaştırılan su, iyon seçici katmanlar aracılığıyla dış çözeltilerden iki yüklü katmanın bulunduğu arayüzey bölgesine difüze edilerek yenilenir. Bipolar membranların ilginç özelliği, su ayrışmasının olağan su ayrışma dengesinden beklenenden çok daha hızlı gerçekleşmesidir.

Bipolar membran uygulamaları

Kasyon ve anyon değişim membranları ile sıralı bir düzen halinde, bipolar membranların su ayrışma özelliği, tuz çözeltisinden asit ve baz üretmek için kullanılabilir. Bu proses şekil 12'de gösterilmiştir.

Şekil 12, kasyon ve anyon değişim membranlarını ve iki elektrot arasına paralel olarak ayrı bölmeler oluşturmak üzere düzenlenmiş bipolar membranı göstermektedir. Tuz çözeltisi, anyon ve kasyon değişim membranı arasına verilirse, çözeltideki kasyonlar negatif yüklü katoda doğru göç edecek ve kasyon değişim membranına nüfuz edecek, anoda doğru taşınan hidroksil iyonlarıyla bir baz oluşturacaktır. Bipolar membranın katot tarafında, hidroksil iyonları ile eş zamanlı oluşan protonlar, anoda doğru göç eden anyonlarla bir asit oluşturur. Şekil 12'de gösterilen, iki elektrot arasında bir dizi üç odacıklı hücre setinden oluşan bir elektrodializ yığımına karşılık gelen tuz çözeltisinden bir asit ve bir bazın üretilmesidir.



Şekil 12. Bipolar membranlarla asit ve baz üretimi (cem kasyon değişim membranını, aem anyon değişim membranını ve bm bipolar membranı ifade eder) (Strathmann et al., 1993).

Bipolar membranlar, su ayrıştırma yetenekleri, asit ve baz üretmek için enerji açısından verimli bir süreç olduğu için büyük ilgi görmektedir. 25 °C'de 1 molar asit ve baz çözeltisi üretimi için %100 seçici bipolar membran boyunca teorik potansiyel farkı 0,83 Volt olarak hesaplanabilir (Nagasubramanian et al., 1977). Bipolar membran boyunca gerçek potansiyel düşüşü, kasyon ve anyon değişim katmanlarının ve membran arayüzey bölgesinin elektriksel direnci nedeniyle tersinmez etkilerden dolayı bu teorik değerden daha yüksek olacaktır.

Asit ve baz üretmek için diğer bir yöntem, suyun (H^+ , OH^-) elektrot reaksiyonlarıyla ayrıldığı elektrolizdir. Elektroliz ile karşılaştırıldığında, bipolar membranlarla asitlerin ve bazların elektrodialitik üretiminin birçok avantajı vardır (Nagasubramanian et al., 1977). Elektrodialitik su ayrışması için hücre ünitesinin yapımı çok daha basittir. İki elektrot arasına çok sayıda membran monte edilir. Elektroliz, hücre birimi başına elektrota ihtiyaç duyar, bunun sonucunda elektrot ve elektrik bağlantılarının çok daha yüksek maliyeti oluşur. Ek olarak,

elektrotlarda oksijen ve hidrojen gazının ortak üretimi nedeniyle elektroliz önemli ölçüde daha fazla enerji gerektirir. Asit ve baz üretiminin enerji gereksinimi, elektroliz prosesinde kullanılan tuza bağlıdır; genellikle tuz için bir molar asit ve baz üretme teorik potansiyeli 25 °C'de 2,1 ile 2,2 Volt arasında değişir (Strathmann et al., 1992). Elektrolizin avantajı, asit ve bazın genellikle daha yüksek konsantrasyonları ve daha yüksek saflıklarının elde edilebilmesidir (Raucq et al., 1993).

Bipolar membran elektrodializ sürecinde asit ve baz çözeltilerinin üretimi, geniş bir uygulama alanı sunar. Tuzlu su akışları, birçok farklı işlemde atık olarak üretilir. Atık çözeltilerinin bertaraf edilmesi yalnızca kaynak kaybı değil, katı çevre düzenlemeleri nedeniyle çok tercih edilmez. Bipolar membranlar ile bu atıklar, asitler ve bazlar halinde yeniden üretilebilir. Bipolar membran uygulamalarının diğer bazı örnekleri, iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu (Bolton, 1992), (Kuppinger, 1997), baca gazlarından kükürt dioksitin uzaklaştırılması (Liu, Chlanda, et al., 1978), (Liu, Nagasubramanian, et al., 1978), turşu liköründen asidin geri kazanılması (McArdle & Piccari, 1991) ve azalan klor talebine bağlı olarak, kloralkali işlemine alternatif olarak sodyum hidroksit üretimi (Paleologou et al., 1992). Tespit edilen birçok olasılığa rağmen, bipolar membranlarla elektrodializ hala gelişme aşamasındadır.

Bipolar membran gereksinimleri ve hazırlama

Bipolar membranların gereksinimlerini karşılamak için: yüksek su ayrışma kapasitesi, yüksek akım yoğunluklarında düşük elektrik direnci, yüksek geçirgenliğin yanı sıra çalışma koşullarında uzun bir kullanım ömrü sağlamak için iyi mekanik ve kimyasal kararlılık gerekmektedir (Strathmann et al., 1993). Membranın katyon ve anyon değişim katmanlarının düşük elektrik direnci, sabit yükler olarak yüksek konsantrasyonda güçlü asit ve baz kullanılarak elde edilebilir. Üretilen asit ve bazın saflığını etkilediği için iki katmanın yüksek bir geçirgenliği önemlidir (Mani, 1991), (Carmen, 1995), (Gineste et al., 1996). Bipolar membrandan ortak-iyon taşınması, asit ve baza tuz girişine neden olur bunun sonucunda ürünlerin kalitesini düşer. Şekil 12'de gösterildiği gibi, bipolar membranın katyon değişim katmanına bitişik bölmede asidik bir çözelti üretilirken, aynı anda anyon değişim katmanına bakan bazik bir çözelti üretilir. İki katmanın kimyasal kararlılığının yüksek olması gerekir, yani alkali çözeltilerde anyon değişim katmanı, asidik çözeltilerde ise katyon değişim katmanı kararlı olmalıdır.

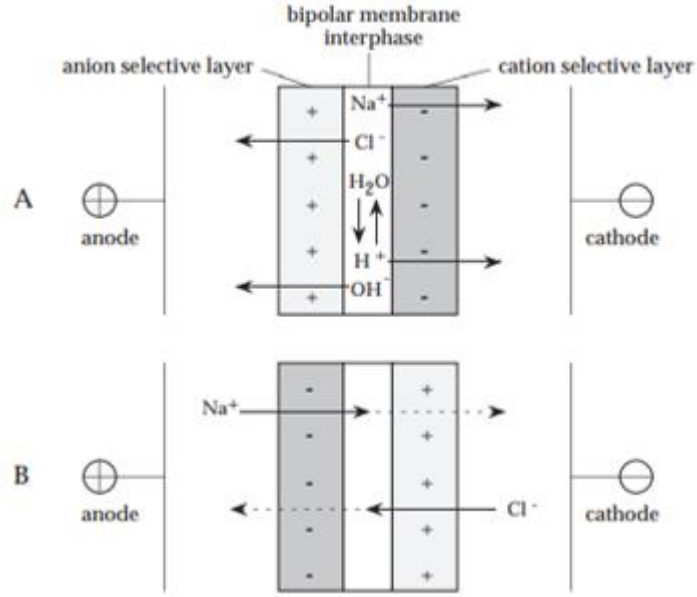
Bipolar membranlar iki kategoriye ayrılır; laminat bipolar membran ve tek film bipolar membran. Bir laminat çift kutuplu zar durumunda, zar, iki geleneksel iyon değişim zarının arka arkaya lamine edilmesi (belirli bir çözelti ile presleme veya yapıştırma) ile oluşturulur. Bu

prosedür, bipolar membranlar üzerine yapılan ilk çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır (Frilette, 1956), (Sen\= & Yamabe, 1964), (Lovreček & Kunst, 1967). Bununla birlikte, bu membranlar, yüksek bir elektrik direnci sergiledikleri için çoğunlukla tatmin edici değildi. (Simons, 1993), laminat bipolar membran geliştirdi bu membran düşük elektrik direncine sahiptir. Bu membran, ağır metal iyonu (Cr^{+3}) içeren ısıtılmış bir alkali çözelti ile ön işleme tabii tutulan iki iyon değişim membranından oluşur. Bu ön işleminden sonra iki zarın üst üste yerleştirilmesiyle bipolar zar oluşturulur. Genellikle WSI bipolar membran olarak belirtilen zar, WSI Technologies Inc., ABD tarafından ticarileştirildi. Tek filmlili bipolar membranlar birçok prosedüre göre hazırlanabilir. Nötr bir film ile başlayarak, iki kutuplu zar, filmin her iki tarafına iyonik grupların eklenmesiyle, örneğin plazma işlemi (Yokoyama et al., 1989) veya özel çözeltilerle kimyasal işlem (De Körösy & Zeigerson, 1971) ile oluşturulabilir. Tokuyama Soda Inc., Japonya (Hanada et al., 1993) tarafından üretilen BP-1 bipolar membranları ticari olarak temin edilebilen tek filmlili bipolar membranın bir örneğidir.

Bipolar membranlar ile elektroliz

Bipolar membranlar, birlikte lamine edilmiş bir anyonik ve katyonik membrandan oluşur (Nagasubramanian et al., 1977). Şekil 13'te gösterildiği gibi iki elektrot arasına yerleştirildiğinde, anyonik ve katyonik membranlar arasındaki arayüz iyonlardan yoksun hale gelir. O zaman bir akımın taşınmasının tek yolu, katoda göç eden hidrojen iyonlarını ve anoda göç eden hidroksil iyonlarını serbest bırakan su ayırma reaksiyonudur. Bu membranlardaki su bölünme mekanizması, Strathmann ve diğerleri tarafından detaylı olarak tartışılmıştır (Strathmann et al., 1997).

Bipolar membranlarda su ayrışma hızının serbest çözeltiden en az 10^7 kat daha hızlıdır. Son yıllarda bu gelişmiş su ayrışmasına çok dikkat edilmesine rağmen, su ayrışmasının mekanizması tartışmalı bir konu olmaya devam etmiştir.



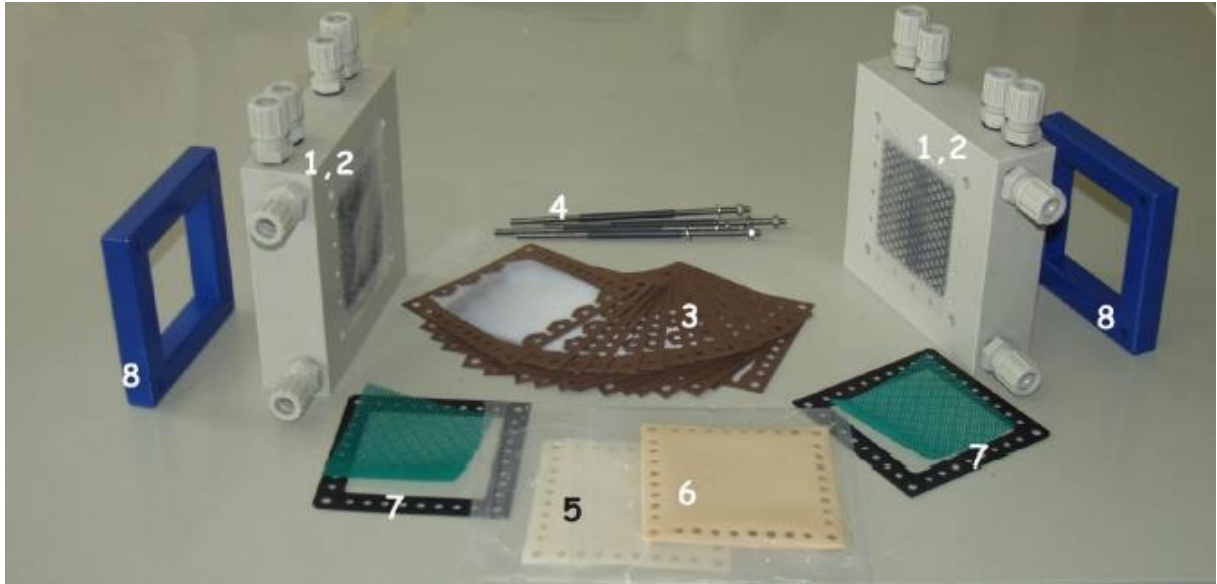
Şekil 13. Bipolar membranlarla akım düzeltme. A: Ters akım, fazlar arası bölgeden tuzun uzaklaştırılması ve su ayrışması (yüksek direnç), B: ileri akım, fazlar arası bölgeye tuz taşınması (düşük direnç).

Bipolar membranlar, bir elektrik alanının etkisi altında anizotropik olarak davranırlar. Bu, şekil 13'te şematik olarak gösterilmiştir. Elektrik alanının etkisiyle, su ayrışması meydana gelir. Bunun nedeni ise bipolar membran interfazından tuz uzaklaştırılmasıdır. Fazlar arası bölgede yük taşıyıcıların konsantrasyonu çok düşük olduğundan, membran nispeten yüksek bir dirence sahiptir. İki katman değiştirildiğinde, yani membranın kation değişim katmanını anoda ve anyon değişim katmanını katoda baktığında farklı bir durum ortaya çıkar. Şekil 13B'de gösterildiği gibi, bu durumda, tuz iyonları elektrik alanı tarafından interfaz bölgesine taşınacaktır. Tuz konsantrasyonu o kadar artacaktır ki, Donnan dışlaması artık etkili olmayacaktır ve iyonlar, ikinci katman boyunca ortak-iyonlar olarak kolaylıkla taşınacaktır (Bassignana & Reiss, 1983). Bu durum düşük elektrik direncine neden olur ve bu durumda su ayrışması gözlenmez. Bipolar membranın akımı bir yönde ters yöne göre daha kolay geçirme özelliğine akım düzeltme denir (Sen & Yamabe, 1964), (Lovrecek et al., 1959), (Lauger, 1964). Şekil 13A'da gösterilen akım yönü genellikle ters akım olarak adlandırılır, şekil 13B'de gösterilen durum ileri akım olarak adlandırılır (Bassignana & Reiss, 1983).

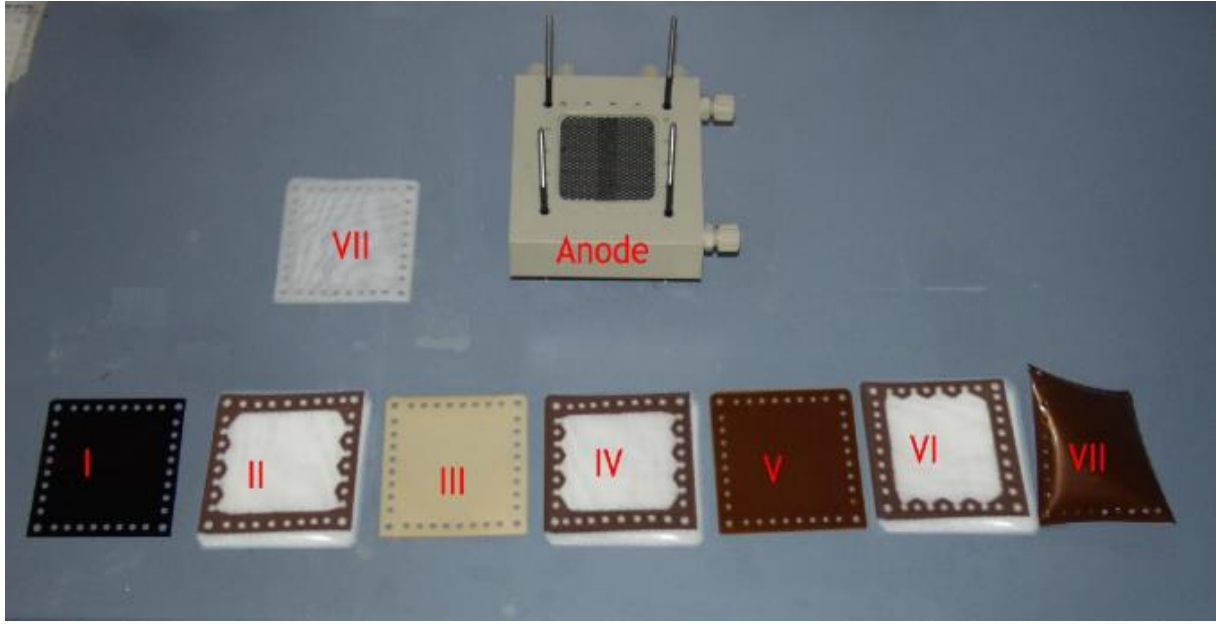
MATERYAL VE METOT

Bu bölüm, yapılan bu çalışmada kullanılan malzeme ve yöntemleri açıklamak için düzenlenmiştir. Borik asit ihtiva eden tuzlu çözeltilerde asit-baz oluşumu borik asit davranışı, akış hızı ve borik asit miktarları için kullanılan ayırma yöntemi ve malzemeler ayrıntılı bir şekilde bu bölümde sunulmaktadır.

Deneysel çalışmalar için besleme çözeltisi, baz çözeltisi, asit çözeltisi ve elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken, Merck firmasından temin edilen NaCl, NaOH, HCl ve H_3BO_3 kimyasalları kullanılmıştır. Aynı şekilde deney sırasında kullanılan phenolphthalein ve methyl orange indikatörleri de Merck'ten temin edilmiştir. Bipolar membran elektrodializ hücresi, elektrodializ deneyinde kullanılan anyon değiştirici membran, katyon değiştirici membran ve spacerlar, PCCell firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin akışını sağlamak ve ölçmek için kullanılan pompa ve akış ölçer ekipmanları PCCell firmasından temin edilmiştir. Kimyasal analizlerde kullanılan pH-metre Hanna HI2002-02 marka ekipman kullanılmıştır. Deneylerde elektriksel potansiyelin ayarlanabilir DC voltaj ve akım kaynağı için Maksimel LPS 30- 10 marka ekipman kullanılmıştır. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi ve membran spacer dizilişi sırasıyla şekil 14 ve 15'te verilmiştir. Kullanılan anot ve katot hücresi, Tablo 6, 7 ve 8'de gösterilmiştir.



Şekil 14. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi(1-2 anot –katot, 3-spacerlar, 4-birleştirme vidaları, 5-6 membranlar, 7-end spacerlar, 8-kapatma çerçeveleri) (PCCell GmbH)



Şekil 15. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi (I kation değişim end membran, II asit spacer, III anyon değişim membran, IV tuz spacer, V kation değişim membran, VI bipolar membran, VII end spacer)(PCCell Gmbh)

Tablo 6. Üç Odalı Sistem PCCELL ED 64 004 Özellikleri (PCCell Gmbh)

Özellik	Birim	Tip/Değer
Hücre tipi		ED 64
Hücre karakteristiği		ED/EDBM
Etkili membran alanı	cm ²	64
Membran boyutu	mm	110*110
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 Titanyum
Katod		V4A Çelik
Max. hücre çifti sayısı		20
Elektrot koruyucu malzemesi		Polipropilen

Tablo 7. Hücrede Kullanılan Membranların Boyutları ve Sayısı (PCCell Gmbh)

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

Tablo 8. Elektrodializ İçin Kullanılan Membran Özellikleri (PCCell Gmbh)

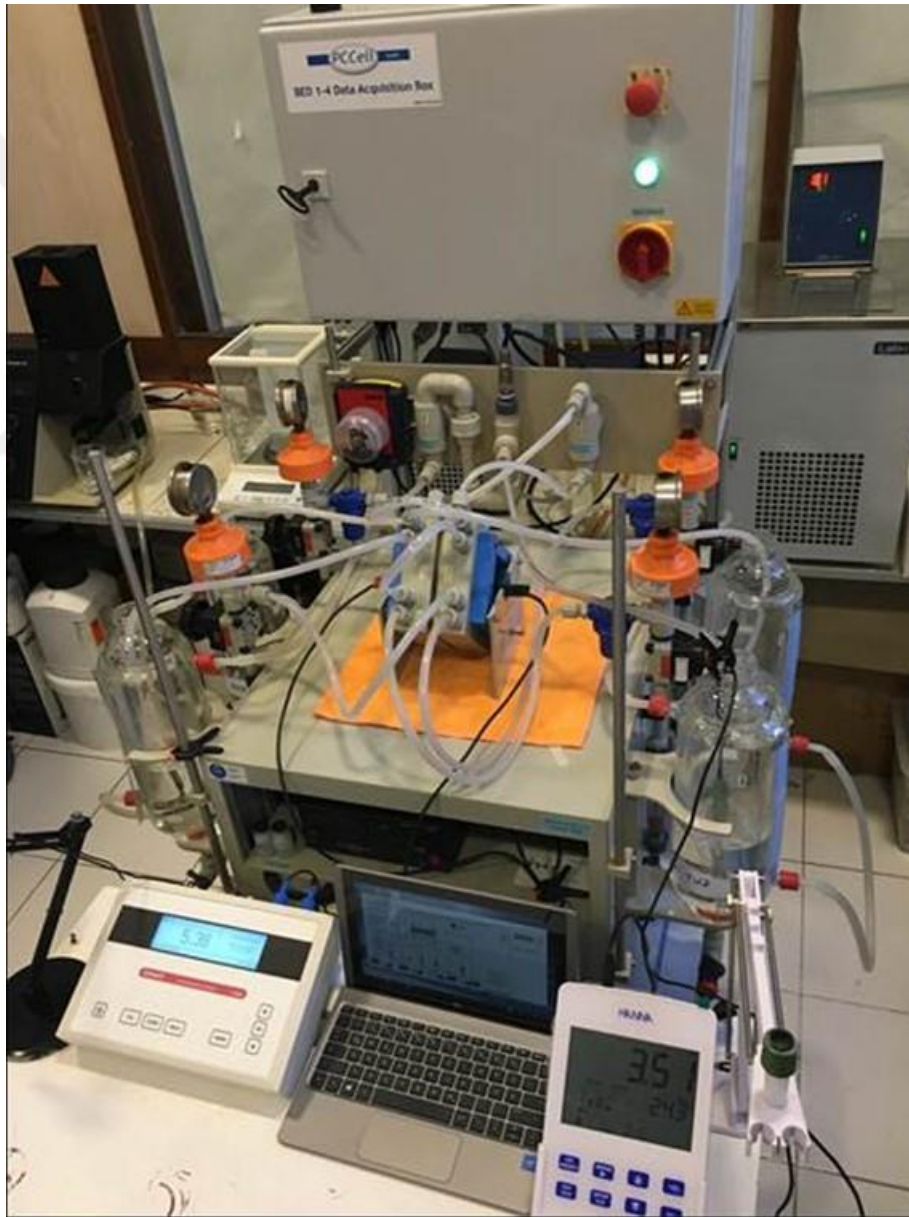
	Standard Seri PC Acid 60-ED 64004 Anyon değişim	PC SK-ED 64004 Katyon değişim
Genel kullanım	Monovalent asit (HCl/HNO ₃ /HF)	Standart desalination, tuzdan arındırma
Membran tipi	Kuvvetli alkalın amonyum	Kuvvetli asidik sülfonik asit
Aktarım numarası KCl (0.1 / 0.5 N) ^(a) Acid (0.7/3 N)	>0,95 55	>0,95
Direnç / $\Omega \text{ cm}^2$	~2	~2,5
Su içeriği ağırlıkça %	~ 7	~ 9
İyon değişim kapasitesi Kuvvetli bazlık (meq/g): Zayıf bazık (meq/g):	ca 1.14 ca 0.45	n/a
Patlama mukavemeti kg/cm ²	4-5	4-5
Kalınlık (μm)	160-200	160-200
Takviye ^(d)	Polyester	Polyester
Sevk edilen iyonik form	Cl ⁻	Na ⁺

a) Potansiyometrik hesaplandı Gözlenen akım verimleri c) Glukonat d) Opsiyonel takviye: Polyamid, polyethere (sadece bazı türleri için kullanımı için)

Elektrodializ Deneyleri

Çalışmada elektrokimyasal bir yöntem kullanılmıştır. Kullanılan PCCELL ED 64 004 deney sistemi Şekil 16'da gösterilmiştir. Borik asitli tuzlu suyun bipolar membralı elektrodializi için deney seti, pompalama seti ve kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı ve elektrodializ hücreden oluşmaktadır. Pompalama seti, 4 adet peristaltik pompa, 4 adet ısıtma/soğutma ceketli tank, 4 adet kartuş filtreli flow metre, 4 adet basınç ölçer ve 2 adet yüksek kapasiteli termostattan oluşur. Kontrol seti, verilerin depolandığı yazılım ve kontrol ünitesinden (iki iletkenlik ölçer, iki sıcaklık ölçer ve bir pH ölçer) oluşmaktadır. Hücre; katot, anot, anyon değiştirici membran (AEM), katyon değiştirici (CEM), bipolar membran (BM) ve spacerlardan oluşmaktadır. Çalışmada her biri 64 cm² yüzey alana sahip hücre içerisinde 5 AEM, 5 CEM ve 6 BM ve 17 akış düzenleyici (spacer) kullanılarak 17 kompartman oluşturulmaktadır. Membran ve spacer dizilimi şekil 16'da gösterilmiştir. Bu kompartmanların her üç adeti bir hücre oluşturmaktadır. (BM//CEM//AEM//BM). Bunlar besleme, asit ve baz kompartmanları şeklindedir. Elektrodializ hücre içerisindeki elektrotlar paslanmaz çelik katot ve Pt/Ir kaplamalı Ti anottur.

Deneysel çalışmalarda parametre olarak; beslemedeki borik asit miktarı (0g, 10g, 20g, 25g ve 30g), çözelti akış hızları (10 lt/dak, 15 lt/dak, 20 lt/dak ve 25 lt/dak), ve başlangıç besleme pH (2, 5) seçilmiştir. Bütün deneylerde başlangıç asit konsantrasyonu; 0,05 M HCl, başlangıç baz konsantrasyonu; 0,05 M NaOH ve elektrolit konsantrasyonu; 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Her bir deney için beslemedeki başlangıç NaCl miktarı 130g dır. Deneylerde belirli periyotlarda asit tankındaki asit konsantrasyonu ve borik asit miktarı, baz tankındaki baz konsantrasyonu ve borik asit miktarı, elektrolit tankındaki elektrolit konsantrasyonu ve borik asit miktarı, besleme tankındaki Cl^- konsantrasyonu ve borik asit miktarı analizleri için numuneler alınmıştır. Deneysel çalışmanın bir hipotezi şekil 17 yardımı ile aşağıda açıklanmıştır.



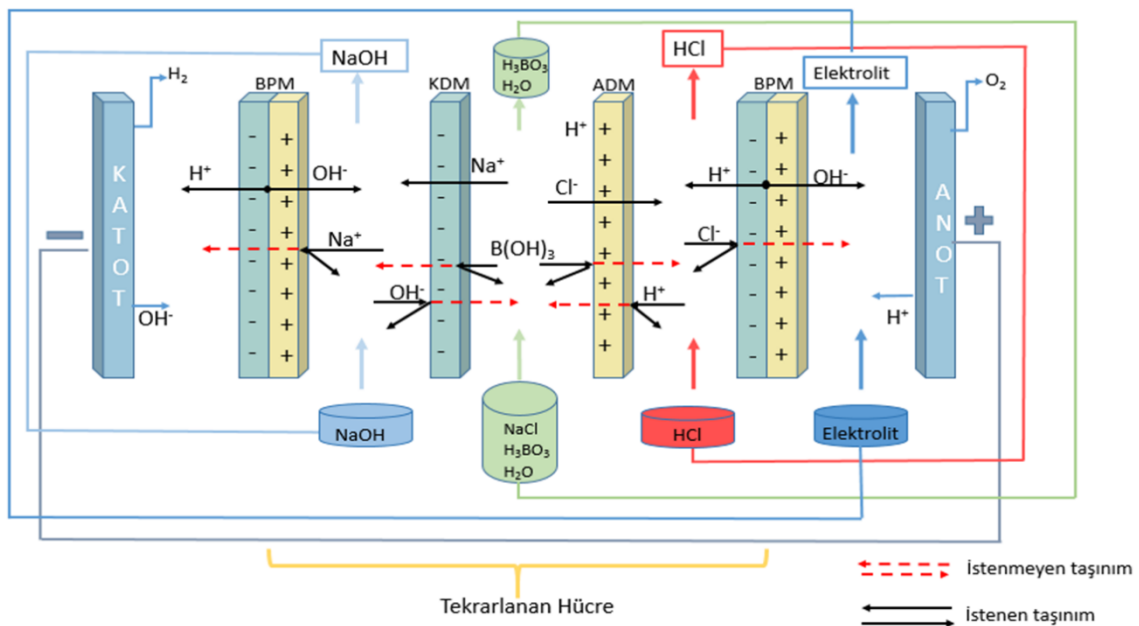
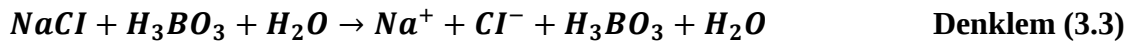
Şekil 16. Deney sistemi seti

Bipolar membranlar (BM), zıt kutuplu olarak yüklenmiş üst üste konmuş polimerik filmlerden oluşan iyon değiştirici membranların özel bir sınıfıdır. BMED, katyon değiştirici tabaka, anyon değiştirici tabaka ve bu iki tabaka arasında yer alan katalitik etkiye sahip bir ara yüzeyden oluşmaktadır. Ara yüzeyin suyun iyonlarına ayrışmasında önemli etkisi vardır. Bir elektriksel alan etkisiyle, su, bipolar membranın ara yüzeyinde H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışır ve oluşan H^+ iyonları katot bölgesine, OH^- iyonları ise anot bölgesine doğru göç ederler. elektrodializ hücresine uygulanan elektriksel alan ile, elektrotlarda, aşağıdaki katodik ve anodik reaksiyonlar gerçekleşir.



Bipolar membran (BM), katyon değiştirici tabaka, anyon değiştirici tabaka ve bu iki tabaka arasında yer alan ara yüzeyden oluşmaktadır. BM içerisine difüzlenn su molekülleri hem uygulanan elektriksel alan hem de membranın katalitik etkisiyle, BM'nin arayüzeyinde H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışır. Oluşan H^+ iyonları BM'nin katyon değiştirici tabakasından geçerek katot tarafına, OH^- iyonları ise BM'nin anyon değiştirici tabakasından geçerek anot tarafına doğru taşınırlar.

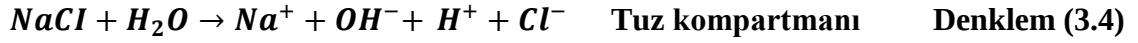
Katyon ve anyon değiştirici membranlar, elektrik alan etkisi ile iyonları uygun kompartmanlara yönlendirir. Besleme akımındaki tuzlar ise toplam hücre reaksiyonunda görüldüğü gibi sulu ortamda iyonlaşır.



Şekil 17. BMED sistemi (Kanca et al., 2022)

Beslemedeki H_3BO_3 çok az iyonlaştığı için daha yoğunlaştırılmış hale gelecektir. H_3BO_3 'in iyonlaşması çok düşük olduğu için elektrik alan etkisiyle taşınacak H_3BO_3 iyonları çok düşük olacaktır.

Besleme kompartımanında iyonlar (Na^+ ve Cl^- iyonları) beslemeden diğer kompartımanlara taşınacaktır.



Besleme kompartımanında Na^+ iyonları, su ile hidratlaşıp baz kompartmanına elektro-ozmoz ile taşınırken, Cl^- iyonları benzer şekilde asit kompartımanına taşınacaktır. Borik asit, doğal difüzyon ile her iki kompartmana taşınabilir fakat doğal difüzyon elektro-ozmoza göre çok yavaştır. Proses süresince besleme akımı tuzsuzlaşacak ve çözelti hacmi azalacaktır. Bundan dolayı beslemedeki borik asit hem saflaşacak hem de konsantre hale gelecektir.

Besleme kompartmanlarında Na^+ iyonları katyon değiştirici membrandan taşınarak BM'nın anyon değiştirici tarafından gelen OH^- iyonları ile birleşerek baz oluştururlar:



Besleme kompartmanlarında Cl^- iyonları da anyon değiştirici membranlardan taşınarak BM'nın katyon değiştirici tarafından gelen H^+ iyonları ile birleşerek asit oluştururlar:



Ürün bazlı tuz dönüşümünü (%) hesaplamak için denklem 3.7 kullanılmıştır.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{C_t - C_0}{C_{Top}} * 100 \quad \text{Denklem (3.7)}$$

Burada,

C_t : Herhangi bir andaki asit veya baz konsantrasyonu (mol/L),

C_0 : Başlangıçta asit ve baz tankındaki asit veya baz konsantrasyonu (mol/L),

C_{Top} : Besleme çözeltisindeki tuzun tamamen ürüne dönüştüğünde elde edilecek asit ve baz konsantrasyonu (mol/L).

Besleme tankındaki tuzsuzlaştırma oranını hesaplamak için denklem 3.8 kullanılmıştır.

$$\text{Tuzsuzlaştırma \%}(De) = \frac{(V_0 - C_0) - (V_t - C_t)}{(V_0 - C_0)} * 100 \quad \text{Denklem (3.8)}$$

Burada,

C_t : Herhangi bir anında besleme tankındaki bileşenlerin ($NaCl$ ve/veya H_3BO_3) konsantrasyonu (mol/L)

Co: Başlangıçta besleme tankındaki bileşenlerin (NaCl ve/veya H₃BO₃) konsantrasyonu (mol/L)

Vt: Besleme tankının son hacmi (L)

Vo: Besleme tankının ilk hacmi (L)

Belirli konsantrasyonlarda H₃BO₃ ve NaCl içerikli çözeltiler sentetik çözelti olarak tanımlanmıştır. Bu deneyler ön çalışma olarak yapılmıştır. Bu deneylerde borik asitin bipolar membranlı elektro diyaliz prosesindeki davranışı ve ayrıca borik asidin tuzun (NaCl) bipolar membranlı elektrodialize etkisi araştırılmıştır. Beslemedeki borik asit miktarı, besleme, asit ve baz çözeltilerinin akış hızları ve besleme çözeltisinin başlangıç pH sı parametre olarak seçilmiş ve deneyler süresince aşağıda belirtilen analizler yapılmıştır.

Asit (HCl) tankındaki asit konsantrasyon tayini

Belirli sürelerde asit tankından alınan 1 ml numune bir miktar saf su ile seyreltilir. Daha sonra konsantrasyonu belli olan 0.1 M NaOH ile pH 7 olana kadar titre edilerek nötralize edilir. Sarfiyat kaydedilir.

Baz (NaOH) tankındaki baz konsantrasyon tayini

Belirli sürelerde baz tankından alınan 1 ml numune bir miktar saf su ile seyreltilir. Daha sonra konsantrasyonu belli olan 0.1 M HCl ile pH 7 olana kadar titre edilerek nötralize edilir. Sarfiyat kaydedilir.

Proseste üretilen asit ve baz konsantrasyonu, asit ve baz tanklarından belirli periyotlarda numuneler alınarak, titrasyon yöntemiyle konsantrasyonlar denklem 3.9'a göre hesaplandı.

$$C_i = \frac{n_{i,t}}{V_{i,t}} \quad \text{Denklem (3.9)}$$

Burada,

n_{i,t}, herhangi bir zamanda asit ve baz miktarı (mol),

V_{i,t}, herhangi bir zamanda asit ve baz hacmi (L)

Elektrolit (NaOH) tankındaki elektrolit konsantrasyon tayini

Belirli sürelerde elektrolit tankından alınan 1 ml numune bir miktar saf su ile seyreltilir. Daha sonra konsantrasyonu belli olan 0.1 M HCl ile pH 7 olana kadar titre edilerek nötralize edilir.

Besleme ($\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaCl}$) tankındaki Cl^- tayini

Belirli sürelerde tuz tankından alınan 1 ml numune üzerine 1 ml K_2CrO_4 eklenerek bir miktar saf su ile seyreltilir. Daha sonra konsantrasyonu belli olan 0.1 M AgNO_3 ile renk kırmızıya dönene kadar titre edilir.

Asit (HCl) tankındaki borik asit miktar tayini

Nötralize edilen asit numunesine pH sabitlenene kadar mannitol ilavesi yapılır. pH sabitlenince çözelti içindeki borik asit miktarını belirlemek için konsantrasyonu belli olan 0.1 M NaOH ile pH 7,60 olana kadar titre edilir.

Baz (NaOH) tankındaki borik asit tayini

Nötralize edilen asit numunesine pH sabitlenene kadar mannitol ilavesi yapılır. pH sabitlenince çözelti içindeki borik asit miktarını belirlemek için konsantrasyonu belli olan 0.1 M NaOH ile pH 7,60 olana kadar titre edilir.

Besleme ($\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaCl}$) tankındaki borik asit tayini

Belirli sürelerde tuz tankından alınan 1 ml numune saf su ile seyreltilir. Daha sonra seyreltilmiş numune üzerine pH sabitleninceye kadar mannitol ilave edilir. Çözelti içindeki borik asit miktarını belirlemek için konsantrasyonu belli olan 0.1 M NaOH ile pH 7,60 olana kadar titre edilir.

Elektrolit (NaOH) tankındaki borik asit tayini

Nötralize edilen elektrolit numunesine pH sabitlenene kadar mannitol ilavesi yapılır. pH sabitlenince çözelti içindeki borik asit miktarını belirlemek için konsantrasyonu belli olan 0.1 M NaOH ile pH 7,60 olana kadar titre edilir.

Elde edilen verilerden tuzun asit ve baza dönüşümü için denklem 3.7 tuzsuzlaştırma % için denklem 3.8 ve beslemedeki borik asit, kompartmanlardaki asit ve baz konsantrasyonu için denklem 3.9 kullanılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışma NaCl ve H₃BO₃ karışımının, kation değişim, anyon değişim ve bipolar membranlar ile elektro diyalizi gerçekleştirilmiştir. Elektrodializ deneylerinde, tuzsuzlaştırma, oluşan asit miktarı, oluşan baz baz miktarı ve beslemedeki borik asidin diğer kompartmanlara taşınım davranışı üzerine beslemedeki borik asit miktarı, çözelti akış hızları ve besleme pH' ı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

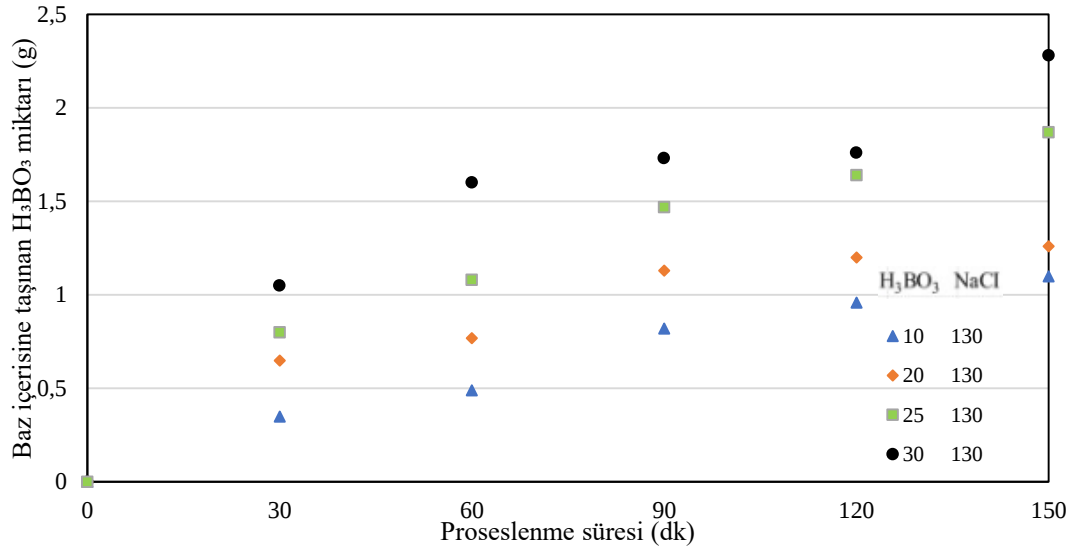
Baz, Asit, Elektrolit ve Besleme Kompartmanlarında İncelenmesi

Borik asidin elektrodializ prosesindeki davranışını incelemek için tablo 9' da verilen 4 farklı besleme konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Deneyler boyunca besleme çözeltisinin iletkenliği, baz çözeltisinin iletkenliği, beslemenin pH'sı, besleme ve baz sıcaklığı, deney sistemi tarafından 2 saniyede bir ölçülerek depolanmıştır.

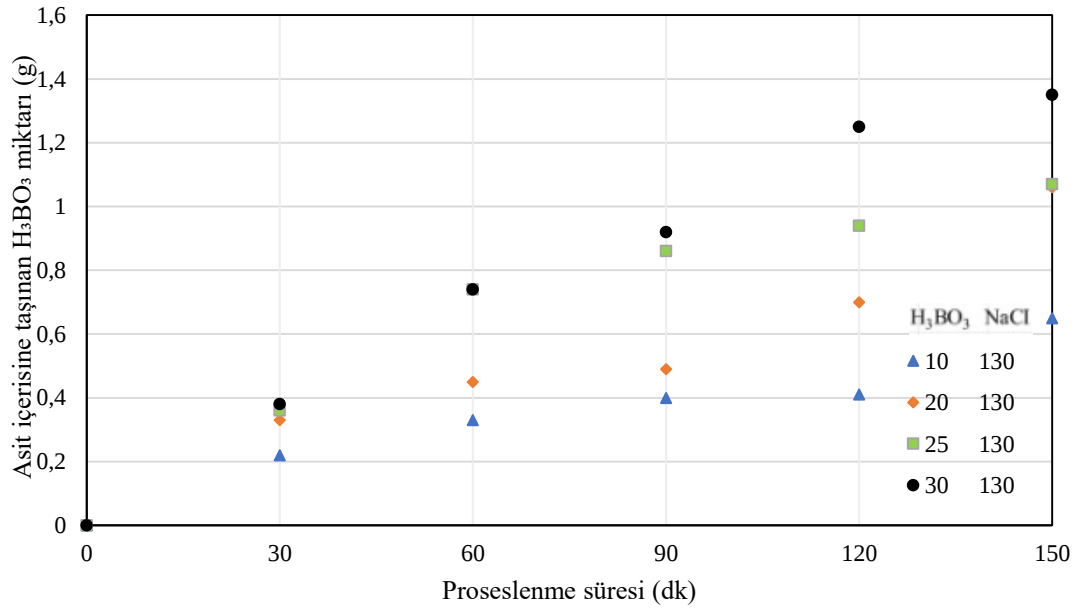
H₃BO₃'ün elektrodializ sürecinde taşınım davranışını gözlemek için Tablo 9 da belirtilen deneyler yapıldı. Besleme kompartmanındaki borik asit molekülleri difüzyon ile komşu kompartmanlara taşınmaktadır. Başlangıç borik asit konsantrasyonunun borik asit taşınım davranışı üzerine etkisini gözlemek için besleme, asit, baz ve elektrolitteki borik asit miktarlarının zamanla değişimleri Şekil 18 -21 de verilmiştir.

Tablo 9. Farklı Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonlarının Asit, Baz, Elektrolit ve Besleme Tankındaki Davranışının İncelenmesi İçin Deney Parametreleri

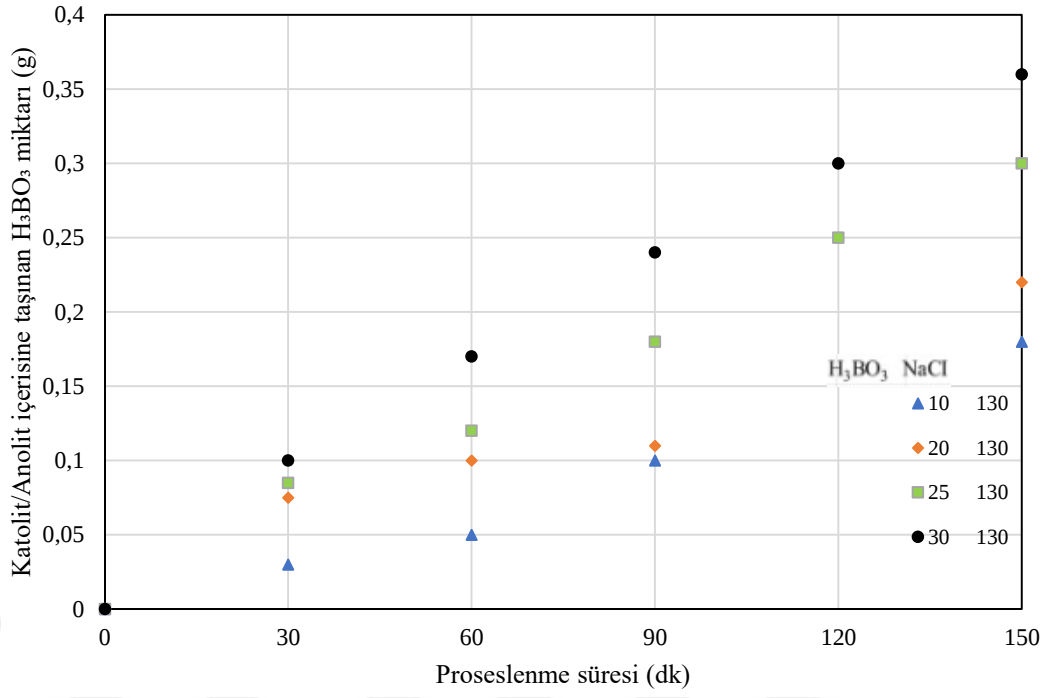
Besleme Çözeltisi (H ₃ BO ₃ +NaCl g/L)	Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonu (mol)	Başlangıç Elektrolit (Anolit/Katolit) Konsantrasyonu (mol)	Sıcaklık (°C)	Akım (A)	Akış Hızı (L/h)	Besleme pH
10+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
20+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
25+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
30+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5



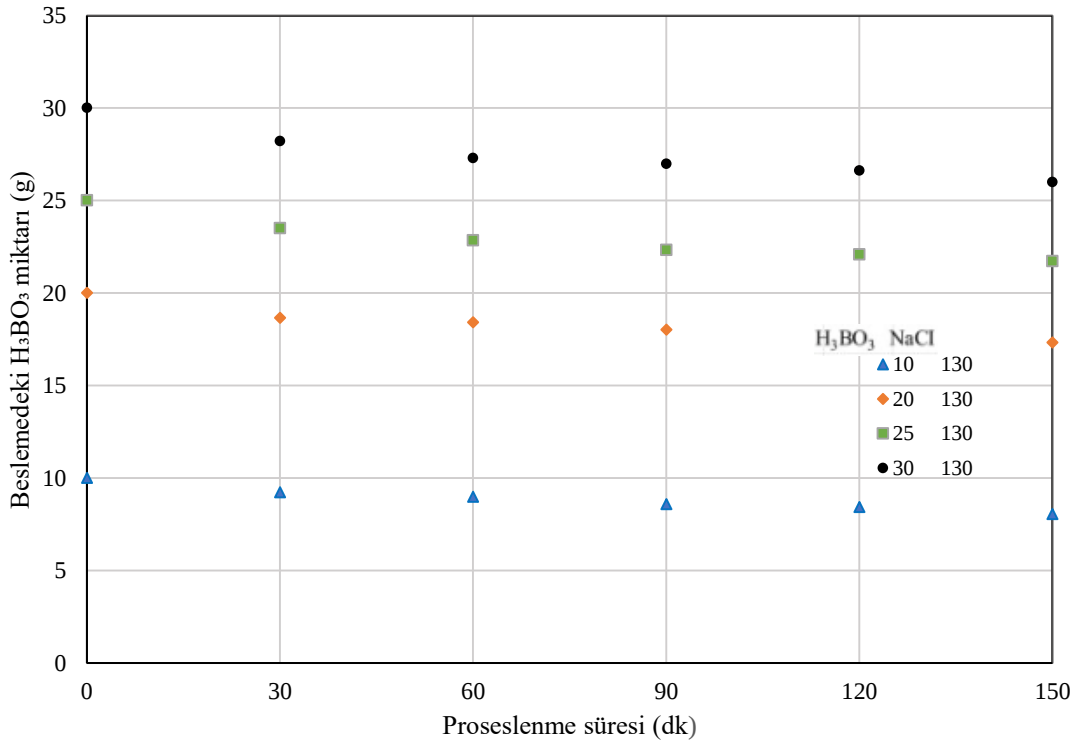
Şekil 18. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarının baz içerisine taşınan borik asidin zamanla değişimi



Şekil 19. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarının asit içerisine taşınan borik asidin zamanla değişimi



Şekil 20. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarının elektrolit içerisine taşınan borik asidin zamanla değişimi



Şekil 21. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında beslemedeki borik asit miktarının zamanla değişimi

Elektriksel alanın etkisi ile besleme kompartmanındaki iyonlar anot ve katoda doğru migrasyon, difüzyon ve adveksiyon etkileri ile transfer olurlar. Elektodiyalizde kompartmanlar akış düzenleyicilerin yüklü membranların arasına yerleştirilmesi ile oluşturulur. Bu akış düzenleyiciler adveksiyon etkileri büyük oranda etkisizleştirilir. İyonlar sulu ortamda hidratlaşırlar. Hidratlaşmış iyonlar ilgili elektroda doğru taşınırken su molekülleride iyonlarla birlikte sürüklenir. Bu durum elektro osmoz olarak tariflenmektedir (Kanca et al., 2022). Besleme kompartmanındaki borik asit molekülleri sulu ortamda çözünürler. Bu çözünme büyük oranda moleküler formda yada yapıda gerçekleşir. Yani su içinde çözünmüş halde borik asit molekülleri mevcuttur. Bu moleküller nötral yapıda oldukları için direkt elektriksel alandan etkilenmezler fakat az da olsa dolaylı etkilenme ve difüzyonal etkiler ile komşu kompartmanlara taşınırlar. Şekil 18 de besleme kompartmanından baz kompartmanına çeşitli etkiler ile transfer olan borik asit miktarının zamanla değişimi verilmiştir. Bu şekilde, artan besleme borik asit konsantrasyonu ile beslemeden baz kompartmanlarına taşınan borik asit miktarının arttığı görülmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonu ile difüzyon etkileri için gerekli olan sürücü kuvvetin artmasına neden olmaktadır. Şekil 19 da besleme kompartmanından asit kompartmanına elektro osmoz ile su moleküllerinin sürüklenmesi ve difüzyonal etkiler ile transfer olan borik asit miktarının zamanla değişimi verilmiştir. Bu şekilden artan besleme borik asit konsantrasyonu ile beslemeden asit kompartmanına taşınan borik asit miktarının arttığı görülmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonu ile difüzyon etkileri için gerekli olan sürücü kuvvetin artmasına ve daha fazla borik asit transferine neden olmaktadır (Öner et al., 2021 ve 2022; Kanca et al., 2022). Şekil 20 de besleme kompartmanından elektrolit (katolit ve anolit) kompartmanına elektro osmoz ile su moleküllerinin sürüklenmesi ve difüzyonal etkiler ile transfer olan borik asit miktarının zamanla değişimi verilmiştir. Bu şekilden artan besleme borik asit konsantrasyonu ile beslemeden elektrolit kompartmanına taşınan borik asit miktarının arttığı görülmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonu ile difüzyon etkilere olumlu katkı sunarak daha fazla borik asit transferine neden olmaktadır. Şekil 21 de besleme kompartmanında borik asit miktarının zamanla değişimi verilmiştir. Bu şekilden artan besleme borik asit konsantrasyonu ile beslemeden komşu kompartmanlara taşınan borik asit miktarının arttığı görülmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonu ile difüzyon etkilere olumlu katkı sunarak daha fazla borik asit transferine neden olmaktadır. Kompartmanlara taşınan borik asit miktarları şekil 19-20 yardımı ile bir biri ile kıyaslandığında baz kompartmanına taşınan borik asidin en fazla olduğu ve elektrolit kompartmanına taşınan borik asidin en az olduğu görülmektedir. Sodyum iyonları göçünün oluşturduğu su sürüklenmesi klor iyonlarının oluşturduğu su sürüklenmesinden daha büyüktür. Bundan dolayı su sürüklenmesi ile borik asit bazkompartmanına asit

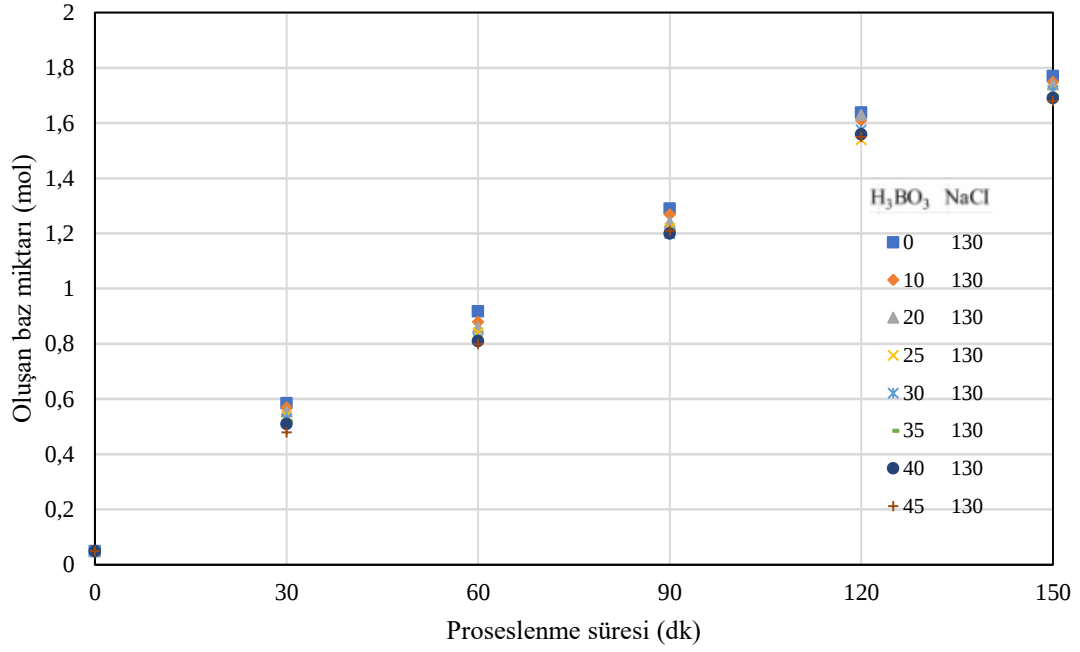
kompartmanına kıyasla daha fazla taşınacaktır. Elektrolit kompartmanı baz ve asit kompartmanlarına göre daha uzun mesafede oldukları için bu kompartmana taşınan borik asit miktarı diğer kompartmanlara kıyasla çok daha azdır.

Tuzun, asit-baz oluşum ve dönüşümünün incelenmesi

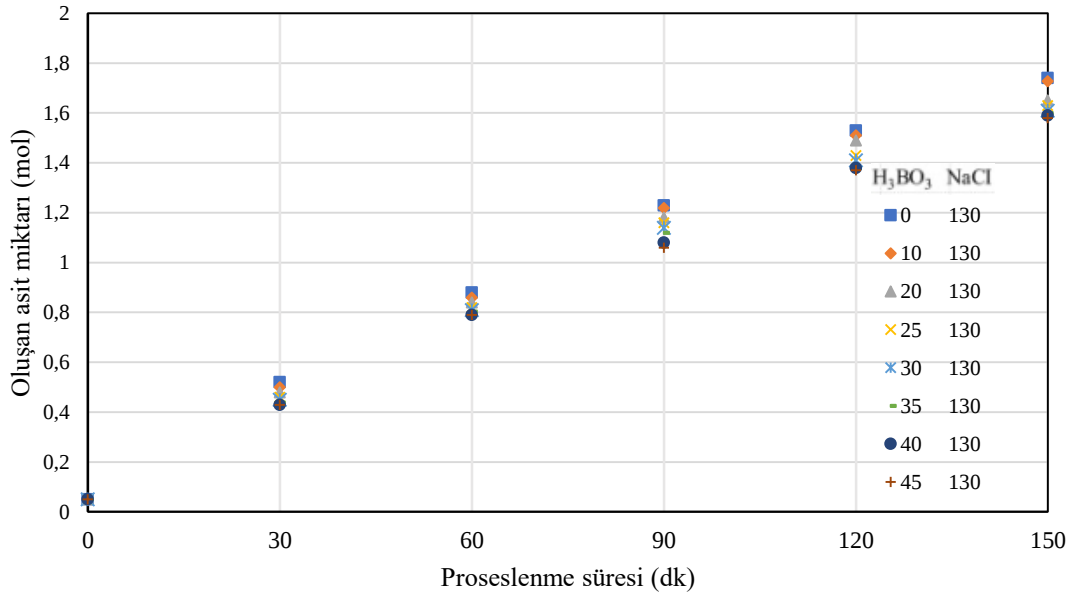
Beslemedeki başlangıç borik asit konsantrasyonunun asit oluşumu, baz oluşumu ve tuzun asit ve baza dönüşümünü incelemek için 8 farklı besleme konsantrasyonu için tablo 10'da verilen deney planına göre deneyler yapılmıştır. Deneylerde elde edilen verilerden zamanla oluşan baz ve asit miktarı Şekil 22 ve 23'te verilmiştir. Beslemedeki tuzun asit ve baza dönüşümlerinin zamanla değişimi ise Şekil 24 ve 25'te verilmiştir.

Tablo 10. Farklı Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonlarının Asit ve Bazın Oluşumu Ve Tuzun Asit Ve Baza Dönüşümünün İncelenmesi İçin Deney Planı

Besleme Çözeltilisi ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$ g/L)	Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonu (mol)	Başlangıç Elektrolit (Anolit/Katolit) Konsantrasyonu (mol)	Sıcaklık (°C)	Akım (A)	Akış Hızı (L/h)	Besleme pH
0+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
10+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
20+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
25+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
30+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
35+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
40+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
45+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5



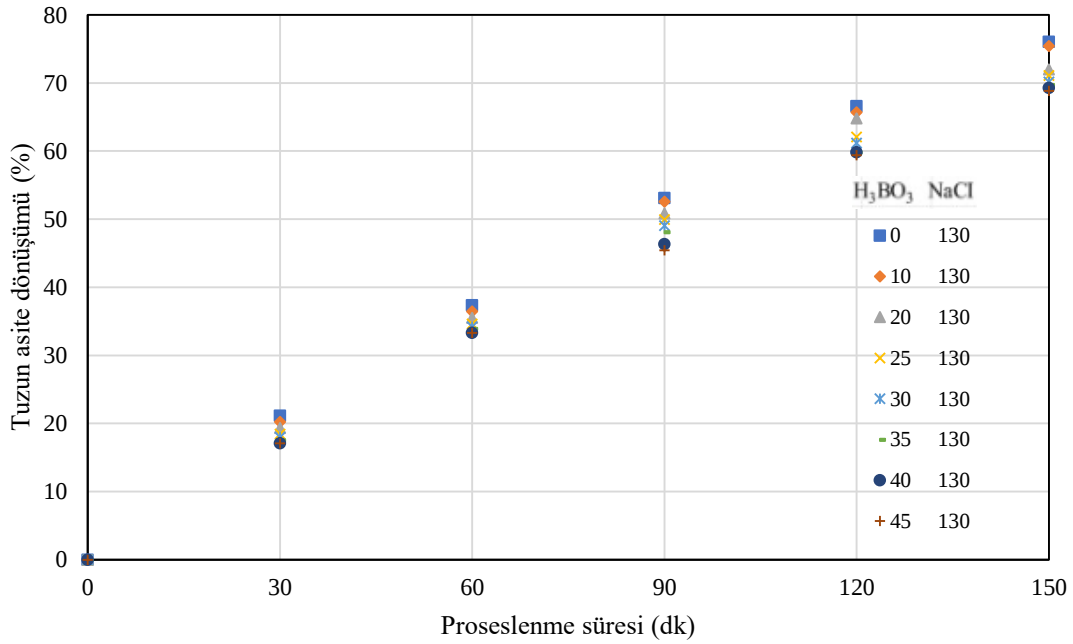
Şekil 22. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında baz oluşumunun zamanla değişimi



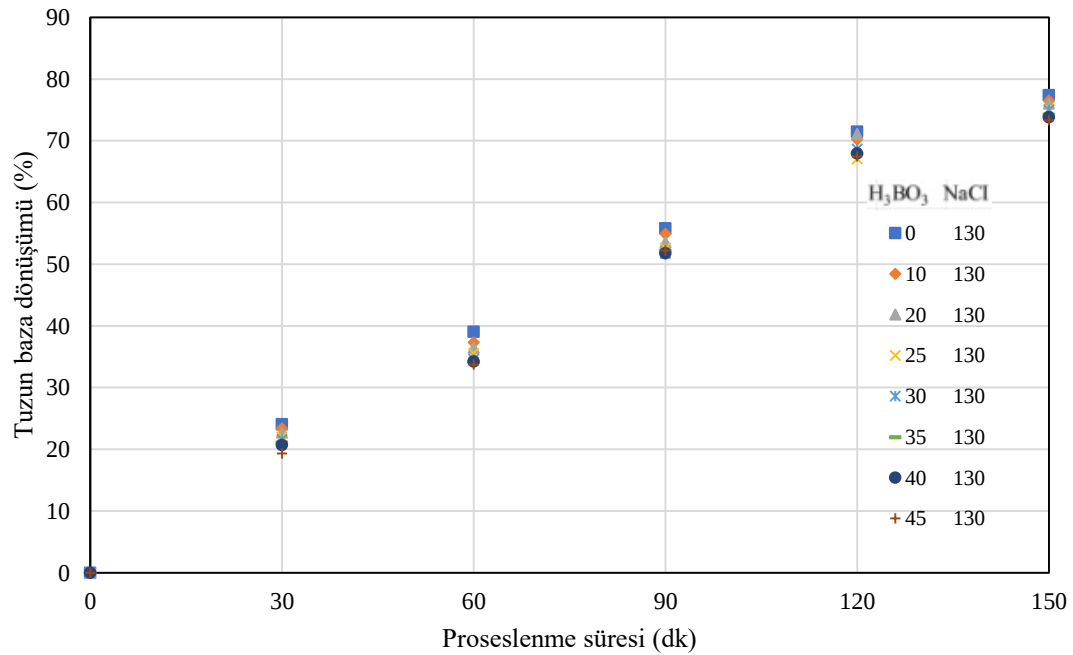
Şekil 23. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında asit oluşumunun zamanla değişimi

Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarında baz oluşumunun zamanla değişimi şekil 22 de ve asit oluşumunun zamanla değişimide şekil 23 de sunulmuştur. İyonlar elektriksel alanın etkisiyle ilgili elektrodalara doğru göç ederken su moleküllerininde elektro osmoz olarak tanımlanan sürüklenmesine neden olmaktadır. Elektro-osmoz ile su taşınması, üretilen asit ve baz konsantrasyonunu sınırlayan en önemli faktördür. Şekil 22 ve 23, artan başlangıç H₃BO₃ içeriğinin baz ve asit oluşumunu az da olsa olumsuz etkilediği gösterirken, bu olumsuz değişim

asit oluşumu için daha belirgindir. BMED sisteminde asit ve baz üretim hızı, azalan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla azalır. Deneylerin sonucu, besleme tankından taşınan Na^+ ve Cl^- iyonlarının tamamen asit ve baza dönüşmediğini ortaya koymaktadır. Bipolar membranlardan ortak-iyon geçişi, ürünlerin besleme bölmesinden geri difüzyonu ve hidratlı iyonların asit ve baz bölmelerinden göçü, tamamlanmamış dönüşümün ana nedenleri olarak kabul edilir (Öner et al., 2021).



Şekil 24. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki tuzun asite dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 25. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki tuzun baza dönüşümünün zamanla değişimi

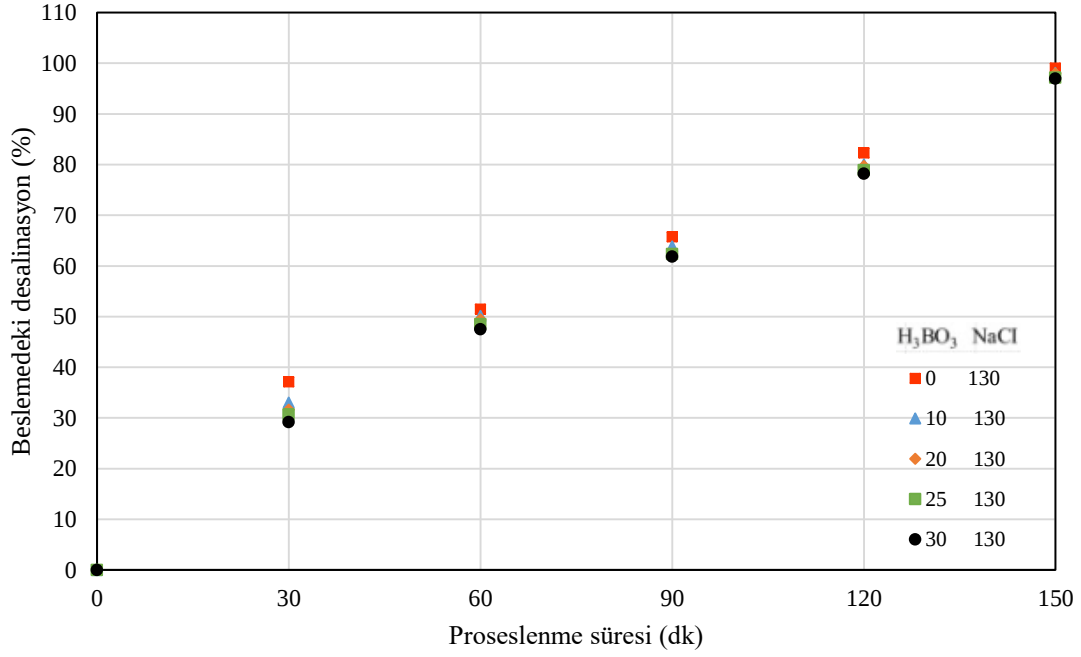
Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki tuzun asite dönüşümünün zamanla değişimi şekil 24 ve tuzun baza dönüşümü ise şekil 25 de sunulmuştur. Şekil 24 ve 25 incelendiğinde, artan başlangıç H_3BO_3 içeriğinin tuzun aside ve baza dönüşümünü az da olsa olumsuz etkilediği görülmektedir ve bu olumsuz değişim tuzun aside dönüşümü için daha belirgindir. Elektriksel alan ile iyonların hareketliliği farklılık göstermektedir bu nedenle baz miktarının asit miktarından daha yüksektir. İyonların hareketliliği, iyonların elektriksel iletkenliğine, iyon çapına ve hidrasyon sayısına bağlıdır. Aynı elektriksel iletkenlik altında hidratlı Na^+ sayısı Cl^- iyonlarından daha fazla ve Na^+ iyonik çapı Cl^- iyonlarından daha küçük olduğundan, Na^+ iyonlarının hareketliliği Cl^- iyonlarının hareketliliğinden daha yüksektir. Na^+ iyonlarının Cl^- iyonlarına göre nispeten daha yüksek aktarım hızı baz oluşumunu hızlandırır. Son olarak, zamanla eğrilerin eğimlerinin azalması, Na^+ ve Cl^- iyonları konsantrasyonundaki düşüşü neden olurken H_3BO_3 konsantrasyonunun artması, hem saflaştırma verimliliğinde hem de proton iyonlarına dayalı akım verimliliğinde daha fazla düşüşe neden olmaktadır.

Tuzsuzlaştırma

Beslemedeki başlangıç borik asit konsantrasyonunun, besleme tankındaki beslemenin tuzsuzlaştırılmasına etkisini incelemek için 5 farklı besleme konsantrasyonunda Tablo 11’de verilen deney planına göre deneyler yapılmıştır. Deneylerde elde edilen verilerden, farklı besleme konsantrasyonlarda tuzsuzlaştırma % nin zamanla değişimi Şekil 26’da verilmiştir.

Tablo 11. Farklı Başlangıç Borik Asit Konsantrasyonlarının, Besleme Tankındaki Desalinasyon Dönüşümüne Olan Etkisinin İncelenmesi İçin Deney Parametreleri

Besleme Çözeltisi (H_3BO_3+NaCl g/L)	Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonu (mol)	Başlangıç Elektrolit (Anolit/Katolit) Konsantrasyonu (mol)	Sıcaklık (°C)	Akım (A)	Akış Hızı (L/h)	Besleme pH
0+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
10+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
20+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
25+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
30+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5



Şekil 26. Farklı başlangıç borik asit konsantrasyonlarına göre beslemedeki desalinasyon dönüşümünün zamanla değişimi

Borik asit zayıf bir asittir ve çoğunlukla besleme tankında moleküler halde kalırken, anyonlar (Cl^-) ve kationlar (Na^+) elektrik alanı altında hidratlanarak ilgili elektrotlara hareket eder. Hidratlı Na^+ ve Cl^- iyonları difüzyon, migrasyon ve adveksiyon yoluyla baz ve asit bölmelerinden taşınır. Elektrodializ sırasında hidratlı iyonların göçü, bölmeler boyunca elektro-ozmoz yoluyla su transferine de neden olur (Dursun et al., 2021) (Huang & Xu, 2006). Kısmen iyonize olan H_3BO_3 , uygulanan elektrik alanından doğrudan etkilenmezken, komşu kompartmanlar arasındaki konsantrasyon gradyanı besleme kompartmanından asit, baz ve elektrolit kompartmanlarına H_3BO_3 difüzyonuna neden olmaktadır. Bu noktada difüzyon, migrasyondan çok daha yavaş olduğundan ve elektro-ozmoz nedeniyle zamanla besleme hacmi azaldığından, H_3BO_3 hem saflaşır hem de besleme bölmesinde konsantre hale gelmektedir. Böylece, tuzdan arındırma tamamlandığında H_3BO_3 saflaştırılarak kristalleştirilebilir. H_3BO_3 konsantrasyonunun etkisi, tuzun yüksek konsantrasyon gradyanından dolayı ilk 30 dakikada daha belirgindir. Ek olarak, artan H_3BO_3 konsantrasyonu, besleme tankı yoğunluğunun artmasına neden olur. Besleme tankı solüsyon yoğunluğu tuzdan arındırma ile azalır ve değişen H_3BO_3 konsantrasyonu işlemin geri kalanında tuzdan arındırmayı etkilemez.

Akış Hızının Etkisi

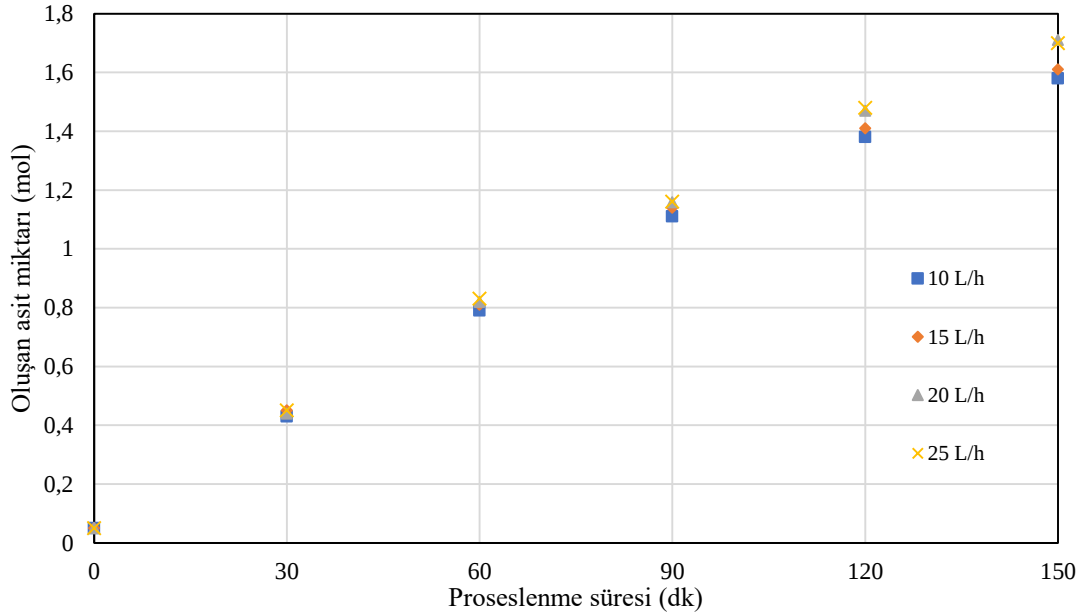
Tuzun, asit-baz oluşum, dönüşüm ve desalinasyon dönüşümünün incelenmesi

Akış hızının etkisini incelemek için 4 farklı hızda Tablo 12’de verilen deney planına göre deneyler yapılmıştır. Deneylerde elde edilen verilerden oluşan asit ve baz miktarı,

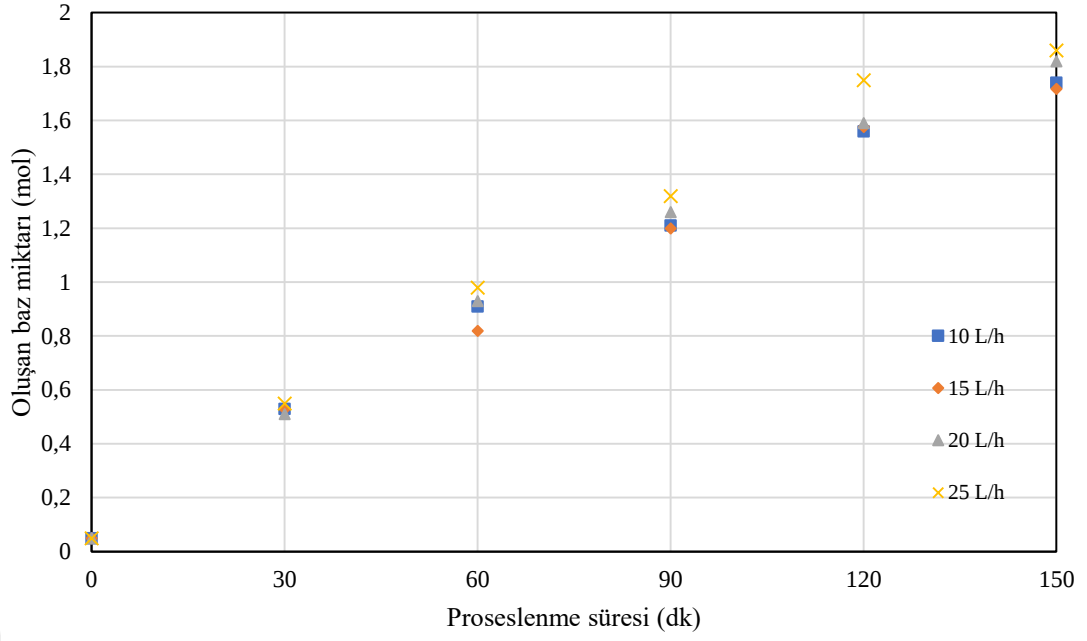
beslemedeki tuzun asite dönüşümü, baza dönüşümü ve tuzsuzlaştırmanın zamanla değişimi sırasıyla Şekil 27, 28, 29, 30, 31’de verilmiştir.

Tablo 12. Akış Hızının Etkisinin İncelenmesi İçin Deney Planı

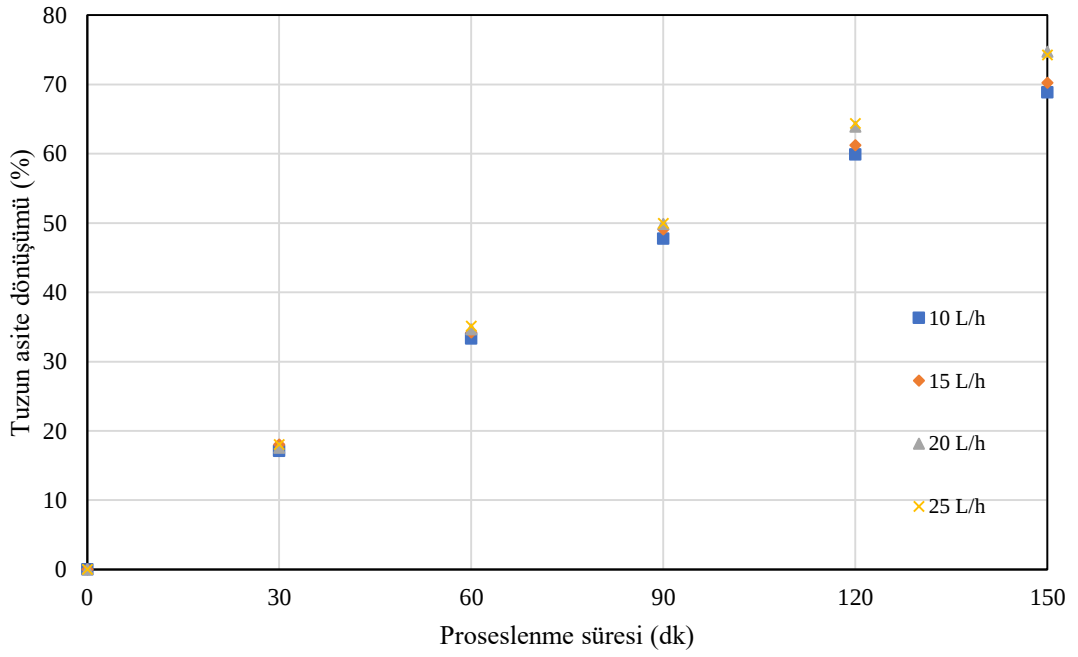
Besleme Çözeltisi (H_3BO_3+NaCl g/L)	Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonu (mol)	Başlangıç Elektrolit (Anolit/Katolit) Konsantrasyonu (mol)	Sıcaklık (°C)	Akım (A)	Akış Hızı (L/h)	Besleme pH
30+130	0,05	0,1	25	5,8	10	5
30+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5
30+130	0,05	0,1	25	5,8	20	5
30+130	0,05	0,1	25	5,8	25	5



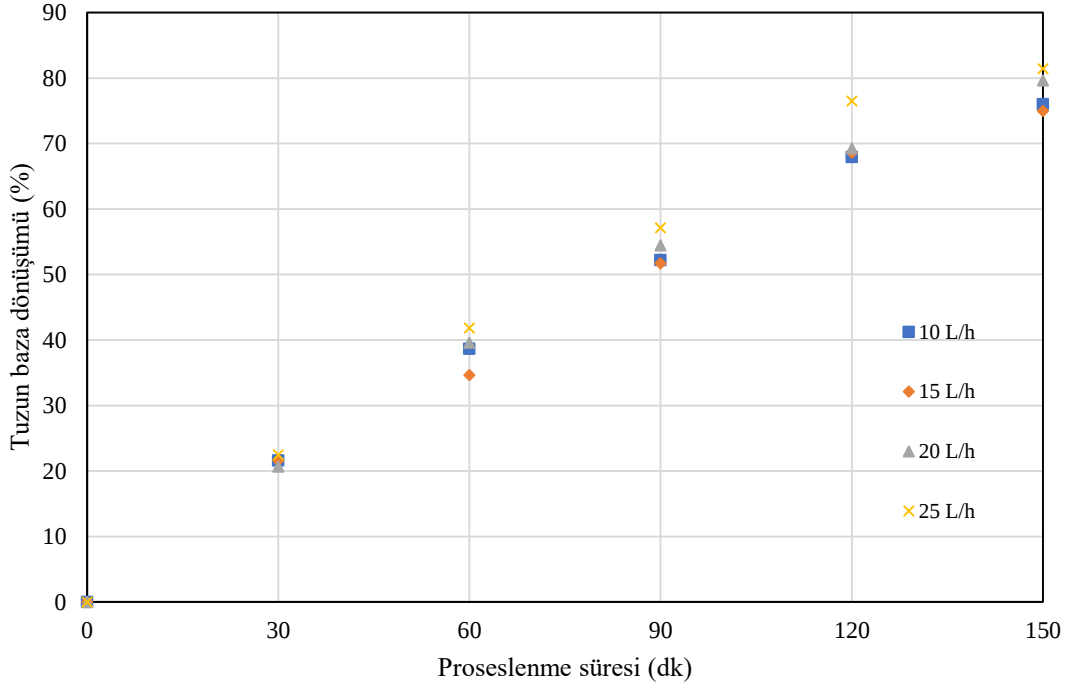
Şekil 27. Farklı akış hızlarında oluşan asit miktarının zamanla değişimi



Şekil 28. Farklı akış hızlarında oluşan baz miktarının zamanla değişimi



Şekil 29. Farklı akış hızlarında beslemedeki tuzun asite dönüşümünün zamanla değişimi



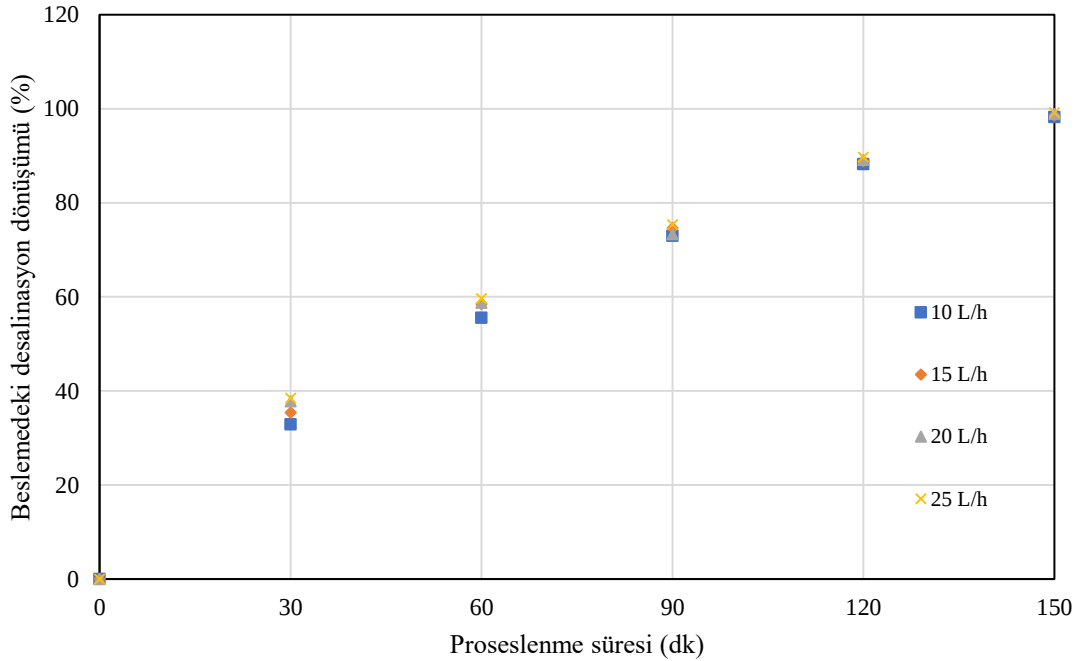
Şekil 30. Farklı akış hızlarında beslemedeki tuzun baza dönüşümünün zamanla değişimi

Farklı akış hızlarında asit oluşumunun zamanla değişimi Şekil 27 de ve baz oluşumunun zamanla değişimide Şekil 28 de sunulmuştur. Akış hızının oluşan asit ve baz üzerine kısmende olsa olumlu bir etki oluşturduğu Şekil 27 ve 28 de görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 29 ve 30 da artan akış hızının tuzun asit ve baz dönüşümüne yaklaşık % 10 luk bir etki oluşturduğu görülmektedir. Artan akış hızı kompartıman içerisindeki çözelti bileşenlerinin adveksiyon ile membran yüzeylerine taşınmasına pozitif katkı sunabilir. Şekil 27, 28 iki önemli sonucu ortaya koymaktadır. Birincisi asitten daha yüksek baz oluşumu, ikincisi ise akış hızının hem asit hem de baz oluşumuna olumlu etkisidir. Daha yüksek miktarda baz oluşumunu, sodium iyonları klor iyonlarına kıyasla daha yüksek hidrasyon sayısına sahiptir ve ayrıca Na^+ iyonlarının daha küçük iyonik çapı nedeniyle Cl^- iyonlarına kıyasla daha yüksek hareketliliği ile açıklanabilir.

Şekil 29, 30'da asit ve bazın dönüşümünün tuzsuzlaştırma yüzdesi ile örtüşmediği görülmektedir. Farklı akış hızları için tuzdan arındırma neredeyse tamamlanmış olmasına rağmen, tuz temelli baz ve asit dönüşüm oranı $<100\%$ 'dür. Bu noktada, elektro-ozmoz, ortak-iyon taşınımı ve ürünlerin difüzyonu, tuzun asit ve baza 100% dönüşmemesinden sorumlu olabilir (Dursun et al., 2021) (Öner et al., 2021), (Fernandez-Gonzalez et al., 2016).

Şekil 27, 28, 29 ve 30 yüksek akış hızının, BMED sisteminin mevcut verimliliğini ve tuzsuzlaştırma oranını arttırdığını desteklemektedir. Tuzsuzlaştırma yüzdesi etkilenmeyen performans parametreleri olarak bulunurken, besleme tankından ayrılan H_3BO_3 miktarının artması nedeniyle arıtma verimi düşer. Akış hızındaki artış, enerji tüketiminin artmasına neden olur. Şekil 31, tuzsuzlaştırma üzerine akış hızının hiçbir etkisinin olmadığını göstermektedir.

İyonların elektrik alanı altında göçü, elektromembran işleminin en önemli aktarım mekanizmasıdır. Difüzyon, adveksiyon ve elektro-ozmoz, işlem sırasında meydana gelen diğer iyonik ve moleküler transfer mekanizmalarıdır. Akış hızındaki artış, iyonların yığından membran yüzeyine transferine katkıda bulunur. Hem yüklü membranlar arasında kompartmanları oluşturmak hem de çözeltileri ilgili bölmelere yönlendirmek için bir akış yönlendirici (spacer) kullanılır. Membranlar arasındaki spacerlar, membranların birbirleriyle temasını engelleyerek iyonların ilgili yere ulaşmasını sağlar. Spacerların varlığı ise konvektif iyon transferine karşı ciddi bir dirence neden olur. Bununla birlikte, membranın gözenekli yapısı nedeniyle iyonların membrandan akışı, artan akış hızından etkilenmez. Artan akış, adveksiyonu (iyonların sürüklenmesini) olumlu yönde etkileyebilse de, adveksiyonun etkisi migrasyona kıyasla ihmal edilebilir düzeydedir.



Şekil 31. Farklı akış hızlarında tuzsuzlaştırma % nin zamanla değişimi

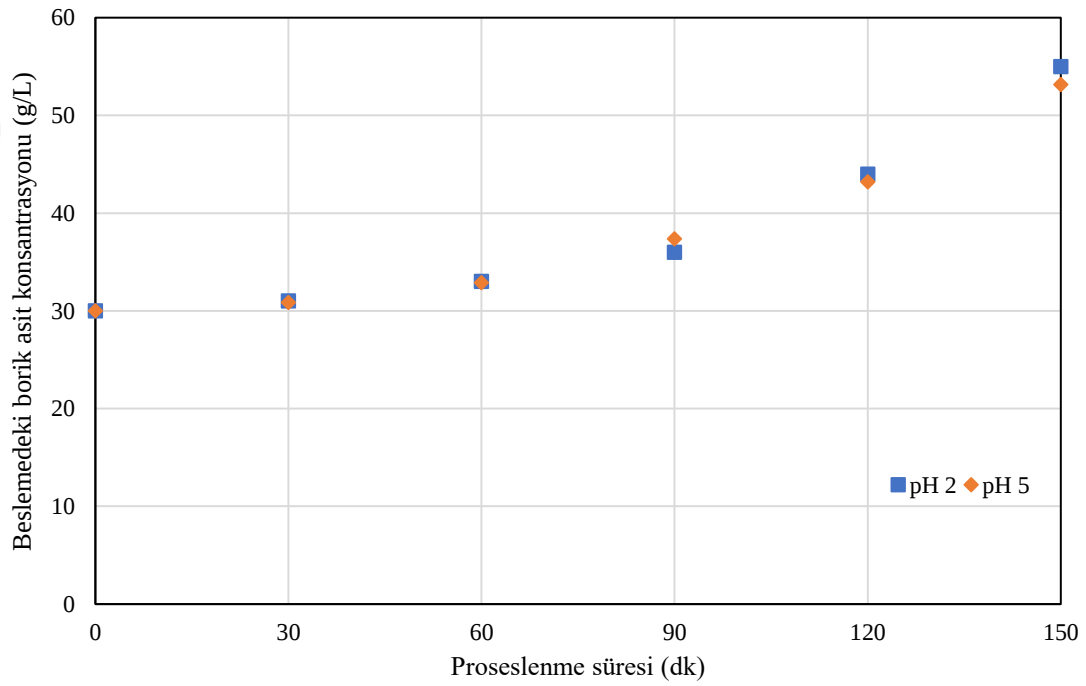
Besleme pH'sının Etkisi

Borik asit ve desalinasyon dönüşümünün incelenmesi

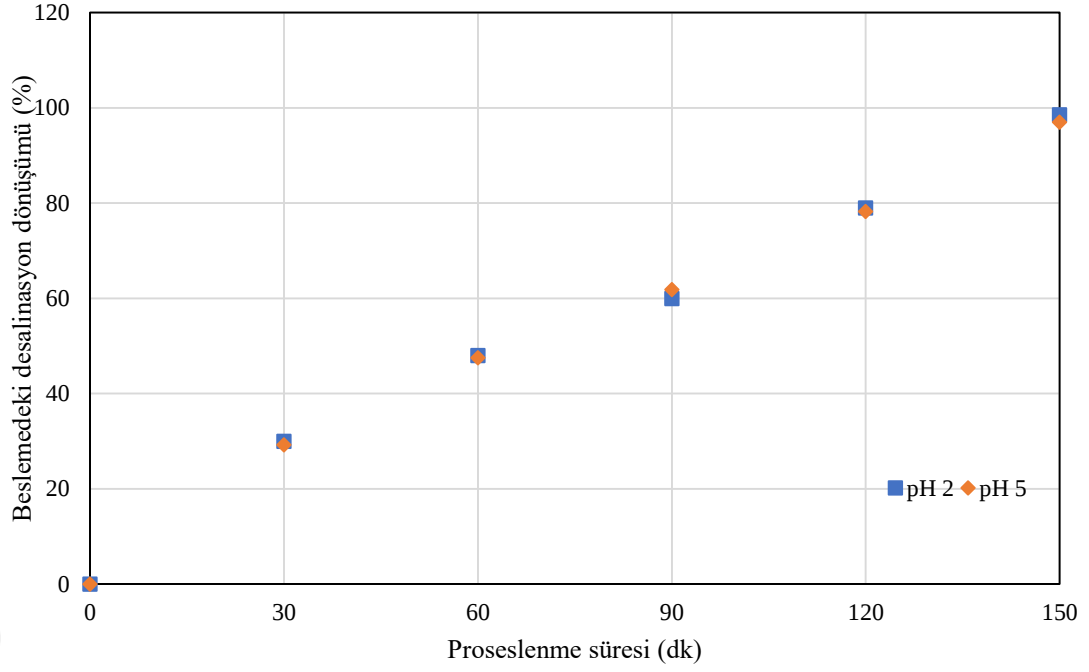
Besleme çözeltisinin başlangıç pH sınır diyaliz sürecinde borik asitin davranışı üzerine etkisini incelemek için 2 farklı pH düşünüldü. Bunlar yüksek asidik bölge ve, zayıf asidik bölge olarak seçilmiştir. Asidik koşullarda tablo 13'de verilen deney planına göre iki deney yapılmıştır. Besleme pH sınır diyaliz sürecinde borik asit davranışına ve tuzsuzlaştırma ya etkisi sırasıyla şekil 32 ve 33'te verilmiştir.

Tablo 13. Farklı Besleme pH'sının Borik Asit Konsantrasyonu ve Tuzsuzlaştırma Etkisinin İncelenmesi İçin Deney Planı

Besleme Çözeltisi ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$ g/L)	Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonu (mol)	Başlangıç Elektrolit (Anolit/Katolit) Konsantrasyonu (mol)	Sıcaklık (°C)	Akım (A)	Akış Hızı (L/h)	Besleme pH
30+130	0,05	0,1	25	5,8	15	2
30+130	0,05	0,1	25	5,8	15	5



Şekil 32. Farklı besleme pH sında beslemedeki borik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 33. Farklı besleme pH sında tuzsuzlaştırmanın zamanla değişimi

Deneylerde elde edilen verilerden besleme pH sının oluşan baz ve asit miktarı, üzerine herhangi bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir. Asidik koşullarda besleme pH sının borik asidin besleme kompartımanından komşu kompartımanlara taşınımına etkisinin olmadığı şekil 32’den görülmektedir. Asidik ortamda borik asit büyük ölçüde moleküler formdadır. Bu durum asidik şartlarda besleme pH değişimi borik asidin iyonlaşmasına yada iyonlaşma sabitine herhangi bir etki yapmadığı şeklinde açıklanabilir.

SONUÇ

Bu çalışmada BMED prosesinde diyaliz sürecinde besleme kompartmanından diğer komşu kompartmanlara borik asit transfer davranışı ve HCl ve NaOH oluşumu üzerine başlangıç borik asit konsantrasyonu, çözelti akış hızları ve besleme pH'nın etkileri incelendi. Ayrıca, BMED prosesinde tuzun asit ve baza dönüşümü ve beslemedeki tuzun tuzsuzlaştırılması da incelenerek elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara dayalı olarak yapılan öneriler aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- ✓ Eş zamanlı tuzdan arındırma, asit ve baz geri kazanımı ve asidik koşullar altında H_3BO_3 saflaştırması için BMED uygulamasının uygulanabilirliği bu çalışmada tes edilmiş ve teyit edilmiştir. Bu noktada hem tuzdan arındırma hem de bor geri kazanımının BMED teknolojisi kullanılabileceği belirlenmiştir.
- ✓ Beslemedeki başlangıç borik asit konsantrasyonunun artması ile baz ve asit oluşumu ve tuzun asit ve baza dönüşümleri azda olsa olumsuz etkilenmiştir.
- ✓ Beslemedeki borik asit miktarı sıfırdan 45 g/L çıkarıldığında asit oluşumunda 0,2 mol, baz oluşumunda 0,1 mol azalma gözlenmiştir.
- ✓ Beslemede artan başlangıç borik asit miktarının membrane demtinde borik asit transfer davranışının etkilediği tespit edilmiştir.
- ✓ BMED sürecinde besleme kompartmanındaki borik asidin difüzyon, az da olsa adveksiyon ve elektro osmoz etkiler ile komşu kompartmanlara transfer olduğu gözlemlenmiştir.
- ✓ Başlangıç borik asit konsantrasyonu arttıkça besleme kompartmanından baz kompartmanına, asit kompartmanına ve elektrolit kompartmanına transfer olan borik asit miktarının arttığı tespit edilmiştir. Başlangıç borik asit konsantrasyonu üç kat artırıldığında komşu kompartmanlara transfer olan toplam borik asit miktarı yaklaşık iki kat civarında olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten en fazla transfer baz kompartmanına ve ardından asit kompartmanına olmuştur. En az borik asit taşınımı ise elektrolit kompartmanında gözlemlenmiştir.
- ✓ Başlangıç borik asit konsantrasyonunun tuzsuzlaştırma üzerine önemli bir etkisinin olmadığıda tespit edilmiştir.
- ✓ Akış hızının oluşan asit ve baz üzerine kısmende olsa olumlu bir etki oluşturduğu gözlenmiştir.

- ✓ Artan akış hızının tuzun asit ve baz dönüşümüne yaklaşık % 10 luk bir etki oluşturmuştur. Artan akış hızı kompartıman içerisindeki çözelti bileşenlerinin adveksiyon ile membran yüzeylerine taşınmasına pozitif katkı sunarak borik asidin besleme kompartımanından komşu asit, baz ve elektrolit kompartımanlarına taşınmasını artırdığı gözlemlenmiştir. Diyaliz süresince çözelti içerisindeki borik asidin büyük bir kısmı moleküler formda olduğu için borik asit difüzyon ve azda olsa adveksiyon akımları ile komşu kompartımanlara taşınmış ve artan akış hızı hem difüzyon hem de adveksiyonu artırmıştır.
- ✓ Besleme çözeltisinin başlangıç pH sınır asidik şartlarda diyaliz sürecinde borik asidin transfer davranışı üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Adams, R. M. (1964). *Boron, metallo-boron compounds, and boranes*. Interscience Publishers.
- Albert, B., & Hillebrecht, H. (2009). Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8640-8668.
- Ali, M. B. S., Mnif, A., & Hamrouni, B. (2018). Modelling of the limiting current density of an electrodialysis process by response surface methodology. *Ionics*, 24(2), 617-628.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- Balat, M. (2007). Boron as an alternate engine fuel. *Energy Sources, Part A*, 29(1), 79-83.
- Bassignana, I., & Reiss, H. (1983). Ion transport and water dissociation in bipolar ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 15(1), 27-41.
- Bergner, D. (1994a). Entwicklungsstand der Alkalichlorid-Elektrolyse. Teil 1: Zellen, Membranen, Elektrolyte, Produkte. *Chemie Ingenieur Technik*, 66(6), 783-791.
- Bergner, D. (1994b). Entwicklungsstand der Alkalichlorid-Elektrolyse. Teil 2: Elektrochemische Größen, wirtschaftliche Fragen. *Chemie Ingenieur Technik*, 66(8), 1026-1033.
- Bolton, H. (1992). Use of bipolar membranes for ion exchange resin regenerant production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 54(4), 341-347.
- Carmen, C. (1995). Bipolar membrane pilot performance in sodium chloride salt splitting. *Desalination & Water Reuse*, 4(4), 46.
- Cooke, B. (1961). Concentration polarization in electrodialysis—I. The electrometric measurement of interfacial concentration. *Electrochimica Acta*, 3(4), 307-317.
- Cowan, D. A., & Brown, J. H. (1959). Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(12), 1445-1448.
- Crangle, R. (2014). Minerals Yearbook-BORON. *United States Geological Survey*.
- Cueilleron, J., & Thevenot, F. (1977). Chemical properties of boron. In *Boron and Refractory Borides* (pp. 203-213). Springer.
- Cussler, E. L., & Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press.
- Çetin, A., Ordu, İ., & Kolip, A. (2003). Yakit hücresi teknolojisinde bor uygulamaları. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(2), 257-264.
- De Körösy, F., & Zeigerson, E. (1971). Bipolar membranes made of a single polyolephine sheet. *Israel Journal of Chemistry*, 9(4), 483-497.
- Demirbas, A. (2001). Recovery of boric and phosphoric acid residues from wastewater. *International journal of environmental studies*, 58(6), 805-811.
- Donnan, F. G. (1911). Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 17(14), 572-581.
- Dursun, L., Ata, O. N., & Kanca, A. (2021). Bipolar membrane electrodialysis for binary salt water treatment: valorization of type and concentration of electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(5), 2003-2010.

- Edward Arnold, L. (1970). FM: The Chemistry of Cement and Concrete. London. *Publ. Ltd.*
- Erdoğan, Y., Zeybek, M., & Demirbaş, A. (1998). Cement mixes containing colemanite from concentrator wastes. *Cement and Concrete Research*, 28(4), 605-609.
- Fernandez-Gonzalez, C., Dominguez-Ramos, A., Ibañez, R., & Irabien, A. (2016). Electrodialysis with bipolar membranes for valorization of brines. *Separation & Purification Reviews*, 45(4), 275-287.
- Frilette, V. J. (1956). Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(4), 435-439.
- Gale, W. (1964). History and technology of the borax industry. In (pp. 1-27): John Wiley & Sons, Inc: Pennsylvania.
- Garrett, D. E. (1998). *Borates: Handbook of deposits, processing, properties, and use*. Elsevier.
- Genç, H., Ayas, A., & Yaylı, N. (1997). Protecting Environment: Evaluation Techniques For Waste-Mud Produced by Boric Acid and Borax Factories. *Journal of Qafqaz University*, 1.
- Gineste, J. L., Pourcelly, G., Lorrain, Y., Persin, F., & Gavach, C. (1996). Analysis of factors limiting the use of bipolar membranes: a simplified model to determine trends. *Journal of Membrane Science*, 112(2), 199-208.
- Guo, W., Ngo, H.-H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource technology*, 122, 27-34.
- Hanada, F., Hirayama, K., Ohmura, N., & Tanaka, S. (1993). Bipolar membrane and method for its production. In: Google Patents.
- Helfferich, F., & Dranoff, J. (1963). Ion Exchange, McGraw-Hill, New York (1962), 624 pp. \$16.00. In: Pergamon.
- Henis, J. M., & 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., & Xu, T. (2006). Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development. *Environmental science & technology*, 40(17), 5233-5243.
- Jeffrey, L., & Parks, M. (2005). Edwards, Boron in the environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35(2), 81-114.
- Kanca, A., Şenol, H., Adıgüzel, D., Medin, C., & Ata, O. N. (2022). Boric acid recovery in dilute during the desalination process in BMED system. *Desalination*, 538, 115920.
- Kar, Y., Şen, N., & Demirbaş, A. (2006). Boron minerals in Turkey, their application areas and importance for the country's economy. *Minerals & Energy-Raw Materials Report*, 20(3-4), 2-10.
- Karaçay, E., Erdem, A., & CABBAR, H. C. (2012). Sol-Jel yöntemiyle bor karbür üretimi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(2).
- Katz, W. E. (1979). The electrodialysis reversal (EDR) process. *Desalination*, 28(1), 31-40.
- Kobuchi, Y., Motomura, H., Noma, Y., & Hanada, F. (1986). Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science*, 27(2), 173-179.
- Kochkodan, V., Darwish, N. B., & Hilal, N. (2015). *The chemistry of boron in water*. Elsevier: Amsterdam.
- Korngold, E., Kock, K., & Strathmann, H. (1977). Electrodialysis in advanced waste water treatment. *Desalination*, 24(1-3), 129-139.

- Koyuncu, İ. (2018). Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları. *Türkiye Çevre Koruma Vakfı*, 1.
- Kracek, F., Morey, G., & Merwin, H. (1938). The system, water-boron oxide. *Am. J. Sci. A*, 35, 143-171.
- Krol, J. J. MONOPOLAR AND BIPOLAR ION EXCHANGE MEMBRANES.
- Krol, J. J. (1997). Monopolar and bipolar ion exchange membranes.
- Kuppinger, F.-F. (1997). *Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung von Elektrodialyseverfahren*. Logos-Verlag.
- Lauger, P. (1964). Über Die Gleichrichtereigenschaft Bipolarer Ionenaustauschermembranen. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Für Physikalische Chemie*, 68(6), 534-541.
- Liu, K.-J., Chlanda, F., & Nagasubramanian, K. (1978). Application of bipolar membrane technology: a novel process for control of sulfur dioxide from flue gases. *Journal of Membrane Science*, 3(1), 57-70.
- Liu, K.-J., Nagasubramanian, K., & Chlanda, F. (1978). Membrane electrodialysis process for recovery of sulfur dioxide from power plant stack gases. *Journal of Membrane Science*, 3(1), 71-83.
- Loeb, S., & Sourirajan, S. (1962). Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. In. ACS Publications.
- Lopez Leiva, M. (1988). The use of electrodialysis in food processing. Part 2: Review of practical applications. *Lebensmittel-Wissenschaft+ Technologie*, 21(4), 177-182.
- Lovrecek, B., Despic, A., & Bockris, J. (1959). Electrolytic junctions with rectifying properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(5), 750-751.
- Lovreček, B., & Kunst, B. (1967). Rectifying mechanism of “pressed sandwich” type membrane junctions. *Electrochimica Acta*, 12(6), 687-692.
- Mafé, S., Aguilera, V., & Pellicer, J. (1988). Film control and membrane control in charged membranes. *Journal of Membrane Science*, 36, 497-509.
- Mani, K. (1991). Electrodialysis water splitting technology. *Journal of Membrane Science*, 58(2), 117-138.
- McArdle, J. C., & Piccari, J. (1991). Aquatech Systems' Pickle Liquor Recovery Process-- Washington Steel Reduces Waste Disposal Costs and Liability. *Iron and steel engineer*, 68(5), 39.
- Mizutani, Y. (1990). Structure of ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 49(2), 121-144.
- Muetterties, E. (1967). General introduction to boron chemistry. In (pp. 1-22): John Wiley & Sons, Inc: United States of America.
- Muetterties, E. L. (1967). Chemistry of Boron and its Compounds.
- Mulder, M., & Mulder, J. (1996). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.
- Nagasubramanian, K., Chlanda, F., & Liu, K.-J. (1977). Use of bipolar membranes for generation of acid and base—an engineering and economic analysis. *Journal of Membrane Science*, 2, 109-124.
- Nemodruk, A. A., Karalova, Z. K., & Kondor, R. (1969). Analytical chemistry of boron.

- Nernst, W. (1904). Theory of reaction velocity in heterogenous systems. *Zeit. physikal. Chem.*, 47, 52-55.
- Nies, N., & Campbell, G. (1964). Inorganic boron-oxygen chemistry: Boron, metallo-boron compounds, and boranes. 232 p. In: Interscience, New York.
- Oda, Y., & Yawataya, T. (1968). Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems. *Desalination*, 5(2), 129-138.
- Oganov, A. R., Chen, J., Gatti, C., Ma, Y., Ma, Y., Glass, C. W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O. O., & Solozhenko, V. L. (2009). Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 457(7231), 863-867.
- Öner, M. R., Kanca, A., Ata, O. N., Yapıcı, S., & Yaylali, N. A. (2021). Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: Evaluation of parameters on process performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105750.
- Paleologou, M., Wong, P.-Y., & Berry, R. (1992). A solution to caustic/chlorine imbalance: bipolar membrane electrodialysis. *Journal of pulp and paper science*, 18(4), J138-J145.
- Pearce, G. (2007). Introduction to membranes: Fouling control. *Filtration & separation*, 44(6), 30-32.
- Raucq, D., Pourcelly, G., & Gavach, C. (1993). Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electroelectrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane. *Desalination*, 91(2), 163-175.
- Rosenberg, N., & Tirrell, C. (1957). Limiting currents in membrane cells. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(4), 780-784.
- Scherer, G. G. (1990). Polymer membranes for fuel cells. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 94(9), 1008-1014.
- Sen, M., & Yamabe, T. (1964). On the Electrolytic Rectification Effect in Ion-exchange Membranes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 37(5), 668-671.
- Simons, R. (1993). Preparation of a high performance bipolar membrane. *Journal of Membrane Science*, 78(1-2), 13-23.
- Spiegler, K. (1971). Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces. *Desalination*, 9(4), 367-385.
- Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268-288.
- Strathmann, H., Krol, J., Rapp, H.-J., & Eigenberger, G. (1997). Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 125(1), 123-142.
- Strathmann, H., Rapp, H.-J., Bauer, B., & Bell, C. (1993). Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes. *Desalination*, 90(1-3), 303-323.
- Strathmann, H., Winston, H. W., & Sirkar, K. (1992). Membrane handbook. *Vam Nostrand Reinhold, New York*.
- Windholz, M., Budavari, S., Blumetti, R., & Otterbein, E. (1983). The Merck Index, Merck & Co. Inc., *Rahway, NJ*, 1051.
- Xiujuan, C., Peigi, C., & Yongwen, T. (1995). Electrodialysis for the desalination of Seawater and High strength brackish water. *Desalination and Water Reuse*, (4/4), 16-22.
- yenmez, N. (2009). Stratejik bir maden olarak bor minerallerin Türkiye için önemi. *Coğrafya Dergisi*(19), 59-94.

- yiğitbaşıoğlu, H. (2014). Türkiye için önemli bir maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2), 13-25.
- Yokoyama, Y., Tanioka, A., & Miyasaka, K. (1989). Preparation of a single bipolar membrane by plasma-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 43(2-3), 165-175.
- Zhou, H., & Smith, D. W. (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28(S1), 49-66.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Cansın MEDİN
Doğum Tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Cumhuriyet Anadolu Lisesi (2012-2015)
Lisans	: Atatürk Üniversitesi / Kimya Mühendisliği – ERZURUM) (2015-2019)
Yüksek Lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/ Kimyasal İşlemler Bilim Dalı
Doktora	:
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	:
Tezden Üretilmiş Yayınlar:	