



**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE
SODYUM KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDEN
HCl ve NaOH ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

Habibollah Mohammadali

**Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
Prof. Dr. Osman Nuri ATA**

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE SODYUM
KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDEN HCl ve NaOH
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

Habibollah Mohammadali

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

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



TEZ ONAY FORMU

**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE
SODYUM KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDEN HCL VE
NaOH ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, HABİBOLLAH MOHAMMADALİ tarafından hazırlanan bu çalışma, 16/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı - Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği / oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ

Üye : Doç. Dr. Jülide ERKMEN

İmza :

İmza :

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 19.09/2019 tarih ve 37.../...35..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE SODYUM KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDEN HCl ve NaOH ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Habibollah Mohammadali

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

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Bu çalışmada üç odalı bir elektrodializ hücresinde anyon değiştirici, katyon değiştirici ve bipolar membranlar kullanılarak sodyum klorür (NaCl) çözeltisinden sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) üretilmektedir. Çalışmanın amacı, tuzdan (NaCl), NaOH ve HCl üretimine başlangıç tuz konsantrasyonları ve uygulanan akım/potansiyel farkı etkisini araştırmaktır.

Çalışmada, üretilen asit ve baz miktarı, ürün temelli tuz dönüşümü, membranlardan transfer olan iyonların akıları, akım verimi ve ürün saflığı performans parametreleri olarak incelenmiştir. Başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım /potansiyel farkı ise bu çalışmanın deney parametreleridir. Altı farklı başlangıç tuz konsantrasyonu (30, 60, 90, 120, 150, 180 g/L) ve dört farklı akım/potansiyel farkı (3/12, 3.5/13, 4/14, 4.5/15 A/V) kullanılmış ve deneyler yapılmıştır.

Çalışmanın sonucunda, oluşan ürün miktarı, akı ve akım verimi en etkili parametre 180 g/L başlangıç tuz konsantrasyonu ve 4,5A/15 V olup, buna karşın ürün temeli tuz dönüşüm ve ürün saflığı üzerine en etkili parametre 30 g/L tuz ve 4,5A/15V olduğu tespit edilmiştir.

2019, 81 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrodializ, Bipolar Membran, Sodyum klorür, Hidroklorik asit, Sodyum hidroksit

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF HCl AND NaOH PRODUCTION FROM SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS BY BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS

Habibollah Mohammadali

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Division of Chemical Technologies

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

In this study, sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) are produced from sodium chloride (NaCl) solution using anion exchanger, cation exchanger and bipolar membranes in a three chamber electrodialysis cell. The aim of the study was to investigate the different initial salt concentration and the different applied current/potential effects during the process.

In this study, the amount of acid and base produced, product-based salt conversion, current efficiency, flux of ions transferred across membranes and product purity were investigated as performance parameters. The initial salt concentration and current/voltage difference are the test parameters of this study. Six different initial salt concentrations (30,60,90,120,150,180 g/L) and four different current/voltage differences (3/12, 3.5/13, 4/14, 4.5 /15 A/V) were employed and experiments were performed.

The results of the study indicate that 180 g/L initial salt concentration and 4.5A/15V applied current/potential is the most effective parameter with respect to the amount of product, current efficiency and ion flux, wherase 30 g/L and 4.5A/15V is the most effective parameter with respect to product-based salt conversion and product purity.

2019, 81 pages

Key words: Electrodialysis, Bipolar Membrane, Sodyum chloride, Hydrochloric acid, Sodium hidroxide

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana destek olan, bilimsel araştırma prensipleri konusunda bana her türlü disiplini ve eğitimi vermeye çalışan, ileriki yaşamımda da kendime örnek almaktan mutluluk duyacağım; kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA’ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarına başladığım günden beri çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılarından dolayı Sayın Muhammed Raşit ÖNER’e ve Sayın Hasan Emre SAYĞIN’a çok teşekkür ederim.

Tezin hazırlanma sürecinde engin bilgi ve deneyimleriyle bana öncülük eden Sayın Meryem Yılmaz’a ve manevi desteğini benden esirgemeyen Sayın Lale Dursun ve Sayın Ali Haghighatnia’a çok teşekkür ederim.

Bana her türlü zorluğun üstesinden gelmeyi öğretene, hangi durumda olursa olsun yardımlarını, desteklerini benden esirgemeyen ve her zaman onlara layık olmaya çalıştığım sevgili aileme teşekkürler ederim.

Habibollah Mohammadali

Eylül, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER	3
2.1. Membran Teknolojileri	3
2.1.1. Membranların tarihsel gelişimi	3
2.1.2. Membran ve membran prosesleri	6
2.1.2.a. Mikrofiltrasyon(MF)	9
2.1.2.b. Ultrafiltrasyon(UF)	9
2.1.2.c. Nanofiltrasyon	10
2.1.2.d. Ters osmoz (RO)	11
2.2. Membran Modül Şekilleri	14
2.2.1. Levha-çerçeve membran	15
2.2.2. Hallow fiber membran modülü	16
2.2.3. Spiral sargılı membran modülü	17
2.2.4. Tübüler (borusal) membran modülü	18
2.3. Membranların Yapı ve Morfolojisi	19
2.3.1. Gözeneksiz (yoğun) membranlar	19
2.3.2. Gözenekli membranlar	19
2.3.2.a. Simetrik gözenekli membranlar	21
2.3.2.b. Asimetrik gözenekli membranlar	21
2.3.2.c. Kompozit membranlar	23
2.4. Membranların Malzemeleri	23

2.4.1. Organik membranlar.....	23
2.4.2. İnorganik membranlar	24
2.4.2.a. Metal membranlar.....	24
2.4.2.b. Seramik membranlar	24
2.4.2.c. Karbon membranlar	25
2.4.2.d. Zeolit membranlar	25
2.4.2.e. Cam membranlar	26
2.4.3. Diğer membranlar.....	26
2.4.3.a. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar	26
2.4.3.b. İyon değişim membranlar.....	27
2.4.3.d. İnorganik-organik (hibrit) iyon değişimi membranlar	27
2.4.3.e Karışık matriks membranlar	28
2.4.3.f. Sıvı membranlar	29
2.5. Elektrodializ (ED)	30
2.6. Elektrotiyonizasyon (EDI)	33
2.7. Bipolar Membranlar (BPM)	35
2.8. Membran Distilasyon (MD)	37
2.9. Pervaporasyon (PV)	39
2.10. Literatür Özeti	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.2. Kullanılan membranlara ait özellikler	47
3.1.3. Elektrodializ hücresi.....	49
3.1.4. Deney seti	50
3.1.5. Analiz için kullanılan cihazlar.....	53
3.2. Yöntem	55
3.2.1. Elektrokimyasal yöntem.....	55
3.2.2. Elektrodializ deneyleri	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	59
4.1. Başlangıç Tuz Konsantrasyonunun Asit ve Baz Oluşumu Üzerine Etkisi.....	59
4.1.1. Başlangıç tuz konsantrasyonunun akım üzerine etkisi.....	62
4.1.2. Başlangıç tuz konsantrasyonunun asit ve baz oluşumu üzerine etkisi	64

4.1.3. Başlangıç tuz konsantrasyonun üretilen asit ve baz safsızlığı.....	65
4.2. Akım ve Potansiyel Farkının Proses Performansı Üzerine Etkisi.....	66
4.2.1. Akım /potansiyel farkının akım üzerine etkisi	69
4.2.2. Akım/potansiyel farkının asit ve baz oluşumu üzerine etkisi.....	70
4.2.3 Akım/potansiyel farkının üretilen asit ve baz safsızlığı	72
5. SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	81



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat Derece
%	Yüzde
Ω	Ohm
μ	Mikro
A	Amper
A	Alan
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
dk	Dakika
E	Elektriksel potansiyel
j	Joule
kg	Kilogram
kj	Kilojul
L	Litre
M	Molar
m	Metre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
ppm	Miligram /Litre
S	Saniye
v	Volt

Kısaltmalar

AC	Anyon Değiştirici
KC	Kasyon Değiştirici
AEM	Anyon Değişim Membran

CEM	Kasyon Değişim Membran
BPM	Bipolar Membran
ED	Elektrodiyaliz
EDBM	Bipolar Membran Elektrodiyaliz
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters osmoz



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Membran ayırma prosesi	7
Şekil 2.2. Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılmaları ve ayırma özellikleri.....	8
Şekil 2.3. Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi	9
Şekil 2.4. Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi	10
Şekil 2.5. Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi.....	11
Şekil 2.6. Osmoz şeması	12
Şekil 2.7. Ters osmoz şeması.....	13
Şekil 2.8. Geometrik şekillerine göre membranlar	14
Şekil 2.9. Levha-çerçeve konfigürasyonu (Günther <i>et al.</i> 1996).....	15
Şekil 2.10. İçi boş elyaf membran konfigürasyonu	16
Şekil 2.11. Spiral membran konfigürasyonu.....	17
Şekil 2.12. Tübüler membran konfigürasyonu	18
Şekil 2.13. Simetrik (solda) ve asimetrik (sağda) yapıda membranlar (Aslan, 2016)....	20
Şekil 2.14. (A) gözenekli ve gözeneksiz membranların ve (B) simetrik ve asimetrik membranların şematik gösterimi.	20
Şekil 2.15. Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması (Baker, 2004).....	21
Şekil 2.16. Parmaksı (solda) ve süngerimsi (sağda) yapıda membranlar (Aslan, 2016)	22
Şekil 2.17. Zeolit LTA ve silikat yapıları (Mulder, 1996).....	26
Şekil 2.18. Karışık matriks membran örneği (Khan, 2018).....	28
Şekil 2.19. Pasif difüzyon, kolaylaştırılmış ve bağlantılı taşıma şematik örnekleri.	29
Şekil 2.20. İki elektrot arasında değişen seri katyon ve anyon değiştirme membranlarına sahip bir istifte elektrodializ ile tuzdan arındırma ilkesini gösteren şematik diyagram (Strathmann, 2004).....	31
Şekil 2.21. Sürekli bir elektrotiyonizasyon aparatının iyon değişim reçinesi dolgulu seyreltik hücresindeki iyon taşınması prensibini gösteren şematik çizim.(Strathmann, 2004).....	34

Şekil 2.22. Bipolar membranlarda elektrodializ su ayrışma prensibi.(Strathmann, 2001).....	35
Şekil 2.23. Bipolar membranlarla ilgili tuzlardan asit ve bazların elektrodialitik üretim prensibi. (Strathmann, 2001).....	36
Şekil 2.24. Membran distilasyon kalıpları (Alkhudhiri et al.,2012)	38
Şekil 2.25. Pervaporasyonun temel çalışma prensibi (Fane et al., 2011)	40
Şekil 3.1. Elektrodializ hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH)	49
Şekil 3.2. Deney seti	51
Şekil 3.3. Doğru akım güç kaynağı ve software ekran görüntüsü	52
Şekil 3.4. Hücre ve bileşenleri	53
Şekil 3.5. Thermo Dionex ICS 1100 Katyon kromatografisi	54
Şekil 3.6. Thermo Dionex ICS 3000 anyon kromatografisi	54
Şekil 3.7. Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi.	55
Şekil 4.1. Tuz iletkenliğinin zamanla değişimi.....	60
Şekil 4.2. Baz iletkenliğinin zamanla değişimi.....	60
Şekil 4.3. Asit konsantrasyonun zamanla değişimi	61
Şekil 4.4. Baz konsantrasyonun zamanla değişimi.....	61
Şekil 4.5. Farklı tuz konsantrasyon deneylerinde asit tankındaki akım veriminin zamanla değişimi.....	62
Şekil 4.6. Farklı tuz konsantrasyon deneylerinde baz tankındaki akım veriminin zamanla değişimi.....	63
Şekil 4.7. Farklı tuz konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.8. Farklı tuz konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.9. Tuz iletkenliğinin zamanla değişimi.....	67
Şekil 4.10. Baz iletkenliğinin zamanla değişimi.....	67
Şekil 4.11. Asit konsantrasyonun zamanla değişimi	68
Şekil 4.12. Baz konsantrasyonun zamanla değişimi.....	68
Şekil 4.13. Akım/potansiyel farkı deneylerinde asit tankındaki akım verimi zamanla değişimi	69

Şekil 4.14. Akım/potansiyel farkı deneylerinde baz tankındaki akım verimi zamanla değişimi	70
Şekil 4.15. Akım/potansiyel farkı deneylerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	71
Şekil 4.16. Akım/potansiyel farkı deneylerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	71



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı membran prosesleri ve itici güçler (Mulder, 1996).....	13
Çizelge 2.2. ED membranlarının endüstriyel uygulamaları(Aslan, 2016).....	32
Çizelge 2.3. MD membranların endüstriyel uygulamaları.....	39
Çizelge 3.1. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell Gmbh)	47
Çizelge 3.2. Üç odalı sistem PCCELL ED 64 004 özellikleri (PCCell Gmbh).....	48
Çizelge 3.3. Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı(PCCell Gmbh).....	48
Çizelge 3.4. Hücre yapımında kullanılan malzemeler (PCCell GmbH).....	48
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarda yapılan deneyler.	59
Çizelge 4.2. Başlangıç tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerinde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri.....	66
Çizelge 4.1. Akım/potansiyel farkı yapılan deneyler.....	67
Çizelge 4.7. Akım/potansiyel farkı yapılan deneylerinde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri	72

1. GİRİŞ

Zenginleştirme, konsantrasyon, saflaştırma, rafine etmek ve izolasyon dahil ayırmalar, kimyagerler ve kimya mühendisleri için önemlidir. Karmaşık karışımların bileşimlerini nicel olarak belirlemek için kromatografi gibi analitik ayırma yöntemlerini kullanır. Kimyacılar, kimyasalları geri kazanmak ve saflaştırmak için genellikle analitik ayırma yöntemlerine benzer şekilde küçük ölçekli ayırma teknikleri kullanırlar. Kimya mühendisleri, ekonomik, büyük ölçekli ayırma yöntemlerini kullanarak, laboratuvar tekniklerinden oldukça farklı olabilecek kimyasalların üretimi ile daha fazla ilgilenmektedirler. En çok kullanılan ayırma prosesleri distilasyon, absorpsiyon ve sıyırma, adsorpsiyon, ekstraksiyon, kristalizasyon, iyon değiştirme, kromatografi, flotasyon, filtrasyon ve membran ayırma prosesleridir. Membran ayırma işlemlerinin yapılması ve kullanılması diğer ayırma işlemlerine göre daha basittir ve son yıllarda membran maliyetleri azalmış ve teknolojik gelişmeler membran uygulamalarında artışa yol açmıştır.

Membran seçici bir bariyerdir. Membran prosesleri distilasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon ve ekstraksiyon gibi alternatif ayırma teknolojileridir. Bir membranın seçicilik derecesi, membranın gözenek boyutuna bağlıdır. Gözenek boyutuna bağlı olarak, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları olarak sınıflandırılabilir. Membranlar nötr veya yüklü olabilir ve partikül taşınımı aktif veya pasif olabilir. Membran performansı, seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenmektedir. Membran ayırma işlemleri, yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, orta maliyet/performans oranı ve geleneksel ayırma işlemlerine göre modülerlik gibi bir çok avantaj sağlar. Membranlar genellikle gazların ayrılması, içme suyu, evsel ve endüstriyel atıksu arıtımı, biyomedikal alanda kan ve idrar diyalizi, kontrollü ilaç salımı, elektrokimyasal işlemler, oksijenasyon, membran bazlı sensörler, ve benzer alanlarda kullanılır (Strathmann, 2004).

Elektrodiyaliz sistemi, ayrı ayrı hücreler oluşturmak üzere bir anot ve bir katod arasında değişen bir düzende, düzenlenmiş bir dizi anyon ve katyon değişim membranından oluşmaktadır. Sulu bir tuz çözeltisi gibi, bir iyonik çözelti bu hücreler içinden pompalanır. Anot ve katot arasında bir elektrik potansiyeli ortaya çıkar, pozitif yüklü katyonlar katoda ve negatif yüklü anyonlar anoda doğru göç eder. Elektrodiyaliz işleminde iyon transferi için itici güç, anot ve katot arasında uygulanan elektrik potansiyelidir. Elektrodiyaliz, günümüzde esas olarak ya tuzlu çözeltilerin desalinasyonu için ya da endüstriyel tuzlu su ve tuzlu su kaynaklarından elde edilen içme suyu üretmek için kullanılmaktadır.

Bipolar membranlar, günümüzde elektrodiyalitik su ayrışması olarak adlandırılan bir işlemde asit ve bazların üretimi için normal iyon değişim membranları ile birlikte kullanılmaktadırlar. Bir bipolar membranın işlemi ve yapısı, iki elektrot arasında paralel olarak düzenlenmiş bir katyon ve bir anyon değişim tabakasından oluşmaktadır. İki membran arasında suyun ayrışması ile oluşan H^+ ve OH^- iyonları uygulanan elektrik alanına zıt yönde hareket ederler. Böylece su, gaz oluşturmaksızın (H^+ ve OH^-) iyonlarına ayrışır (Kroll 1997).

Normal elektrolizde, O_2 ve H_2 gazları elektrotlardan yayıldıkça daha fazla enerji tüketilir. Elektroliz işlemi için enerji tüketimi 198 kJ/mol iken, bipolar membranlarla suyu ayırmak için tüketilen enerji sadece 79,9 kJ/mol'dür. Bipolar membranların bu özelliğinden dolayı, asit ve baz üretiminde klasik yöntemlere göre daha yüksek enerji verimliliği sağlar ve suyu ayırma konusunda önemli bir ilgisi vardır.

Bu çalışmada, tuzdan (NaCl), NaOH ve HCl üretimine başlangıç tuz konsantrasyonları ve uygulanan akım/potansiyel farkı etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURUMSAL TEMELLER

2.1. Membran Teknolojileri

2.1.1. Membranların tarihsel gelişimi

Endüstriyel ölçekte kullanılan ilk iyon değiştiricili membran ayırma işlemi, 1950'lerin sonlarında ve 1960'ların başlarında tuzlu suyun tuzunun giderilmesi için verimli ve ekonomik bir teknik olarak sunulan elektrodializdir. Sürecin ilkesi 100 yıldan uzun bir süredir bilinmektedir. 1880 ve 1900 yılları arasında Ostwald yarı geçirgen membranların özelliklerini incelemiş ve membran elektrolit geçirimsiz olduğunu keşfetmiştir (W. Ostwald, 1890). Bunu göstermek için, iyon konsantrasyonundaki farkın bir sonucu olarak, bir membran ve sulu bir çözelti arasındaki sınırdaki "membran potansiyeli" denilen mevcudiyeti varsaymış, yirmi yıl sonra Donnan, bir iyon değiştirme membranı ve çevresindeki çözelti arasındaki bu varsayımsal membran potansiyelini doğrulamıştır (F.G. Donnan, 1911). Aynı zamanda, "Donnan ayırma potansiyeli" olarak bilinen konsantrasyon dengesini tanımlayan matematiksel bir denklem geliştirdi (F.G. Donnan et al., 1932). Elektrodializin kütle ayrılmasında ilk kullanımı 1903 yılına kadar uzanır. Morse ve Pierce, elektrotları sıradan bir diyaliz membranı ile ayrılmış iki çözeltiye soktular ve elektrolitlerin, bir elektrik potansiyelinin uygulanmasıyla bir besleme çözeltisinden daha hızlı bir şekilde taşınabileceğini buldular (H.W. Morse et al., 1903). Yaklaşık 20 yıl sonra, pratik kütle ayırma problemlerinde kullanılacak ilk üç bölmeli elektrodializ hücresi tasarlanmıştır. ilkel elektrodializlerde kullanılan membranlar yüklenmemiştir ve bu nedenle iyon seçici değildir (P.H. Prausnitz et al., 1931). Bu işlem temel olarak üç bölmeli bir hücre tasarımı ile sınırlandırıldı.

İyon seçici membranlarla ilgili ilk temel çalışmalar, 1925 yılında (L. Michaelis et al., 1925) homojen, zayıf asit kolodyum membranlarla yapılmıştı. Eş iyonların, taşınmasını etkili bir şekilde engelleyebilen iyon seçici membranların ortaya çıkmasıyla, iyonları çok hücreli bir düzenlemede bir konsantrasyon gradyanına karşı taşımak mümkün hale gelmiştir. Böyle bir çok hücreli elektrodializ işlemi, 1940 yılında, iki elektrot arasında

birçok paralel çözelti bölmesi oluşturmak üzere seri halinde anyon seçici ve katyon seçici membranların yerleştirildiği bir elektrodializ aparatı tasarlayan Meyer ve Strauß tarafından önerilmiştir (K.H. Meyer et al., 1940). Bu sistemde, sadece bir çift elektrotla birçok bölmede demineralizasyon çözelti veya konsantre çözelti elde edilebilmiştir. Geri dönüşümlü, enerji kayıpları tarafından temsil edilen elektrotlardaki ayrışma potansiyelleri birçok demineralize bölmeye dağıtılabilmiş ve bu nedenle en aza indirilebilmiştir (Strathmann, 1994).

1940'larda, elektrodializin endüstriyel uygulamalarına olan ilgi, fenol ve formaldehitin polikondensasyonu ile hazırlanan reçineler temelinde daha etkili sentetik iyon değişim membranlarının geliştirilmesine ön ayak olmuştur (K. Haagen et al., 1959). Daha sonra, divinilbenzen ile çapraz bağlanmış polistiren, iyon değişim membranlarının temeli haline gelmiştir (F. Helfferich, 1962). Çok hücreli yığın düzenlemesinin elektrodializ ekonomisi için öneminin ardından, 40'lı yılların sonunda Juice ve McRae of Ionics Inc., Juda ve McRae (W. Juda et al., 1950) tarafından stabil, yüksek düzeyde seçici iyon değişim membranlarının geliştirilmesiyle, elektrodializ, elektrolit çözeltilerini demineralize ve konsantre etmek için hızla ilgili bir endüstriyel süreç haline gelmiştir (K.S. Spiegler, 1956).

Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'da elektrodializ için öngörülen ana kullanım, yeterli kalitede içme suyu üretmek için tuzlu suyun tuzdan arındırılmasıydı. Bu uygulamada kullanılacak olan membranlar, yüksek seçiciliğe ve seyreltik çözeltilerle temas halinde düşük ozmotik ve elektro-ozmotik su transferine sahip olmalıdır. Bununla birlikte, membranların elektriksel direnci çok önemli değildi, çünkü suyun tuzdan arındırılmasında bir elektrodializ yığındaki elektriksel direnç esasen seyreltik akımın iletkenliği ile belirlenir. Bu gereklilikleri yerine getiren membranlar, bir matris polimerin çözeltisi içinde ince bir iyon değişimi reçinesi tozunun dağıtılması ve ardından çözücünün buharlaştırılması yoluyla heterojen yapılar olarak üretildi (F. Bergsma et al., 1961). Ters osmoz veya ultra ve mikrofiltrasyon membranlarına kıyasla, iyon değiştirici membranlar kimyasal ve termal stabilitenin yanı sıra daha iyi mekanik

özelliklere sahiptir. Özellikle katyon değiştirici membranlar, geniş bir pH aralığında ve özelliklerini değiştirmeden yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilir (Strathmann, 1994).

Endüstriyel bir süreç olarak elektrodiyaliz gelişiminin ilk aşamasında, Avrupa, İsrail ve Güney Afrika'da iyon değişim membranları ve elektrodiyaliz hücre tasarımı üzerine önemli oranda araştırma yapıldı. Ancak, tuzlu su kaynaklarından içme suyunun ekonomik üretimi için elektrodiyalizin ilk büyük uygulaması ABD'de gerçekleştirildi (Strathmann, 1994).

Elektrodiyalizin etkin bir şekilde uygulanmasına yönelik önemli bir adım, Ionics Inc. tarafından elektrodiyalizin tersine çevrilmesi olarak adlandırılan yeni bir çalışma modunun getirilmesiydi. Bu çalışma modunda, bir elektrodiyaliz yığındaki polarite ve akış belirli zaman aralıklarında tersine çevrilir (W.E. Katz, 1979), yani anot katot olur ve seyreltik akış konsantre akış olur. Bu operasyonda, membran tıkanması ve ölçeklendirilmesi minimuma indirgenebilir. Japonya'da tamamen farklı elektrodiyaliz kullanımı öngörülmüştür. Burada, yemek tuzu üretmek için elektrodiyaliz kullanılarak deniz suyundan konsantre sodyum klorür çözeltisi elde edilmiştir (T. Nishiwaki, 1972). Bu uygulamada, membranın elektriksel direnci işlem ekonomisi için birincil önemdedir. Bu gereksinimler çok düşük elektrik direncine sahip, ancak daha az mekanik mukavemetli homojen membranların gelişmesine neden olmuştur. Elektrodiyalizin gıda ve ilaç endüstrisine girişi ile ve özellikle bazı endüstriyel atık suların arıtılmasında, hem hücre sistemi tasarımında hem de membran özelliklerinde, özellikle kimyasal ve termal özelliklerinde daha da iyileştirmeler yapılması gerekmiştir (W.G. Grot, 1973).

Endüstri ölçeğindeki asitlerin ve bazların geri kazanılması için iki bipolar membranların endüstriyel bir ölçekte 80'lerin (K.J. Liu et al., 1977) başlamasıyla birlikte tamamen yeni bir elektrodiyaliz uygulama alanı açılmıştır. Mono-polar iyon değişim membranları ile birlikte, tuzları karşılık gelen asitlere ve bazlara dönüştürmek için bipolar membranlar kullanılabilir. Kimyasal olarak stabil bipolar membranların gelişmesiyle birlikte enerji verimliliğinin artmasıyla, bipolar membran elektrodiyalizinde kimyasal

işlem endüstrisinde, gıda ve ilaç endüstrisinde ve atık su arıtımında çok sayıda uygulama alanı ortaya çıkmıştır (Strathmann, 1994).

Elektrodiyalizin konvansiyonel iyon değiştirme teknolojisi ile kombinasyonu ve iletken ara parçaların kullanımı 70'lerde önerilmiştir (Z. Matejka, 1971). Proses şimdi sürekli elektrot iyonizasyonu olarak adlandırılır ve ultra saf deiyonize su üretimi için büyük ölçekte ticarileştirilmektedir.

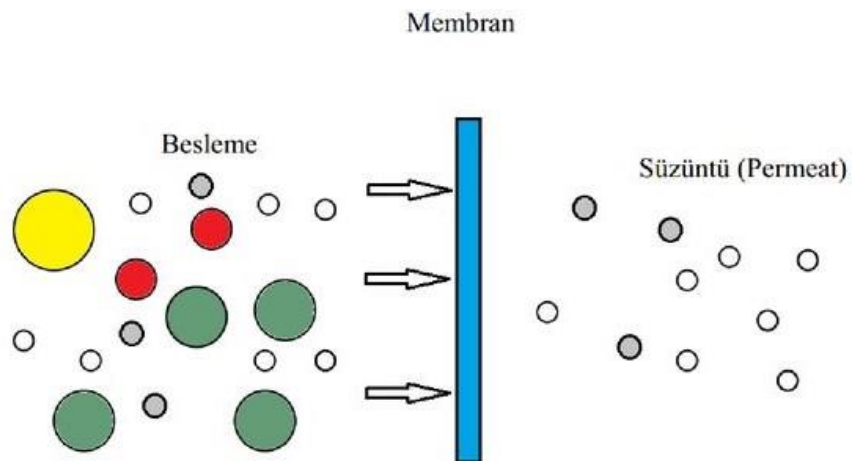
DuPont ve Asahi Glass Co. tarafından son derece stabil perflorlu iyonomer membranların geliştirilmesiyle, klor ve kostik soda elektrolitik üretimi büyük ölçüde tanıtıldı ve kostik soda ve klor üretimi için standart teknik haline geldi (W.G. Grot, 1974, 1975), (Y. Oda et al., 1977). Carnot devresini önleyerek kimyasalın elektrik enerjisine oldukça verimli bir şekilde dönüştürülmesi için bir elektrokimyasal hücrenin geliştirilmesi, 19. yüzyılın sonlarına doğru öngörülmüştü. Bununla birlikte, yakıt pilinin prensibi, bir membran kullanılmadan, 50 yıl önce gösterilmiştir (W. R. Groves, 1839). İyon değişim membranlarını "katı elektrolit" olarak kullanan modern yakıt pili, ilk yüzyılın ortalarında ortaya çıkmıştır (L.W. Niedrach et al., 1963).

2000'li yıllarda ise nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte membran özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nanopartikül eklentili kompozit membranların üretilmesi gerçekleşmiştir. Mevcut membranlar, büyük ölçüde 18 sınırlarına ulaşmıştır. Bu amaçla, düşük basınçta işletilebilen, yüksek akı ve geçirgenliğe sahip biyomimetik yaklaşımlar kullanılarak membranların geliştirilmesine başlanmıştır (Şengür-Taşdemir, 2016). Membran konusunda ağırlık, membran üretiminin yanında proses geliştirilmesine, uygulama ve uzun süreli işletme deneyimi üzerine olmuştur. Ayrıca membran kontaktörlerinin ve membran reaktörlerinin kullanılmasına yakın geçmişte başlanmış ve bu konudaki çalışmalar artış göstermektedir (Strathmann, 2006).

2.1.2. Membran ve membran prosesleri

Membran, iki homojen faz boyunca geçirgen bir bariyer olarak tanımlanmaktadır. Seçicilik özelliğine göre çeşitli kirleticiler için bir engel olması, öncelikli bir ayırma malzemesidir. Membran prosesleri distilasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon ve ekstraksiyon gibi alternatif ayırma teknolojileridir. Membranlar polimer, cam, metal veya sıvıdan yapılabilir ve gözenekli/gözeneksiz, simetrik/asimetrik veya kompozit olabilir. Membran ayırma işlemleri, yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, orta maliyet/performans oranı ve geleneksel ayırma işlemlerine göre modülerlik gibi birçok avantaj sağlar (Salt & Dinçer, 2006). Ayırma işlemi, membranın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri ile belirlenir. Basınç farkı, konsantrasyon (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı gibi sürücü kuvvetleriyle ayırma işlemi gerçekleştirilir (Yazıcı, 2012).

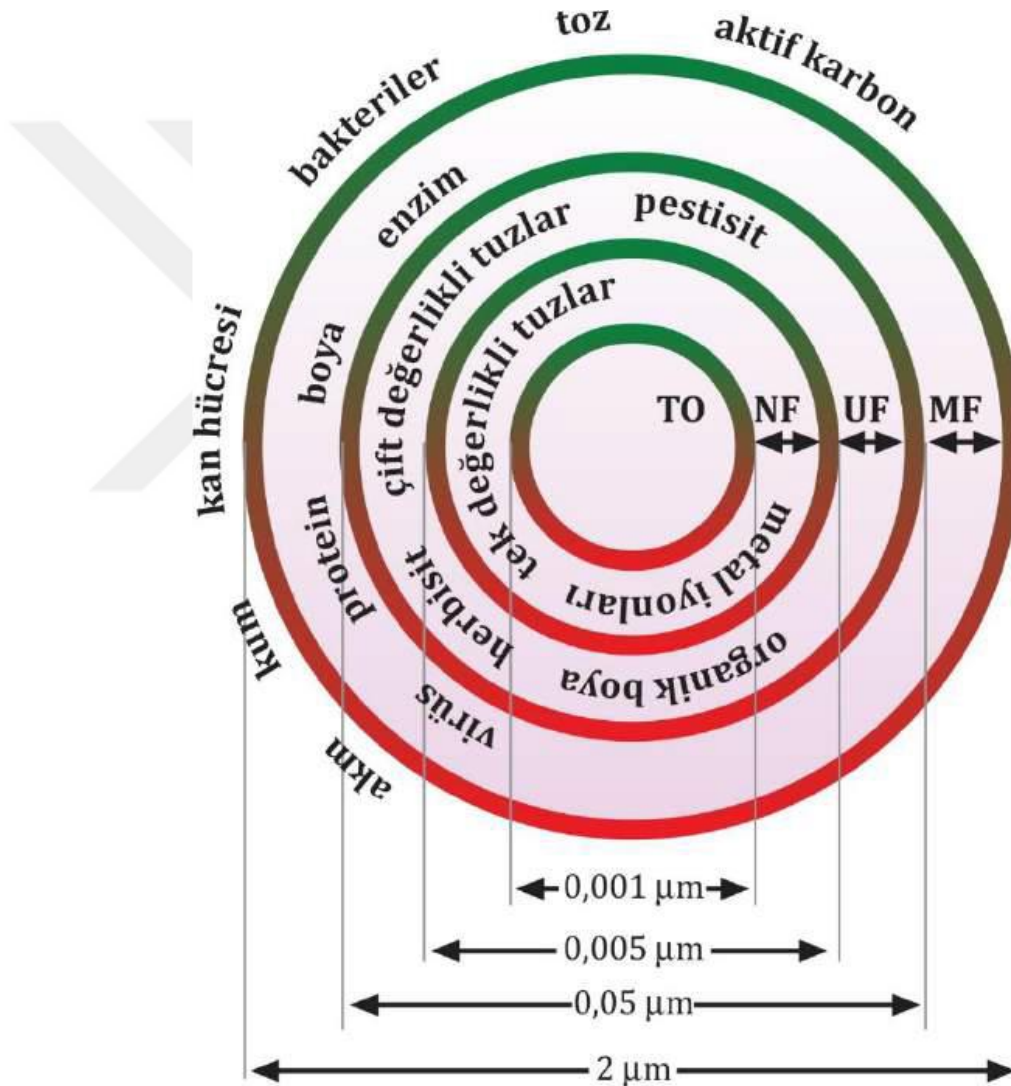
Membranların kullanılmasıyla geliştirilen sistemlerin çıkış suyu kalitesinin çok iyi olması, az yer kaplamaları, az inşaat gerektirmesi, otomasyona olanak tanınması ve çok az kimyasal kullanılması önemli avantajlarındadır. Şekil 2.1, bir membrandaki fazların şematik bir gösterimidir.



Şekil 2.1. Membran ayırma prosesi

Membranlar genellikle gazların ayrılması, içme suyu, evsel ve endüstriyel atıksu arıtımı, biyomedikal alanda kan ve idrar diyalizi, kontrollü ilaç salımı, elektrokimyasal işlemler, oksijenasyon, membran bazlı sensörler, ve benzer alanlarda kullanılır.

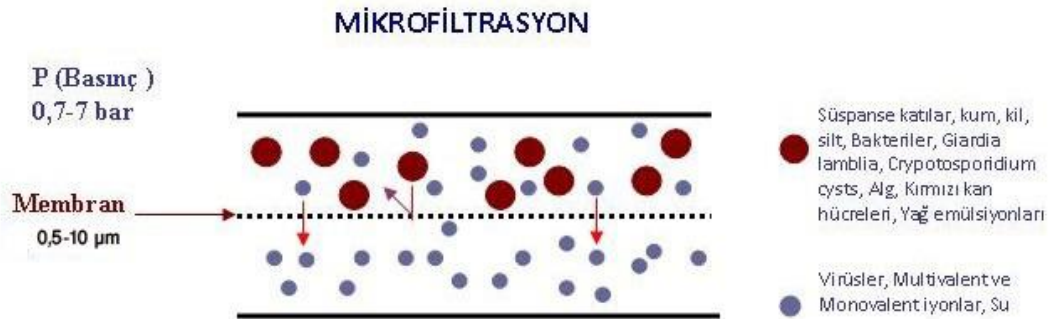
Membranlar gözenek çaplarına göre dört gruba sınıflandırılmaktadır. Bunlar, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO)'dur.



Şekil 2.2. Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılmaları ve ayırma özellikleri

2.1.2.a. Mikrofiltrasyon(MF)

Membran mikrofiltrasyonu (MF), 0.5-10 μm arasındaki partikülleri çözeltiden ayıran basınçla çalışan bir prosestir. Membran direnci düşük olduğu için düşük basınçta ve ortalama olarak 2,0 bar'a kadar olan basınçlarda çalıştırılırlar. Mikrofiltrasyon membranları seçilirken membranın mekanik gücü, sıcaklığa dayanıklılık, membranın kimyasal uyumluluğu, hidrofobilité, hidrofilité ve geçirgenlik gibi özellikleri dikkate alınmalıdır. Mikrofiltrasyonda, akım, membranın yüzeyine uygulanır ve membrandan geçemeyen konsantre kısmına membran üzerinde birikir. Zaman geçtikçe, membran yüzeyindeki direnç artar. MF membranları ayrıca doğal ve sentetik organik malzemelerin çıkarılmasında kullanılır. Mikrofiltrasyon membranlarının üretiminde kullanılan materyaller selüloz nitrat veya asetat, poliviniliden florit (PVDF), poliamitler, polisülfon, polikarbonat, polipropilen vs. gibi naturel ve sentetik polimerlerdir (Mulder, 1996).



Şekil 2.3. Mikrofiltrasyon membran ayırma prosesi

2.1.2.b. Ultrafiltrasyon(UF)

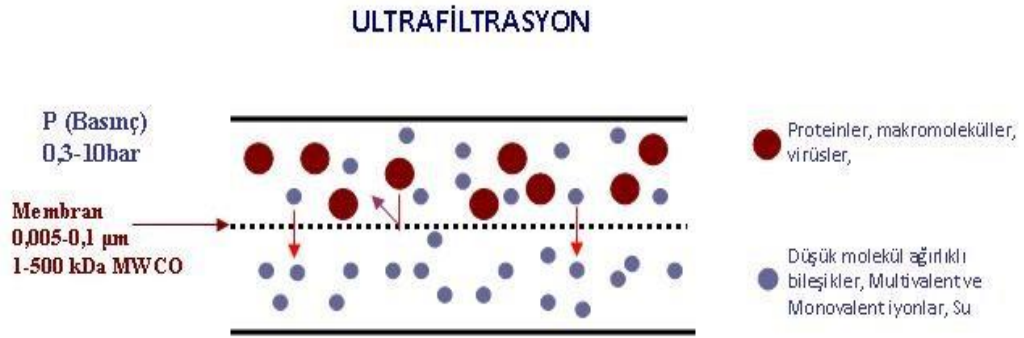
Ultrafiltrasyon, sıvıların hidrostatik basınç ile yarı geçirgen membrana karşı itildiği bir çeşit membran filtrasyonudur. Ultrafiltrasyon prosesinde, istenen makromolekülün sürekli bir sistemde saflaştırılması, konsantrasyonu ve fraksiyonlanması işlemleri yapılabilir. Ultrafiltrasyon membranları, molekül ağırlığı ayırma sınırı (*Molecular weight cut-off-MWCO*) ile tanımlanır. Birçok durumda ayırma etkinliği sadece ayırma

sınırına bağlı değildir. Aynı zamanda membran ve ham çözeltinin karşılıklı ilişkisinden de etkilenir. Ultrafiltrasyon için işlem basıncı genellikle 3 ve 10 Bar arasındadır.

Ultrafiltrasyon membranları 0,005-0,1 μm arasında gözenek çapına sahiptir ve böylece molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) 1.000 -500 000 Da olan makromolekül içeren sıvılar saflaştırılır, fraksiyonlanır ya da konsantre edilir.

Seçilen MWCO ya göre membran, çözünmüş tuzların, su ve suda çözünmüş düşük molekül ağırlıklı maddelerin geçmesine izin verir. Süspans katılar ve yüksek molekül ağırlıklı suda çözünmüş maddeler membranda alıkonarak konsantre edilecektir.

Genel olarak proses biyomoleküllerin, bakterilerin, virüslerin, polimerlerin, kolloidal partiküllerin ve şeker moleküllerinin alıkonması için uygundur (Singh, 2006).



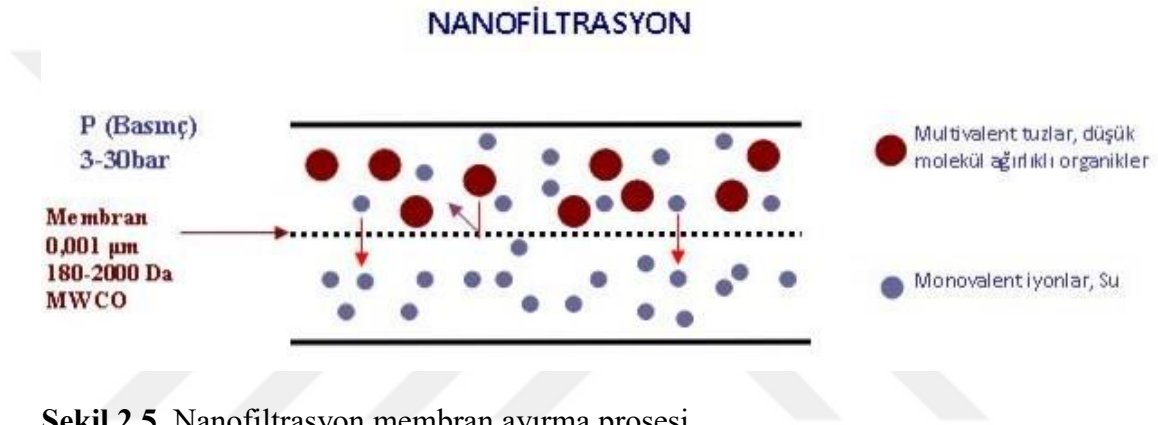
Şekil 2.4. Ultrafiltrasyon membran ayırma prosesi

2.1.2.c. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında molekül ayırımını yapan bir sistemdir. Birçok çok değerlikli iyon (sülfat-karbonat gb) membranda tutulurken tek değerlikli iyonların seyrelmiş çözeltileri genellikle engellenmeden membrandan geçerler. Nanofiltrasyonun bu mükemmel ayırma kabiliyeti, ya bir akışkanın istenmeyen maddelerini ya da değerli maddelerini seçimli olarak konsantre etmesine olanak tanır. NF uygulamaları demineralizasyon, renk giderimi ve tuz giderimidir.

Nanofiltrasyon yaklaşık 0,001 μm por çapına sahip olup membranlarının moleküler ayırma sınırı (MWCO) 180-2.000 Da arasındadır. Böylece bu molekül ağırlığına sahip bileşenler daha büyük molekül ağırlığına sahip bileşenlerden kolayca ayrılabilir. Yaygın olan uygulama basınç aralığı 3–40 bar'dır ve membranların yüzeyi hafif yüklüdür. Yük etkileşimi ayırma işleminde önemli rol oynar.

Nanofiltrasyon, ters osmoz öncesi ön-arıtma olarak kullanıldığı kadar endüstriyel su yumuşatma uygulamalarında da yaygın olarak kullanılır (Singh, 2006).



Şekil 2.5. Nanofiltrasyon membran ayırma prosesi

Nanofiltrasyon membran gözenek yapısı ters osmoz membranlarına göre daha büyüktür. Nanofiltrasyonda ters osmoza göre daha fazla tuzun geçmesine izin verilir. NF, RO'a göre yüksek geri kazanım vardır ve düşük konsantrasyonda sıvı akış hızı nedeniyle su kullanımının korunmasını sağlar. İkisi arasındaki diğer ana fark, klor gibi tek değerli tuzların uzaklaştırılmasıdır. Ters osmoz ile uzaklaştırılan tek değerli iyon düzeyi 200 psi'da %98-99 iken NF'de %50-90 arasındadır. NF membranları çok çeşitli olduğu için tek değerli iyonların uzaklaştırılması membran materyaline ve membran üretimine bağlıdır. Nanofiltrasyon sistemi RO sisteme göre sistemde gerekli olan besleme basıncı daha düşüktür. NF sistemde kirlenme hızı RO sisteme göre daha düşüktür.

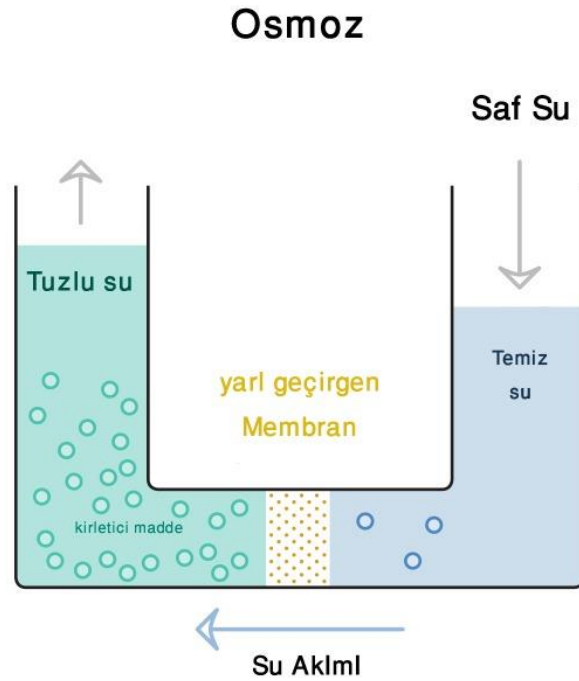
2.1.2.d. Ters osmoz (RO)

Osmoz, düşük tuz konsantrasyonlu çözeltiden yüksek tuz konsantrasyonlu çözeltiye doğru yarı-geçirgen membrandan suyun kimyasal potansiyelinde denge sağlanıncaya

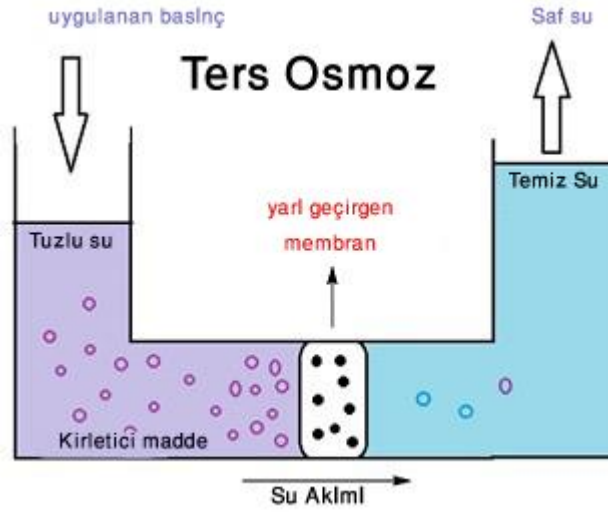
kadar suyun geçişine izin veren doğal bir olaydır. Ters osmoz genellikle su için kullanılan filtrasyon işlemidir ve en kompleks membran teknolojisidir. RO, su ve çözücülerin geçmesine izin verirken düşük molekül ağırlıklı organik maddeler ile tuzların geçmesine izin vermez. RO için yüksek basınç ihtiyacı vardır. Ters osmoz membran işleminde kullanılan zarların gözenek çapları 0.1 nm ila 1.5 nm arasında değişmektedir.

RO çoğunlukla deniz suyu ve kuyu suyu arıtmasında kullanılır. Ters osmoz membran, çözücünün (en çok su) seçici olarak geçişine ve diğer çözünmüş maddelerin (genellikle tuz) kısmen ve tamamının alıkonmasına izin vererek hidrolik akışa karşı fiziksel bariyer formunda davranır.

Membran materyal, üretim koşulları ve membran morfolojisi çözünmüş maddelerin alıkonması ve su geçirgenliği için karar verdirici faktördür. Bununla birlikte ayırma temel olarak ters osmoz membranının ince seçici tabakası üzerinde gerçekleşir. Ters osmozda genel olarak tuz alıkonma değeri % 98-99,9 arasındadır. Ters osmoz membranı molekül ağırlığı 150 Dalton'dan fazla olan tüm moleküller tamamen alıkonur (Singh, 2006).



Şekil 2.6. Osmoz şeması



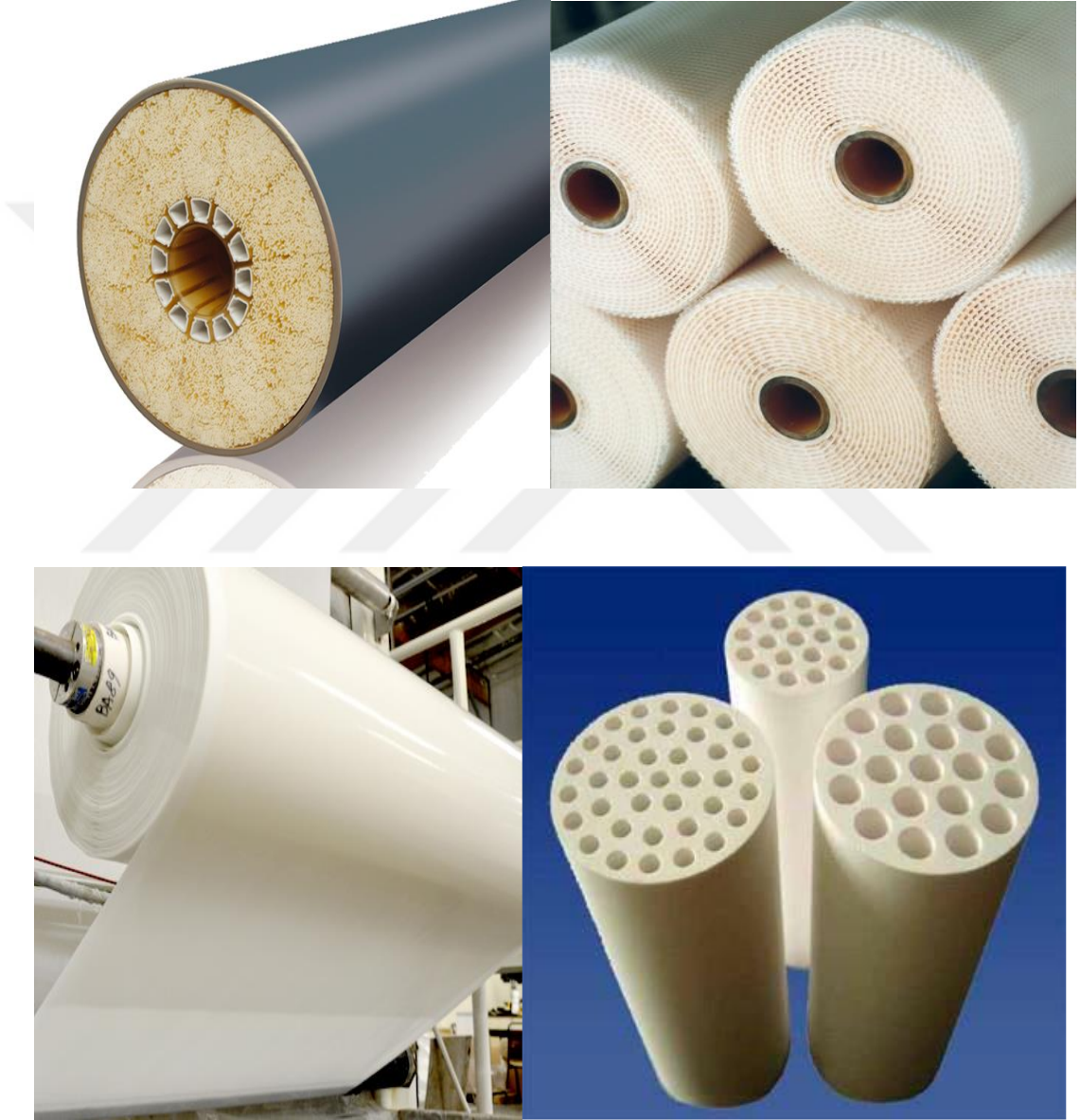
Şekil 2.7. Ters osmoz şeması

Çizelge 2.1. Bazı membran prosesleri ve itici güçler (Mulder, 1996).

Membran prosesi	Faz 1	Faz 2	İtici güç
mikrofiltrasyon	S	S	ΔP
ultrafiltrasyon	S	S	ΔP
nanofiltrasyon	S	S	ΔP
ters osmoz	S	S	ΔP
gaz ayırımı	G	G	ΔP
pervaporasyon	S	G	ΔP
elektrodiyaliz	S	S	ΔE
membran distilasyonu	S	S	$\Delta T / \Delta P$

2.2. Membran Modül Şekilleri

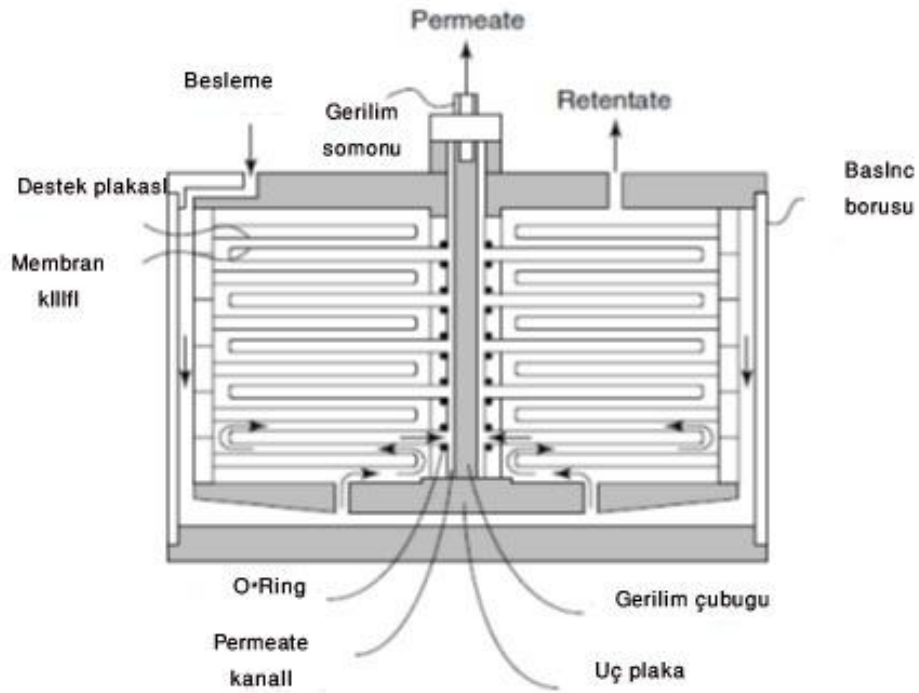
Membranlar geometrik şekillerine göre dört farklı şekilde üretilmektedir (Şekil 2.8). Bunlar, levha-çerçeve membran, hallow fiber membran, spiral sargılı membran, tübüler (borusal) membranlardır.



Şekil 2.8. Geometrik şekillerine göre membranlar

2.2.1. Levha-çerçeve membran

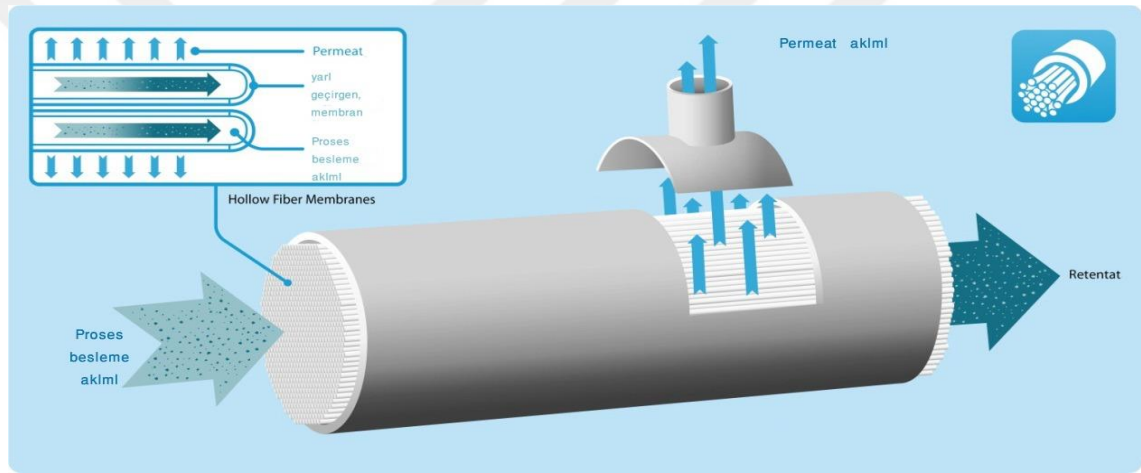
Levha ve çerçeve modülleri, en eski membran sistemi türlerinden biridir. Membran, besleme ara parçaları ve ürün ara parçaları iki uç levha arasında birlikte yerleştirilmiştir. Besleme karışımı, membran yüzeyi boyunca gönderilmektedir. Bir kısım membrandan geçer, permeate kanala girer ve merkezi bir permeate toplama manifoldu ile sonuçlanır. Bazı küçük ölçekli uygulamalar için plaka ve çerçeve üniteleri geliştirilmiştir, ancak bu üniteler alternatiflere kıyasla pahalıdır ve her plaka için gereken contalardan sızıntı olması ciddi bir problemdir. Levha ve çerçeve modülleri artık sadece elektrodiyaliz ve pervaporasyon sistemlerinde ve çok kirli içeriğe sahip sınırlı sayıda ters ozmoz ve ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu ters ozmoz ünitelerinden birinin bir örneği Şekil 2.9 gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Levha-çerçeve konfigürasyonu (Günther *et al.* 1996)

2.2.2. Hallow fiber membran modülü

İçi boş elyaf (Hallow Fiber) membranlar UF teknolojisine dayanmaktadır. Uygulamaya bağlı olarak içi boş elyaf membranlar, konvensiyonel kimyasal ve fiziksel ayırma işlemlerine karşı oldukça pratik ve uygun maliyetli alternatifler olabilir. Bu membranlar, içeriden dışarıya doğru veya dışarıdan içeriye doğru akışlarla çalışır ve merkezden akan sıvı ile içeri girer ve süzüntü akısının duvarından geçerek geçirgenliği yüksek oranda esnek olan ve dolaşım için büyük hacimleri kolayca işleyen bir tasarıma sahiptir (Kochmembrane, n.d).

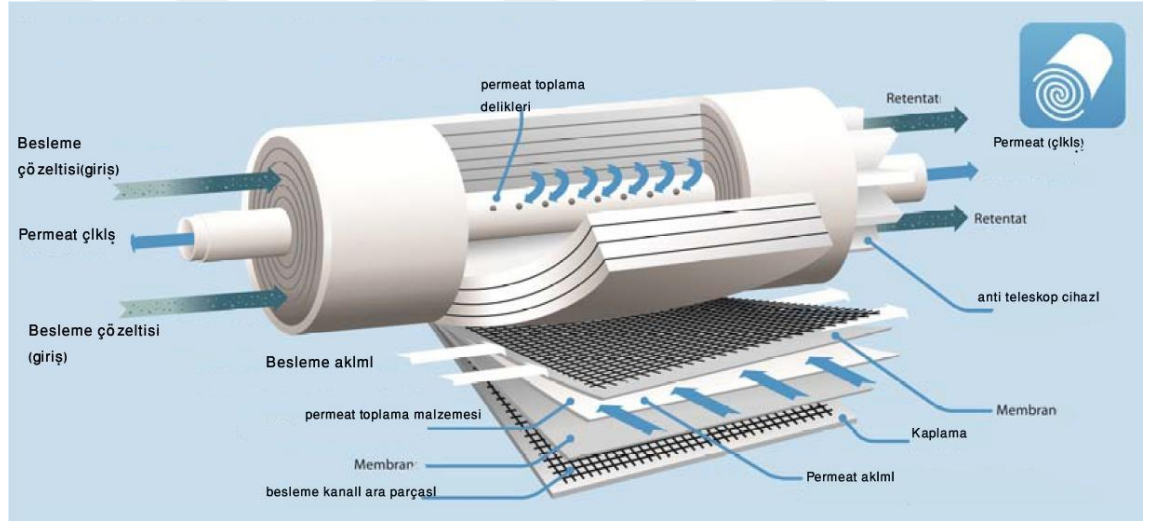


Şekil 2.10. İçi boş elyaf membran konfigürasyonu

Yapısal bütünlükleri ve yapıları nedeniyle içi boş fiber membranlar, geri süzüntü akısının basıncına dayanabilir, böylece sistem tasarımı ve işletiminde esneklik sağlar. İçi boş elyaf membranlar fiziksel bir membran bariyerine sahiptir ve tutarlı geçirgen kalite sağlar. Minimum alan ve enerji kullanan büyük hacimli sıvıları filtrelemek için kompakt ve uygun maliyetli bir çözüm sunar. İçi boş elyaf membranlar, katı maddeleri yüzey içindeki membrandan çıkarmak için geri akıtılabilir, böylece kimyasal temizleme döngüleri arasındaki süre uzar. İçi boş Fiber membranlar, az yer kaplayan sistemlerle sonuçlanan yüksek membran paketleme yoğunluğuna sahiptir. Sistemler bir dizi akış kapasitesine göre yapılandırılabilir. Bu membranlar, içme suyu ve atık su arıtımı, endüstriyel biyoteknoloji, yiyecek, içecek, süt ürünleri ve şarap endüstrileri dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda başarıyla kullanılmıştır (Kochmembrane, n.d).

2.2.3. Spiral sargılı membran modülü

Deniz suyu gibi yüksek oranda çözünmüş katı madde içeren besleme suları için, spiral konfigürasyonundaki membranlar en uygun çözümdür. Spiral membranlar genellikle RO veya NF teknolojisini kullanır. Besleme çözeltileri elemanın bir ucuna girer, membran boyunca basınç altında akar, geçirgen kanallara, merkezi göbeğe sarılır ve geçirgen olarak çıkar. Spiral elemanlar, düz bir tabaka membranın katmanlarından ve içi boş bir çekirdeğin etrafına sarılmış besleme ayırıcılarından yapılır. Bu yapılandırma en az yer kaplayan en yüksek membran paketlenme alanı özelliğini sunar. Spiral elemanlar sağlam, enerji açısından verimli ve kullanımı ekonomiktir.

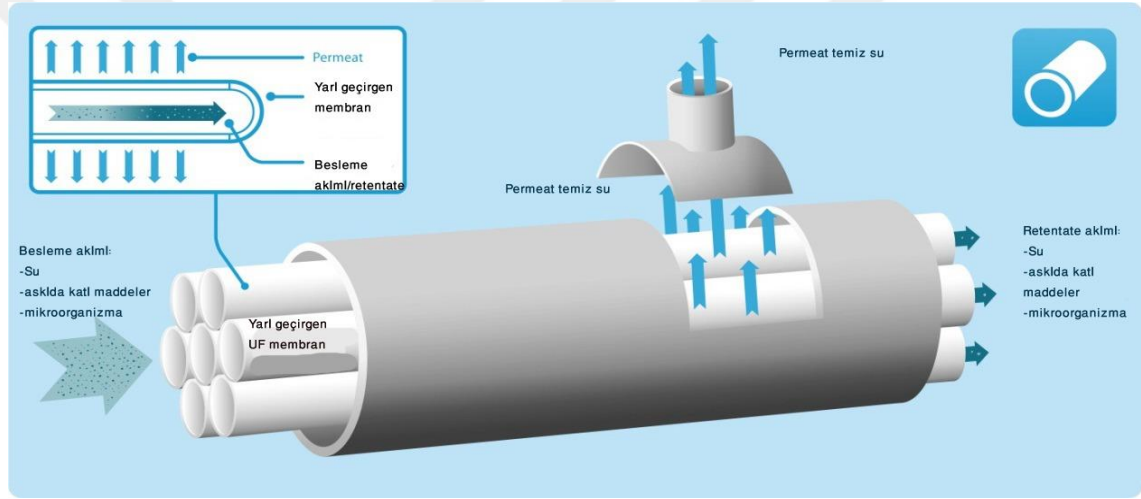


Şekil 2.11. Spiral membran konfigürasyonu

Spiral membran malzemeleri, çap ve uzunluklarına göre değişen bir çok çeşidi mevcuttur. Spiral membranları güvenilir bir şekilde kaynak sularından çeşitli çözünmüş katıları ayırır. Genellikle ters osmoz ve Nanofiltrasyon spiral membranları su ve atıksu arıtımında kullanılır. Halbuki ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon spiral membranları, endüstriyel ve yaşam bilimleri temelinde kullanılır. Mevcut membran uygulamalarından en yaygın olarak kullanılan membran modülü spiral sargılı membran modülüdür. Deniz suyunun tuzdan arındırılması, tuzlu su arıtımı, suyun yumuşaması ve organiklerin giderilmesinde performansları çok iyidir. Bu membranlar süt, gıda ve ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır (Kochmembrane, n.d).

2.2.4. Tübüler (borusal) membran modülü

Çeşitli membran tasarımları, düşük konsantrasyonlarda süspansiyon halinde katı madde içeren suya benzer sıvılara uygulanabilir de, viskoz akışlar ve büyük miktarlarda katı içeren akışkanlar, özel olarak tasarlanmış boru şeklindeki membranlar kullanılır. Tübüler membranlar tanjansiyel, ya da çapraz akış şeklinde çalışır, işlem sıvısı süpürme eylem halde membran yüzeyi boyunca pompalanır. Bu tasarımda, bu hücrelerin, proteinler ve çökeltiler, partiküllerin veya makro moleküllere konsantrasyonu yüksek olan proses akımları için sabit bir filtrasyon hızı korunarak gerçekleşir.



Şekil 2.12. Tübüler membran konfigürasyonu

Tübüler membranlar sağlam polimerik malzemelerden yapılmış dayanıklı bir yapıya sahiptir. Dayanıklı ve uzun ömürlü, düşük enerji tübüler membran yapılandırmaları sürekli ve tekrarlanabilir işleme döngüleri, kullanımı kolay ve optimum verimlilik, yüksek akı ve yüksek ayırma oranı sunmaktadırlar. Tübüler membran modülü genellikle UF ve MF sistemlerinde kullanılmaktadır. Onlar ayrı elemanlar olarak veya kapasitelerinin bir aralığı kapsayan kompakt sistemlerde satın alınabilirler. Kolayca askıda katı madde, koloidal partikülleri, mikroorganizmaları, istenmeyen proteinleri, silisli toprağa gerek kalmadan uzaklaştırabilirler. Çetin endüstriyel ortamlarda, boru şeklindeki membranlar yağ, gres, ağır metaller ve askıda katı madde ile kirlenmiş atık su arındırılması için idealdirler (Kochmembrane, n.d).

2.3. Membranların Yapı ve Morfolojisi

Membranlar morfolojilerine göre çok sayıda farklı yapılardan üretilmektedir. İleri görüntüleme teknikleriyle membranların yapısına bakıldığı zaman üç çeşit membran yapısı görülebilmektedir.

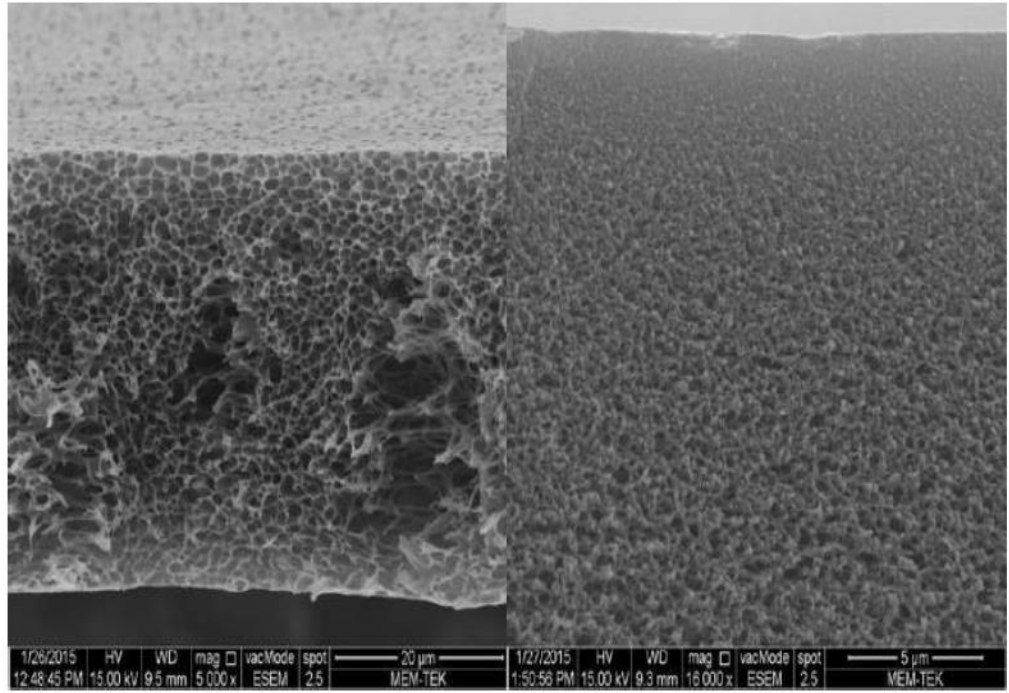
2.3.1. Gözeneksiz (yoğun) membranlar

Gözeneksiz membranlarda su akışı pek düşük olup, daha çok ters osmoz ve gaz ayırma membranlarında bu yapılar kullanılır. Gözeneksiz membranlarda, örneğin bir sıvı veya polimer filmi durumunda, bir molekülün içinden geçebilmek için membranda gerçekten çözünmesi gerekir. Bu nedenle, bir sıvının sıvı kütle fazı ve membran arasında ayrılma katsayısının taşıma işlemi üzerinde büyük bir etkiye sahip olan önemli bir parametre olduğu anlamına gelir. Gözenekli olmayan membranlar sonuç olarak nispeten seçici olarak kabul edilebilir. Özel bir gözeneklere sahip olmayan membran tipi iyon değişim membranıdır. Bu durumda, membran malzemesi pozitif veya negatif yüklü sabit iyonlar içerir. Bu tip membranla, sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda bırakılması sayesinde membran ayrılması sağlanmaktadır (Aslan, 2016).

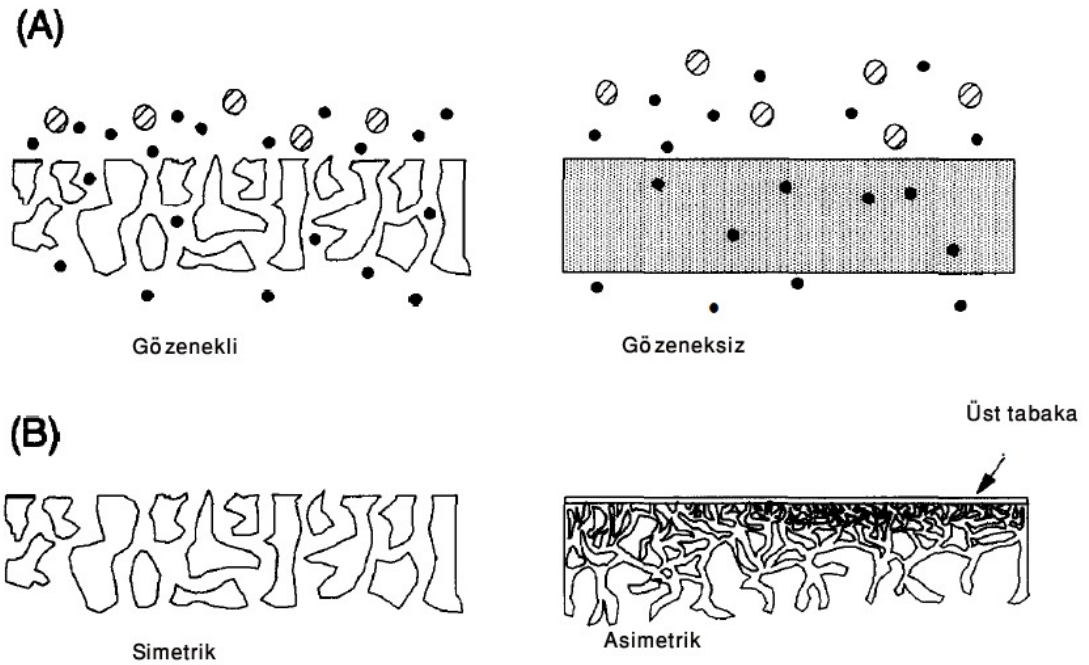
2.3.2. Gözenekli membranlar

Gözenekli membranlar seçici değildir, çünkü prensipte, uygun boyuttaki herhangi bir bileşiğin, gözenekler arasında basit difüzyonla taşınmaktadırlar. Bununla birlikte, çözünen moleküllerin membran malzemesi içindeki çözünmesi bu durumda sıklıkla gözlenir. Simetrik ve asimetrik membranlara ait çekilmiş bir SEM görüntüsü Şekil 2.13'te verilmiştir (Aslan, 2016).

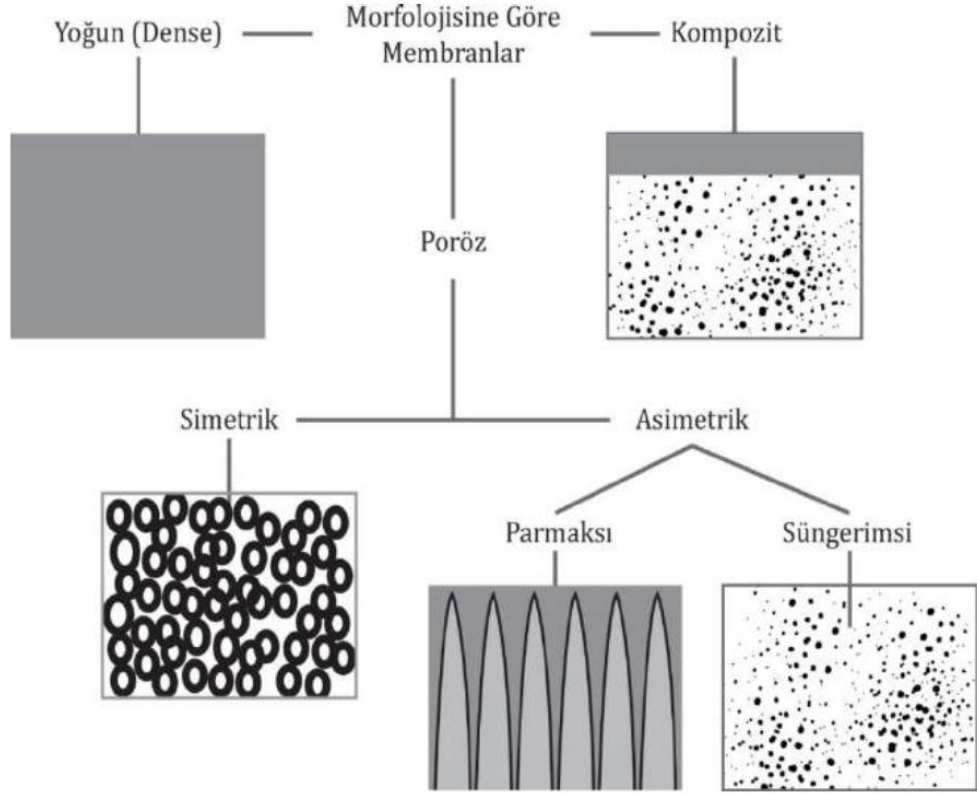
Gözenekli membranlar ayrıca simetrik ve asimetrik yapılara bölünebilmektedir (Şekil 2.14). Simetrik gözenekli membranlarda membranın her bölgesindeki gözenekler eşit büyüklüktedir ve membranın yanal kesiti boyunca neredeyse bütün gözenekler sabit çapa sahiptir. Asimetrik gözenekli membranlarda ise alt tabakadan yüzey tabakasına doğru gidildikçe gözeneklerin çapları azalmaktadır.



Şekil 2.13. Simetrik (solda) ve asimetrik (sağda) yapıda membranlar (Aslan, 2016)



Şekil 2.14. (A) gözenekli ve gözeneksiz membranların ve (B) simetrik ve asimetrik membranların şematik gösterimi.



Şekil 2.15. Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması (Baker, 2004)

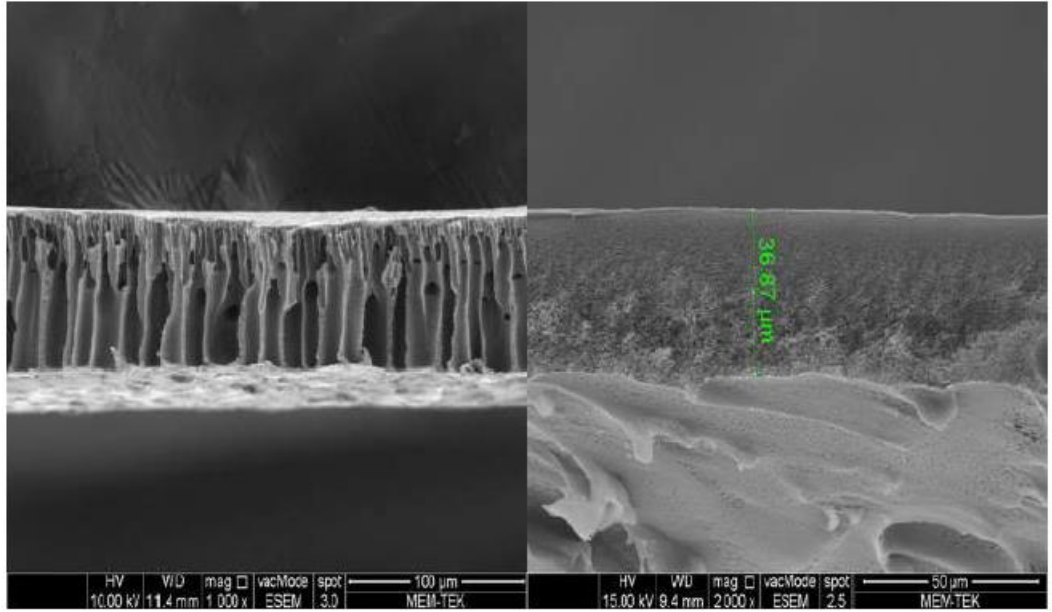
2.3.2.a. Simetrik gözenekli membranlar

Simetrik gözenekli membranlarda, membranın her bir bölümündeki gözenekler aynı boyuttadır ve hemen hemen tüm gözenekler membranın yanal kesiti boyunca sabit bir çapa sahiptir. Membranın yüzeyindeki su ile temas eden gözeneklerin aynı büyüklükte olması durumunda, suyun küçük gözeneklerden geçmeye zorlanması nedeniyle, membranın suyun akışına direncinin yüksek olması beklenmektedir (Aslan, 2016).

2.3.2.b. Asimetrik gözenekli membranlar

Asimetrik membranlar, morfoloji ve geçirgenlik gibi iki ana tabaka içeren anizotropik yapılardır. Genellikle asimetrik membranlar, çok daha kalın gözenekli bir alt yapı alt tabakası üzerinde desteklenen nispeten yoğun ve aşırı ince bir üst tabaka ile karakterize edilmektedir. Bu membranlarda, yüzeydeki küçük gözeneklerde dağılma

gerçekleştikten sonra, su, altlardaki daha büyük gözeneklerden geçer ve böylece daha düşük toplam hidrolik direnci elde edilmektedir. Asimetrik membranlar simetrik membranlardan daha iyi ayırma performansı sağlarken aynı zamanda daha iyi geçirgenlik değerleri sağlar. Asimetrik membranlar süngerimsi veya parmak ucu olarak adlandırılan kesitsel morfolojilere sahiptir. Şekil 2.16’da süngerimsi ve parmakıyapıda membran morfolojisi verilmiştir (Aslan, 2016).



Şekil 2.16. Parmaksı (solda) ve süngerimsi (sağda) yapıda membranlar (Aslan, 2016)

Yüzeye dik ince kanallar içeren membranlara parmakası membranlar denir. Küçük ve yoğun boşluklu membranlara bu boşlukları içermeyen ve birbirine bağlı gözeneklere sahip süngerimsi membranlar denir. Parmak boşluktaki membranlar, MF / UF gibi yüksek basınç gerektirmeyen uygulamalarda daha fazla tercih edilmektedir. Parmak boşlukları suyun sorunsuzca geçeceği kanalları oluşturduğundan, membranın suya direnci azalmaktadır. Süngerimsi membranlarda, su penetrasyonuna karşı hidrolik direnç biraz daha yüksektir. Bununla birlikte, daha yüksek mekanik mukavemet gösterir. Bu özelliklerden dolayı süngerimsi yapıdaki membranlar, membran üretiminde destek tabakaları olarak kullanılmaktadır. Özellikle ticari ters ozmoz membranlarında ve biyoreaktör membranlarında (MBR) süngerimsi bir destek katman tercih edilir.

2.3.2.c. Kompozit membranlar

Morfolojik açısına göre kompozit olarak sınıflandırılan membranlar, alt kısımda gözeneklidir ve suyla temas eden üst yüzeyde yoğundur. İnce film kompozit kaplı membranlar bu morfolojinin membranlarının en başarılı uygulama örnekleridir. İnce film kompozit membranların iki değişik tabakası vardır. Tabakalardan biri gözenekli ve destek katmanını oluştururken, diğeri gözeneksiz bir tabakadır ve üst tabakayı oluşturur. Gözenekli destek tabakası genellikle seçici değildir ve yüksek gözenekliliğe sahiptir. Gözenekli olmayan üst tabaka yüksek bir seçiciliğe sahiptir. İnce film kompozit membranlar, deniz suyu tuzdan arıdırmada membran sistemlerinin konvansiyonelleştirme en önemli faktörlerden biridir. İlk tuz giderme membranları selülozik malzeme ile asimetrik olarak üretilmiştir. Yoğun polimerik gözenekli olmayan katmanların aktif ayırma ile kalınlığı yaklaşık 5-10 µm'dir. İnce film kompozit kaplı membranlarda, mikro gözenekli bir yapı üzerine 50-500 nm kalınlığında bir polimerik (poliamid) kaplama uygulanmaktadır. Hem yoğun yapı hem de aktif tabakanın inceliği, yüksek giderme verimi sağlamaktadır (Aslan, 2016).

2.4. Membranların Malzemeleri

Membranlar yapıldığı malzemelerine göre farklı şekilde üç kategoriye sınıflandırılmaktadır. bunlar organik, inorganik ve kompozit membranlardır. Membran üretildiğinde maliyet, kimyasal dayanım ve mekanik mukavemet dikkate alınmaktadır (Saleh ve Gupta, 2016).

2.4.1. Organik membranlar

Organik membranlar, polietersülfon (PES), polisülfon (PSf), poliakrilonitril (PAN), selüloz asetat (SA), poliamid (PA) ve polivinildenflorür (PVDF) ve benzeri gibi çeşitli polimerlerden üretilmektedir. İşlenebilirlik açısından kolaylık sağladığı için, yüksek derecede polimerik membranların kullanılması tercih edilir. Bununla birlikte, çeşitli işlemlerde pH, sıcaklık ve serbest klor nedeniyle polimerik membranların kullanım

sınırları vardır. Son yıllarda, bu gibi yüksek sıcaklık ve yüksek pH işlemlerinde inorganik (seramik ve metal) membranların kullanılması tercih edilmiştir. Seramik ve metal membranlar, polimerik membranlardan daha uzun ömürlüdür (Saleh ve Gupta, 2016, Aslan, 2016).

2.4.2. İnorganik membranlar

Alüminyum oksitler (γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2), titanyum dioksit (TiO_2), seryum dioksit (CeO_2), silikon dioksit (cam) (SiO_2) ve sinterlenmiş çelik elyaflar ve tozlar gibi seramik malzemeler inorganik membranların üretildiğinde kullanılmaktadır. İnorganik membranlar $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanabilir ve çok düşük ve çok yüksek pH koşullarında çalışabilir. Bununla birlikte, yüksek üretim maliyetleri nedeniyle seramik membranların kullanımı sınırlıdır. Seramik membran endüstrisi geliştikçe, üretim maliyetleri düşmekte ve kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır (Aslan, 2016-Saleh ve Gupta, 2016).

2.4.2.a. Metal membranlar

Paladyum bazlı metal membranlar uzun süredir hidrojen ayırma işleminde kullanılmıştır. Özel uygulamalar için ultra saf hidrojen üretmek üzere küçük ölçekli paladyum membran sistemleri Johnson Matthey ve Company tarafından pazarlanmaktadır. Bu sistemler Hunter tarafından geliştirilenlere dayanan paladyum/gümüş alaşımlı membranlar kullanılmıştır (Hunter, 1960).

Film son derece ince olduğundan, bu membranlar oda sıcaklığında bile son derece yüksek hidrojen akılarına sahiptir. Bu metaller tek başına kullanılamaz, çünkü kolayca nüfüz edilemez bir oksit yüzey filmi oluştururlar (Baker, 2004).

2.4.2.b. Seramik membranlar

Seramik membranların gözenek çapının dağılımı bayağı uniformdur. Ayrıca, Çok yüksek sıcaklık direncine sahiptirler. Örneğin, seramik membranlar $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar

sıcaklıklara dayanabilmektedir. Zor çözelti koşullarına dayanıklıdır ve yüksek kimyasal dirence sahiptir, bu nedenle daha geç bozulurlar ve daha uzun ömürlüdürler. Örneğin, seramik membranlar HF ve H_3PO_4 dışındaki çoğu kimyasal maddeye karşı etkisiz bir yapı sergilerler. Geniş bir pH aralığında kararlıdır ve 1-13 pH aralığında uzun süre çalışabilir. Aynı zamanda katalitik reaksiyonlara veya elektrokimyasal faaliyetlere karşı dayanıklıdır. Seramik membranlar mikrobiyal maddelere karşı düşük hassasiyetleri nedeniyle biyolojik bozulmaya karşı dirençlidirler (Saleh and Gupta, 2016).

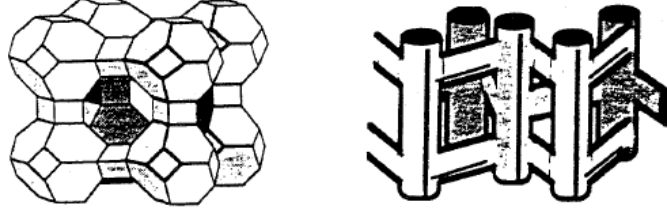
2.4.2.c. Karbon membranlar

Karbon membranlar moleküler boyutlardaki gözenekleri nedeniyle oldukça seçicidir. Nispeten ucuz membranlardır ve temel olarak kontrollü koşullar altında yüksek sıcaklıklarda başlangıç malzemeleri olarak organik polimerlerin karbonize edilmesiyle hazırlanırlar. Karbonlu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda stabil olması ve kimyasal saldırılara karşı direnç göstermesi beklenmektedir (Singh, 2006). Karbon membranlar destekli ve desteksiz olarak iki tipte sınıflandırılabilir. Desteksiz membranlar düz (film), içi boş elyaf ve kapiler olarak üç farklı yapıya sahipken, destekli membranlar düz ve boru şeklinde yapı olarak ikiye ayrılır. Asimetrik ve simetrik olarak üretilen polimerik membranlar gibi, karbon membranları da aynı şekilde simetrik veya asimetrik olarak üretilmektedir (Baker, 2004).

2.4.2.d. Zeolit membranlar

Zeolitler, yüksek sıcaklıklarda nispeten stabil olan, üç boyutlu normal bir gözenek yapısına sahip kristalimsi mikro gözenekli alüminosilikat malzemelerdir. SiO_4 ve AlO_4 tetrahedra üç boyutlu bir şebeke tarafından inşa edilmiştir. Zeolitler çok tanımlanmış bir gözenek yapısına sahiptir ve Şekil 2.17, zeolit LTA ve silikat yapılarının şematik bir çizimini vermektedir. Zeolit membranlar yüksek sıcaklık reaksiyonu için katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. Zeolit membranların benzersiz özellikleri şunlardır: boyut ve şekil seçici ayırma davranışları ve seramik membranların genel avantajları olan termal ve kimyasal stabiliteleridir. Diğer inorganik membranlarla

karşılaştırıldığında, asıl sorun düşük gaz akışıdır. Zeolit gözeneklerinin çözücüler, kirleticiler veya diğer zehirli maddeler ile tıkanması; zeolit membranların imalatında bir dezavantajdır (Aslan, 2016).



Şekil 2.17. Zeolit LTA ve silikat yapıları (Mulder, 1996)

2.4.2.e. Cam membranlar

Seramiklerin yanı sıra metal, karbon ve cam, membranların hazırlanabileceği başka iyi bilinen ikili cam yapı olan SiO_2 , B_2O_3 ve Na_2O içeren, pyrex ve Vycor'dur. Bu membranların bir dezavantajı, zayıf mekanik stabilite ve besleme çözeltisinde bulunan bileşenlerle yüksek sıcaklıkta her türlü reaksiyona yönelik materyalin yatkınlığıdır.

2.4.3. Diğer membranlar

2.4.3.a. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar

Nanoteknolojiler genellikle nanometre ölçeğinde şekil ve boyutlar oluşturularak gerçekleştirilir ve elde edilen özellikler büyük ölçekte önemli ölçüde farklılık gösterir (Dowling, 2004). Nanometre ölçeğinde çapı 1 mm uzunluğunda karbon nanotüpler (CNT) çok iyi yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle güçlendirilmiş iletken lifler, yüksek yüzey alanlı membranlarda kullanılabilir ve kimyasal ve biyolojik malzemelerin tanımlanması ve filtrelenmesi için sensör sistemleri olarak kabul edilebilir. Bu tür membranlar biyolojik molekülleri ayırmak için geliştirilmektedir. Ek

olarak, nano ölçekli nikel parçacık dolgulu karbon membranları gazların ayrılması için kullanılmaktadır (Salt & Dinçer, 2006).

2.4.3.b. İyon değişim membranlar

Geleneksel olarak, iyon değişim membranları, anyon değişim membranları ve katyon değişim membranları matrisinde sınıflandırılır. Katyon değişim membranları, $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3H^-$, $-C_6H_4O^-$ vb. gibi negatif yüklü gruplar içerir ve membran omurgasına sabitlenir ve katyonların geçişine izin verir, ancak anyonları reddeder. Anyon değiştirici membranlar $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$, vb. gibi pozitif yüklü gruplar içerirken, membran omurgasına sabitlenmiş ve anyonların geçişine izin verir, ancak katyonları reddederler. Grupların matrikse veya kimyasal yapılarına bağlanma şekillerine göre, iyon değişim membranları homojen ve heterojen membranlar halinde sınıflandırılabilir. Yüklü gruplar, membran matrisine kimyasal olarak bağlanır veya fiziksel olarak karıştırılır. Bununla birlikte, pratik iyon değişim membranlarının çoğu, oldukça homojendir ve iyonik grupları barındıran hidrokarbon veya florokarbon polimer filmlerinden oluşur (Tongwen, 2005). Elektrodializ işlemlerinde elektrik yüklü membranlar kullanılmaktadır (Baker *et al*, 2001).

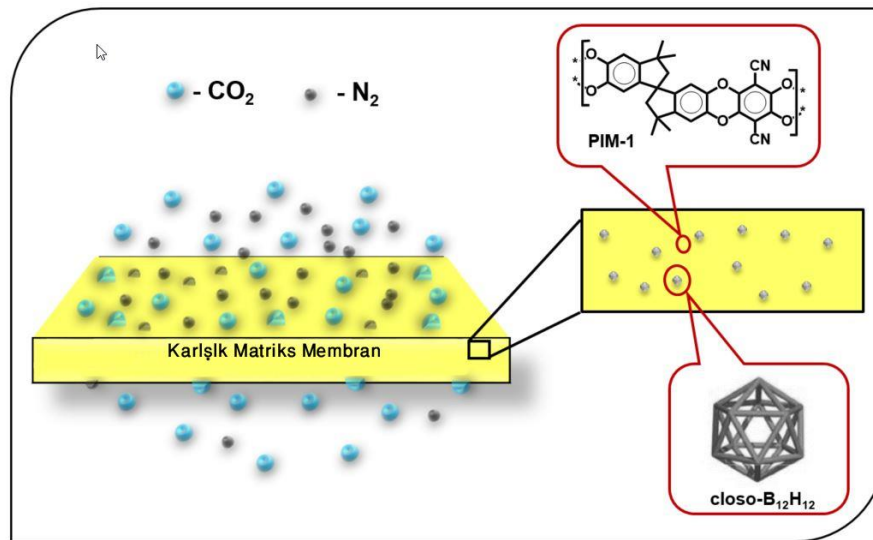
2.4.3.d. İnorganik-organik (hibrit) iyon değişimi membranlar

İnorganik-organik kompozit malzemeler, bileşenlerin özellikleri arasındaki sinerjiden kaynaklanan tek bir moleküler kompozit içindeki olağanüstü özellikleri nedeniyle gittikçe önemi artan malzemelerdendir. Bu malzemeler, saf organik polimerlere veya inorganik malzemelere kıyasla mekanik, termal, elektriksel ve manyetik gibi özelliklerde dikkate değer bir değişiklik olması nedeniyle büyük ilgi kazanmıştır. Bu malzemelerde, organik malzemeler yapısal esneklik, uygun işleme, ayarlanabilir elektronik özellikler, foto iletkenlik, verimli ışıklandırma ve yarı iletkenlik ve hatta metalik davranış potansiyeli sunar. İnorganik-organik malzemeler için birçok olası uygulama arasında, çeşitli bileşimler ve özelliklere sahip membranlar şimdi onlardan hazırlanmaktadır. Özellikle inorganik-organik iyon değişim kompozit malzemelerinden

hazırlanan inorganik-organik iyon değişim membranları son yıllarda dikkat çekmektedir (Tongwen, 2005).

2.4.3.e Karışık matriks membranlar

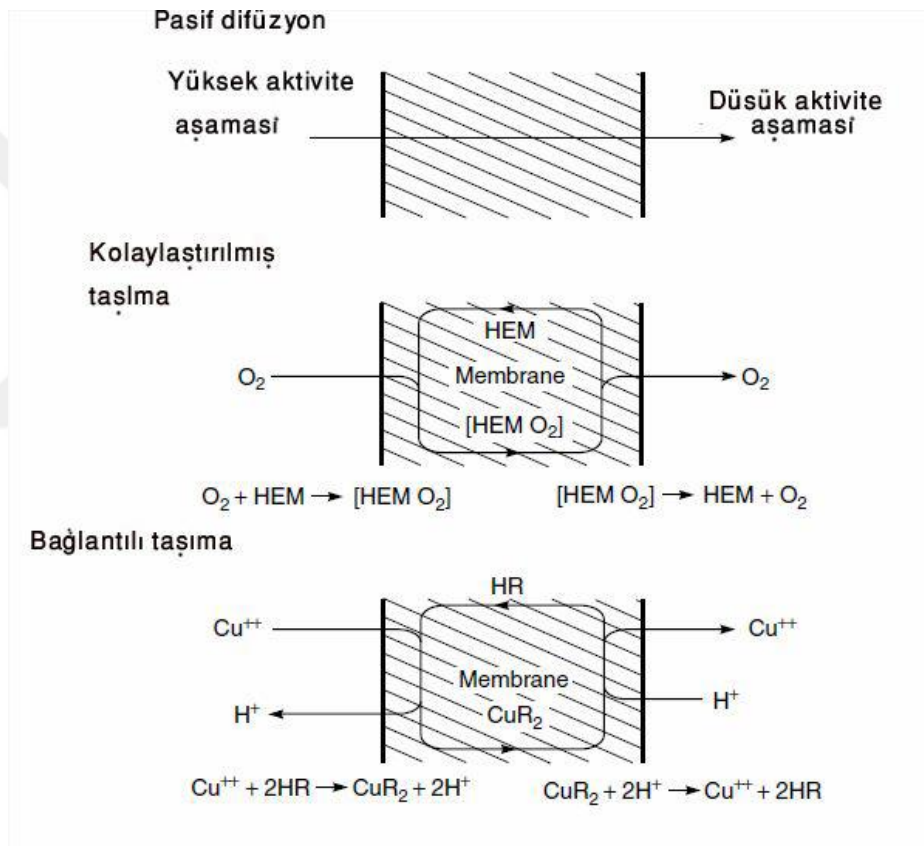
Polimerik membranlar seçici taşıma yoluyla gaz ayrımı yapan, membran teknolojisinin en hızlı büyüyen dallarından biridir. Bununla birlikte, mevcut polimerik membran malzemeleri, endüstriyel ölçekte uygulama olanaklarından tam olarak yararlanabilmek için yetersizdir. Gelecekteki uygulamalar için potansiyel oluşturan ve ortaya çıkan yeni bir membran malzemesi türü olarak homojen, iç içe geçen polimerik ve inorganik parçacık matrislerinden oluşan karışık malzemeleridir. Orijinal polimerik membranlarla karşılaştırıldığında, elde edilen karışık matris membranlar (MMM'ler) için membran esnekliğinde önemsiz kayıplarla ayırma özelliklerinde belirgin bir gelişme beklenmektedir (Chung et al., 2007). Karışık matris polimerleri, önemli ölçüde yüksek geçirgenliğe ve seçiciliğe sahiptir. Fakat, bu yüksek maliyetli materyalların kullanımı çok daha karmaşıktır. Bu malzemelerin bir başka dezavantajı, sertlikleri ve kırılabilirlikleridir. N_2 üretiminde hava ve hangi gaz ayırma uygulamalarından karışık matriks membranlar kullanılmaktadır. (Baker, 2004).



Şekil 2.18. Karışık matriks membran örneği (Khan, 2018)

2.4.3.f. Sıvı membranlar

Sıvı membranlar, nihai membran kategorisidir. Gaz veya iyonların seçici taşınmasını kolaylaştırmak için taşıyıcı içeren sıvı membranlar, 1970'lerde ve 1980'lerde önemli bir araştırma çabasına konu olmuştur. Taşıyıcı, besleme bileşenlerinden birinin membran boyunca taşınmasına yardımcı olur ve reaksiyona girer. Sıvı bir membranda meydana gelebilecek taşıma tipleri, Şekil 2.19' de gösterilmektedir.



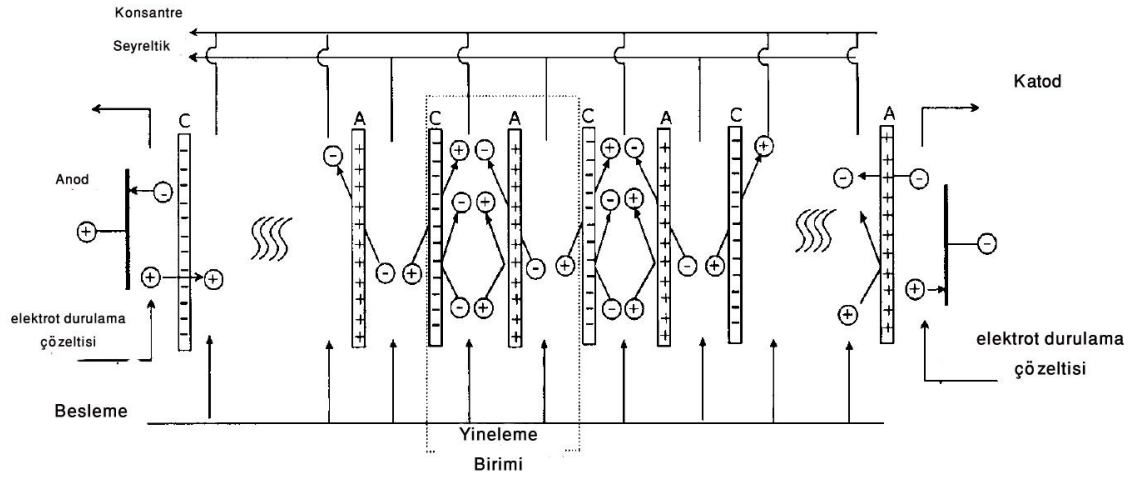
Şekil 2.19. Pasif difüzyon, kolaylaştırılmış ve bağlantılı taşıma şematik örnekleri

Bir konsantrasyon gradyanında pasif difüzyon ile gerçekleşen bu işlem genellikle nispeten yavaş ve seçici değildir. Kolaylaştırılmış bir sıvı membran fazı taşınacak olan geçirgen ile kimyasal olarak birleşen bir taşıyıcı madde içerir. Bağlantılı taşıma, membrana bir taşıyıcı madde yerleştirildiği için taşımayı kolaylaştırır. Bununla birlikte, bağlantılı taşımada, taşıyıcı madde iki türün akışını birleştirir. Bu birleşme nedeniyle, ikinci birleştirilmiş türün konsantrasyon gradyanı yeterince büyük olması şartıyla

türlerden biri konsantrasyon gradyanına karşı hareket ettirilebilir (Baker, 2004). Sıvı membranların verimi, diğer membran tiplerinden daha yüksektir. Bu özellik, endüstriyel uygulamalarda aranan bir özelliktir. Sıvı membranların etkili olması için dayanıklı olması gerekir. Bununla birlikte, farklı basınçlardan veya hava akımlarından dolayı gözeneklerin kırılması, uygulamalarını sınırlar. Polimer membranlarla karşılaştırıldığında, sıvı ortamdaki sıvı homojen membranlarda daha fazla tür yayılması nedeniyle transfer daha hızlıdır (Pinto *et al.* 1999).

2.5. Elektrodializ (ED)

Elektrodializ sistemi, ayrı ayrı hücreler oluşturmak üzere bir anot ve bir katod arasında bir dizi anyon ve katyon değişim membranından oluşmaktadır. Tipik bir elektrodializ hücre düzenlemesinin şematik diyagramı gösteren Şekil 2.20'de gösterilmektedir. Elektrodializ hücresi, iki bitişik membranlı bir hacme sahiptir. Bir tuz çözeltisi iyonik çözelti olarak bu hücrelerden geçirilir. Anot ve katot arasında bir elektrik potansiyeli ortaya çıkar, pozitif yüklü katyonlar katoda ve negatif yüklü anyonlar anoda doğru göç eder. Katyonlar, negatif yüklü katyon değişim membrandan kolayca geçer, ancak pozitif yüklü anyon değişim membranı tarafından tutulur. Benzer şekilde, negatif yüklü anyonlar anyon değişim membranından geçer ve katyon değişim membranı tarafından tutulur. Genel sonuç, alternatif bölmelerdeki iyon konsantrasyonundaki bir artış iken, diğer bölmeler eş zamanlı olarak tükenir. Tükenen çözelti genellikle seyreltik ve konsantre çözelti, tuzlu su veya konsantre olarak belirtilir. Elektrodializ işleminde iyon transferi için itici güç, anot ve katot arasında uygulanan elektrik potansiyelidir. Yığın olarak adlandırılan gerçek bir elektrodializ ünitesi, birkaç yüz membrana sahip olabilir (Mintz, 1963). İki komşu membran arasındaki seyreltilmiş çözelti, seyreltilmiş bölmenin yanındaki iki komşu membran arasındaki konsantre çözelti ve iki komşu anyon ve katyon değişim membranı arasındaki toplam boşluk bir hücre çiftini oluşturur.



Şekil 2.20. İki elektrot arasında değişen seri katyon ve anyon değiştirici membranlara sahip bir istifte elektrodializ ile tuzdan arındırma ilkesini gösteren şematik diyagram (Strathmann, 2004)

Her iki ucunda da elektrot bulunan değişken serilerdeki tek tek hücrelerden oluşan cihaz, bir elektrodializ yığını olarak adlandırılır. Hücre çifti bir elektrodializ istifinde tekrar eden bir ünedir. Elektrot içeren hücreler genellikle klor oluşumunu önlemek için Cl^- iyonları içermeyen ayrı bir çözelti ile durulanır. Elektriksel güç kaynağı, pompalar ve kontrol ve izleme cihazları gibi bir elektrodializ tesisinin düzgün ve verimli çalışması için gerekli birçok farklı bileşen olmasına rağmen, yığın anahtar unsurdur. Pratikte büyük ölçekte sadece iki farklı yığın tasarımı kullanılmıştır. Bunlardan biri tabaka akışı, diğeri ise kıvrımlı yol akışı konseptidir. Elektrodializ, günümüzde esas olarak tuzlu çözeltilerin desalinasyon için ya endüstriyel tuzlu su ve tuzlu sular üretmek için ya da çoğunlukla tuzlu su kaynaklarından elde edilen içme suyu üretmek için kullanılmaktadır (Lacey, 1972). Daha iyi seçiciliği, daha düşük elektrik direnci ve gelişmiş termal, kimyasal ve mekanik özellikleri olan yeni iyon değişim membranları geliştirilmiştir, bu nedenle gıda, ilaç, kimyasal proses endüstrisinde, biyoteknoloji ve atık su arıtımında elektrodializin diğer kullanımları, son zamanlarda daha geniş ilgi kazanmıştır (Sata, 1986). Birçok uygulamada, elektrodializ, distilasyon, iyon değişimi, ters ozmoz ve çeşitli kromatografik prosedürler gibi diğer ayırma işlemleriyle doğrudan rekabet halindedir. Diğer uygulamalarda, elektrodializ için az sayıda ekonomik alternatif vardır. Sürecin doğal özellikleri nedeniyle, elektrodializ, büyük ölçekli

endüstriyel kütle ayrımında günümüzde önemli bir rol oynamaktadır (Strathmann, 2004).

ED işleminde üretilen suyun kalitesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır (Chen et al., 2011):

- Su sıcaklığı
- Geçen elektrik akımı miktarı
- İyon tipi ve miktarı
- Membranların seçici geçirgenliği (su kalitesi nedeniyle kirlenme ve tıkanma potansiyeli)
- Su akış debisi adım sayısı ve düzen stili

Çizelge 2.2. ED membranlarının endüstriyel uygulamaları(Aslan, 2016)

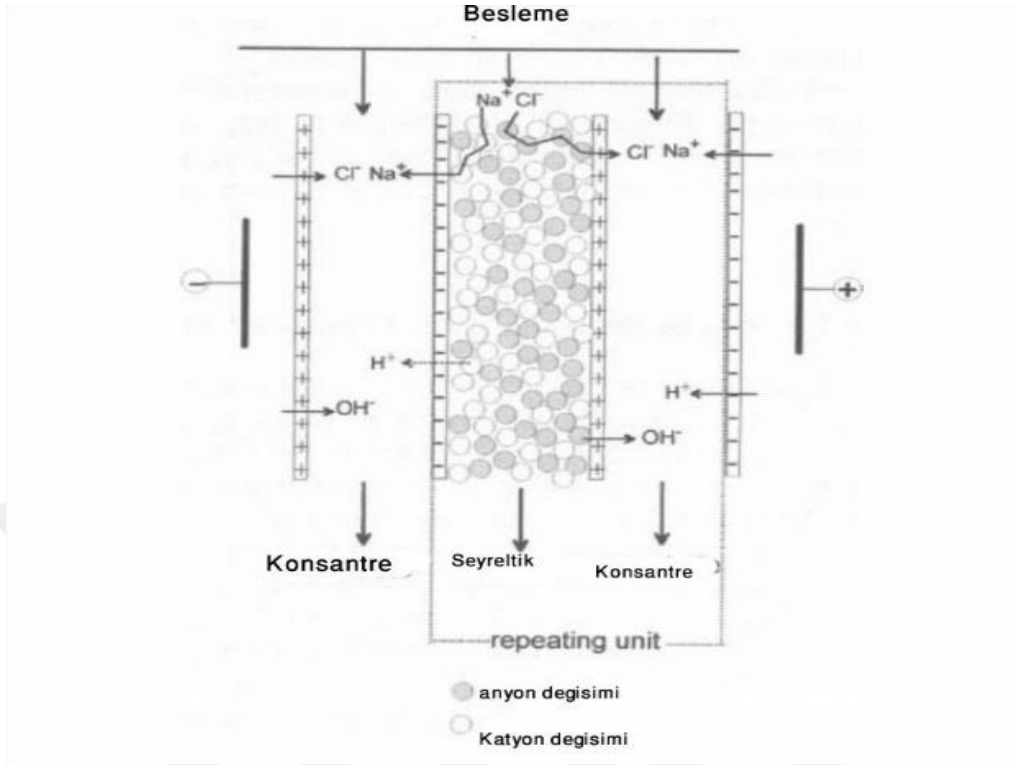
Endüstri	Uygulama	Kaynaklar
Tuzsuzlaştırma (desalinasyon)	Kullanılabilir su üretimi ve tuz üretimi	Mei ve Tang, (2018) Shestakov et al., (2017)
Ultra saf su	İyonik bileşik giderimi, ilaç sanayi ve tıbbi uygulamalar	Mei ve Tang, (2018)
Enerji sektörü	Soğutma kulesi suyu arıtımı	Mei ve Tang, (2018)
Kimyasal proses endüstrisi	Proses suyu üretimi ve geri kazanımı, atıksu arıtılması ve su geri kazanımı, su/organik sıvı ayrımı ve organik sıvı karışımların ayrımı	Mei ve Tang, (2018); Luiz et al., (2018)
Metal ve metal işleme	Çinko geri kazanımı, gümüş geri kazanımı, nikel ve altın geri kazanımı ve metallerin geri kazanımı	Scarazzato et al., (2017); Bittencourt et al., (2017); Malik et al., (2017); Carolin et al., (2017)
Gıda işleme	Demineralize su eldesi, meyve sularından sitrik asit ayrımı ve tanik asit kazanımı	Aguero et al., (2017) Mei ve Tang, (2018)

Elektrodiyalizin ters osmoz ve nanofiltrasyona göre avantajları şunlardır (Strathmann, 2004):

- Sülfat içeriği yüksek ham sularda bile yüksek su geri kazanım oranları,
- Yüksek kimyasal ve mekanik stabilite sayesinde membranların uzun ömürlü olması,
- 50 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda çalışma mümkün
- İşlemin tersine çevrilmesi nedeniyle daha az membran tıkanması veya ölçeklenmesi, daha az ham su ön arıtımı,
- iyon değiştirici membranlar daha yüksek klor ve aşırı pH değerlerini tolere eder,
- Proses kolayca değişen besleme suyu kalitesine ayarlanabilir,
- Aralıklı çalışma için işlemin kolay başlatılması ve kapatılması

2.6. Elektrotiyonizasyon (EDI)

Deiyonize su üretiminde, geleneksel olarak kullanılan karışık yataklı iyon değişim reçinesi, günümüzde sürekli elektrotiyonizasyon ile giderek daha fazla değiştirilmektedir. İşlem, geleneksel elektrodiyalize benzer. Anyon ve katyon değişim membranları, alternatif seri halinde düzenlenir ve iki elektrot arasında ayrı hücreler oluşturur. İki komşu hücreden biri, yani seyreltici hücre, iyonları bir besleme akımından emen ve komşu hücreye, yani konsantre hücreye geçişlerini artıran karışık yataklı bir iyon değişim reçinesi ile doldurulur. Şekil 2.21'de gösterilen sürecin prensibi 40 yıldan daha uzun bir süre önce önerilmiştir (Kedem ve diğ., 1976; Strathmann, 2004).

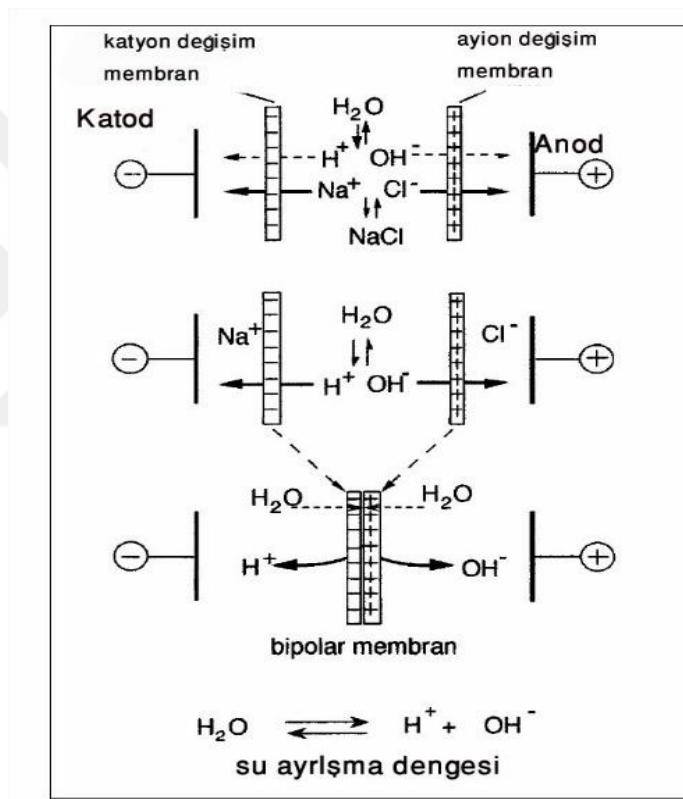


Şekil 2.21. Sürekli bir elektrotiyonizasyon aparatının iyon değişim reçinesi dolgulu seyreltik hücreindeki iyon taşınması prensibini gösteren şematik çizim.(Strathmann, 2004)

Karışık yataklı iyon değişim reçinesi ile su deiyonizasyonu ile karşılaştırıldığında, elektrodeiyonizasyon, sürekli bir işlem olma avantajına sahiptir ve genellikle daha karmaşık ve masraflı olan iyon değişim reçine rejenerasyonu gerektirmez. Konvansiyonel elektrodialize kıyasla elektrodeiyonizasyon, reçine dolgulu seyreltik hücrede iletkenliğin iki büyüklük derecesinden daha fazla artması avantajına sahiptir. Bu sınırlayıcı akım yoğunluğunu ve dolayısıyla gerekli membran alanını ve enerji tüketimini etkiler. Her ne kadar sürekli elektrotiyonizasyon işlemi makul maliyetlerle yüksek kalitede deiyonize su verse de, teknik problemlerde yaşanmaktadır. Reçine dolgulu hücrede besleme akımının yüksek basınç kayıpları ve homojen olmayan akış dağılımı genellikle düşük işlem verimi ile sonuçlanır. Ayrıca, borik ve karbonik asit veya silika gibi zayıf bir şekilde ayrılmış bileşenlerin çıkarılması çoğu zaman tatmin edici değildir (Strathman, 2004).

2.7. Bipolar Membranlar (BPM)

Bipolar membranlar, günümüzde elektrodialitik su ayrışması olarak adlandırılan bir işlemde asit ve bazların üretimi için normal iyon değişim membranları ile birlikte kullanılmaktadır. Bir bipolar membranın işlemi ve yapısı, iki elektrot arasında paralel olarak düzenlenmiş bir katyon ve bir anyon değişim tabakasından oluşan bir bipolar membranı gösteren Şekil 2.22'de gösterilmektedir.



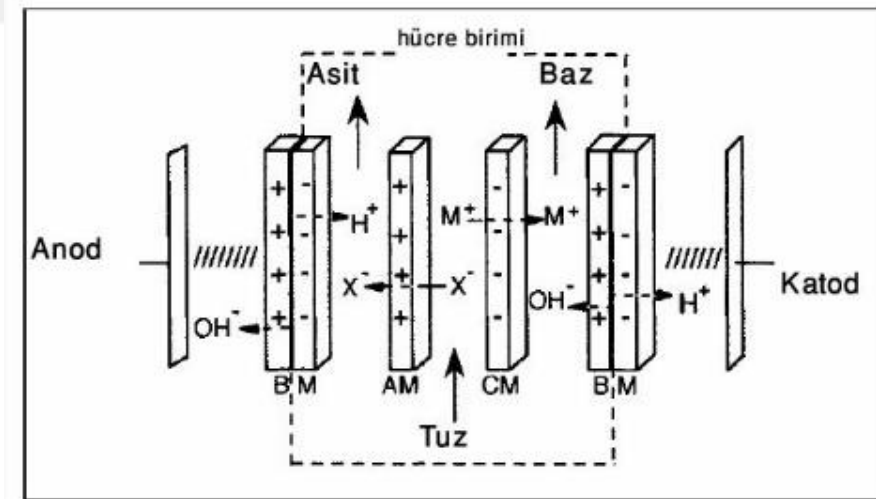
Şekil 2.22. Bipolar membranlarda elektrodializ su ayrışma prensibi.(Strathmann, 2001)

Yarı iletken N – P bağlantılarının keşfi ile, birçok yeni yarı iletken cihazın icat edilmesine neden olur, bu anyonik ve katyonik değişim katmanı bileşimi, mono ve iki değerli iyonların ayrılması gibi birçok yeniliği ortaya çıkarır. Biriktirme, kirlenmeyi önleme, su ayrışması vb. (Tongwen, 2001).

Bir BPM'nin bu alanlara dahil edilmesi, geleneksel işlemlerin özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir ve çevreye olası kirlenmeyi engelleyebilmektedir. (Strathmann,

2004). Elektrotlar arasında elektriksel bir potansiyel farkı ortaya çıkarsa, yüklü türler iki iyon değişim katmanı arasındaki fazdan çıkarılır. İki iyon değişim membranı arasındaki çözeltiden tüm tuz iyonları çıkarıldığında, elektrik yüklerinin daha fazla taşınması yaklaşık 1×10^{-7} mol/L konsantrasyonunda bulunan protonlar ve hidroksit iyonları ile gerçekleştirilebilir. Katyon ve anyon değiştirme membranları arasındaki interfazdan çıkan protonlar ve hidroksit iyonları, su ayrışma dengesi nedeniyle yenilenir. Pratik olarak kullanılan bir bipolar membranda, katyon ve anyon değiştirme katmanları birlikte lamine edilir, iki katman arasındaki mesafeyi olabildiğince küçük tutar ve interfaz içinde tüketilen su, dış çözeltilerden difüzyonla sağlanır (Strathmann, 2001).

Bipolar membranlar, Şekil 2.23'de gösterildiği gibi katyon ve anyon değiştirme membranlarıyla birleştirildiğinde, karşılık gelen tuzlardan asitler ve bazlar üretilebilir. Bu süreçte üç ayrı akış gereklidir: tuz, asit ve baz çözeltileri. Böylece, bir hücre birimi üç ayrı kompartmandan oluşur. Elektrodializde olduğu gibi, iki elektrot arasında 100 hücreye kadar istiflenebilir (Strathmann, 2001).

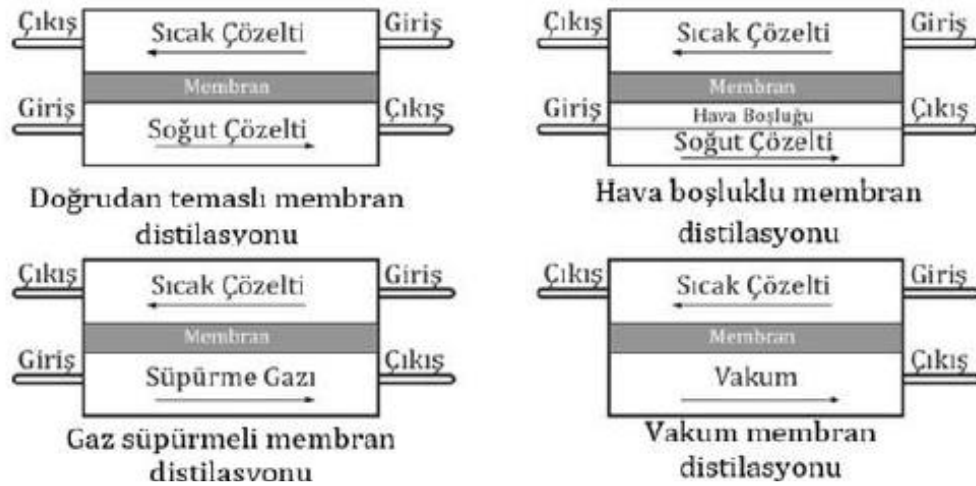


Şekil 2.23. Bipolar membranlarla ilgili tuzlardan asit ve bazların elektrodialitik üretim prensibi. (Strathmann, 2001).

2.8. Membran Distilasyon (MD)

Tatlı su kıtlığı, şu anki dönemde büyük bir zorluk olarak ortaya çıkmıştır. Artan nüfus, gelişmiş yaşam standartları, gelişen tarım sektörü ve sanayileşme, sorunu daha da kötüleştirmede önemli rol oynadı. Dünyada bir milyardan fazla insanın temiz suya erişimi olmadığı tahmin edilmektedir (Drioli, 2017). Öte yandan, geleneksel enerji kaynakları ve tatlı su rezervuarları hızla tükeniyor. Sonuç olarak, daha az enerji harcayan ve çevre dostu su arıtma teknikleri geliştirmek için güçlü bir ihtiyaç ortaya çıkmıştır. Genel tatlı su rezervleri hacmi mevcut talebi karşılamak için yeterli olabilir, ancak maalesef bu rezervuarların dağılımı dünyadaki nüfus dağılımına uymamaktadır. 1. nesil termal bazlı tuzdan arındırma tekniklerine alternatif olarak, membran işlemlerine dayanan 2. nesil tuzdan arındırma teknolojileri (esas olarak ters osmoz (RO)) son yirmi yıl boyunca popülerlik kazanmıştır. Bununla birlikte, tuzdan arındırma teknolojileri, üretilen tuzlu suyun bertarafı ve sürdürülebilir büyümeleri için enerji tüketiminin daha da azaltılması konusunu ele almak zorundadır. Bu sınırlamaları ele almak için başka birkaç teknik araştırılmaktadır. Bu teknikler esas olarak membran distilasyon (MD), ileri osmoz ve kapasitif deiyonizasyonu içerir ve bunlar 3. nesil tuzdan arındırma tesislerine dahil edilir. İncelenen ana teknikler arasında, MD, süreçle ilgili bazı benzersiz faydalar nedeniyle popülerlik kazanmıştır. Geleneksel olarak MD, mikro gözenekli bir hidrofobik membran boyunca oluşturulan bir termal gradyana dayanır ve çözeltileri doyma noktalarına önemli bir akı düşüşü olmadan konsantre etme potansiyeline sahiptir (Drioli, 2017). Aynı zamanda, işlem güneş enerjisi, jeotermal enerji ve düşük sıcaklıktaki endüstriyel akımlarla ilişkili ısı ile çalıştırılabilir. MD işleminde kullanılan membran, buhar geçişine yalnızca izin verir ve retentat tarafındaki tüm uçucu olmayan maddeleri korur; bu nedenle elde edilen ürün, teorik olarak katı veya uçucu olmayan kirleticilerden % 100 saftır (Drioli, 2017). Bu cazip faydalar nedeniyle, MD, şu anda mevcut su arıtma sistemi olan RO sürecinin doğal dezavantajlarını ortadan kaldırmak için 3. nesil tuzdan arındırma sistemi olarak ortaya çıkmıştır.

Çok çeşitli membran distilasyon düzenleri mevcuttur. Tüm bu düzenlemelerin şematik gösterimleri Şekil 2.24'te verilmiştir. Doğrudan temaslı membran distilasyonunda, sıcak besleme çözeltisi, membran yüzeyi ile doğrudan temas halindedir. Böyle, buharlaşma, membran yüzeyinde oluyor. Buhar, basınçtaki fark ile membrandan hareket eder ve membranin gözeneklerinden çıktıktan sonra, modülde soğuk bir akımla karşılaşır ve yoğunlaşır. Membranin hidrofobik yapısından dolayı su membrandan geçemez. Boşluklardan sadece buhar geçer. Hava boşluklu membran distilasyonu durumunda, sıcak besleme akımı hala membranla temas halindedir, ancak membrandan geçtikten sonra doğrudan soğuk akışla karşılaşmaz. Soğuk yüzey ile buhar akışı arasında bir hava boşluğu var. Bu uygulamada, besleme akışındaki ısı kaybı daha azdır. Membranin buhar basıncı farkı ile distilasyonunda, sıcak besleme akımı membran yüzeyine tekrar temas eder. Membranin içinden geçen buhar, etkisiz bir gaz tarafından yoğunlaştırıcıya alınır. Vakum membran distilasyon usulünde, membranin geçirgen tarafına vakum uygulanır (Aslan, 2016). Bu durumda, modülün dışında yoğunlaşma meydana gelir. (Alkudhiri et al., 2012).



Şekil 2.24. Membran distilasyon kalıpları (Alkudhiri et al.,2012)

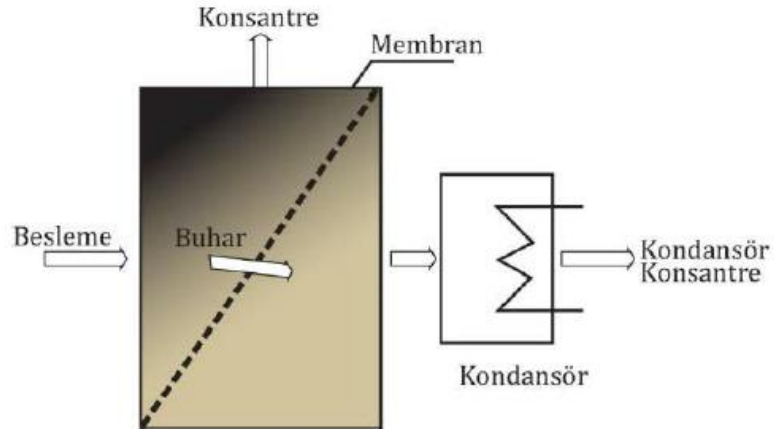
Genel olarak endüstriyel uygulamalarda bulunan MD sürecinin kullanımları çizelge 2.3'da özetlenmiştir (Aslan, 2016).

Çizelge 2.3. MD membranların endüstriyel uygulamaları

Endüstri	Kaynaklar	
Desalinasyon	Kullanılabilir su üretimi ve tuz üretimi	Kochmann, (2017)
Kimyasal proses endüstrisi	Proses suyu üretimi ve geri kazanımı	Macedonia ve Drioli, (2017)
	Atıksu arıtılması ve su geri kazanımı	Ashoor et al., (2016);
	Su/organik sıvı ayrımı ve organik sıvı karışımların ayrımı	
	Solvent kazanımı (Aseton, Butanol-Etanol gibi)ve gıda konsantresi	Ding et al.(2010)

2.9. Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon, bir sıvı karışımın, membranın bir tarafıyla doğrudan temas halinde olduğu ve süzüntü akışının, membranın diğer tarafından buhar halinde çıkarıldığı bir ayırma işlemidir. Burada, besleme bileşikleri, membran materyali ve süzüntü arasındaki karmaşık etkileşimler ayırma işlemini etkiler. PV işlemi ters osmoz ve gaz ayırma işlemi ile ortak özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, PV işleminde elde edilen ürün buhar fazındadır. Ek olarak, PV işleminin itici gücü, süzüntü akışının kimyasal potansiyelini azaltarak sağlanır (Fane et al, 2011).



Şekil 2.25. Pervaporasyonun temel çalışma prensibi (Fane et al., 2011)

Pervaporasyon uygulamaları: azeotropik karışımların, kapalı kaynama noktası bileşenlerinin karışımını, ısıya duyarlı ürünlerin, ayrılmasıdır. Pervaporasyon işlemi, karışık çözeltilerin ayrılması için geleneksel distilasyon işlemine göre daha verimli bir yaklaşım sunar; buradaki ayırma özelliği, sıvı-buhar dengesi ile belirlenir (Fane et al., 2011).

2.10. Literatür Özeti

Bu araştırmaya ilişkin literatür taraması sonucunda elde edilen araştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

Novalic (1996) çalışmasında, (zayıf) bir organik asidin ayrılması ve üretimi, özellikle üç bölmeli bir hücre düzenlemesinde sodyum sitratın sitrik asit ve NaOH'ye dönüşümü açıklayarak karakterize etmiştir. Model çözeltiler kullanarak ve akım yoğunluğunun 300 ile 1000 A/m^2 arasında değişen akım verimini, dönüşüm oranını ve spesifik enerji tüketimini belirlemişlerdir. Ayrıca, hem baz konsantrasyonunu (1N-3.5N) hem de asit içeriğini (% 20-60) değiştirerek, proses davranışı üzerinde ortaya çıkan etkileri incelemişlerdir. Bu deneylere ek olarak, ürün safsızlıkları ve su taşınımını ölçmüş ve kaydetmişlerdir. Diğer bir hedef, doyma noktasına yakın olan ulaşılabilir en yüksek asit konsantrasyonunu araştırmışlardır. Sunulan araştırmalara göre, EDB'nin çeşitli avantajlara sahip olan bir teknoloji olduğunu görmüştür. Çevresel sorunlardan kaçınmanın yanı sıra, işlem verimliliği de yüksek kalırken yüksek ürün konsantrasyonları elde etmiştir.

Alvarez (1997) bu çalışmada sodyum salisilattan, bipolar membranları (BPM) kullanarak elektrodializ (ED) ile salisilik asit üretimini gerçekleştirmişlerdir. İşlem yapılabilirliği, 40 cm^2 membran alanına sahip bir laboratuvar ED hücresini kullanarak test etmişlerdir. İki ticari bipolar membranın (Tokuyama Soda ve Stantech membranlar) performanslarını karşılaştırmışlardır. Salisilik asit ve kostik soda üretimi için mevcut verim her iki bipolar membran için olduğunu bulmuşlardır (% 80-90), ancak membranların elektriksel özellikleri ile ilgili enerji tüketiminde farklılıkları gözlemişlerdir.

Cherif (1997) Endüstriyel atık sularda bulunabilen NaNO'ten HNO₃ ve NaOH üretmek için bipolar membranlarla bir elektrodializ işlemi kullanmışlardır. Bu işlemin mevcut verimi anyon değişim membranı (AEM) boyunca proton sızıntısı, bipolar membranlar

(BPM) boyunca eş-iyon sızıntısı ve iyon değişim membranları boyunca su taşınımı ile sınırlanmıştır. Yığın serilerinde farklı anyon veya katyon değişim membranlarına (CEM) sahip üç veya iki bölmeli hücre kullanan üç hücre konfigürasyonu kullanmışlardır ve karşılaştırmışlardır. Üç bölmeli elektrodializ, nitrik asit ve sodyum nitrattan sodyum hidroksit üretimi için en iyi akım verimini sağlamıştır. Bu sistem endüstriyel üretim için, her hücre için bir çift elektrot gerektiren elektro-elektrodializden daha çekicidir, çünkü BPM elektrodializ birçok hücre için sadece bir çift elektrot gerektirmiştir. Bu işlemler, yüksek konsantrasyonda saf aside veya baza ihtiyaç yoksa, değerlidir çünkü düşük enerji gereksinimi ile çalışılamayabilir.

Mazrou (1997) bu çalışmada, Hamraya'dan saf NaCl ve Cezayir kaya tuzundan HCl ve NaOH üretmek için bipolar membranlı bir elektrodializ işlemi kullanmışlardır. Bu işlemin mevcut verimi, anyon değiştirme membranı boyunca proton sızıntısı ile sınırlandırılmıştır: HCl, NaOH, Na^+ ve Cl^- ile bipolar membranların difüzyonu iki düşük proton-sızıntı membranı, AAV ve ACM kullanmışlardır. Yüksek saflıkta NaOH ve HCl çözeltileri elde etmişlerdir. Bu çalışma, herhangi bir kirlilik olmadan eşzamanlı olarak HCl ve NaOH üretmenin mümkün olduğunu göstermiştir, bu işlemin temel kısıtlamaları, membranların yüksek konsantrasyonlarda düşük seçiciliğidir. AAV membranı, ACM membranından daha düşük bir akım verimi göstermiştir. Bu işlemin Hamraya Cezayir kaya tuzuna uygulanması, bu tip bir laboratuvar hücresi için, elde edilen ürünlerin kalitesinin yanı sıra % 60-65 akım verimi ile tatmin edici sonuçlar vermektedir. Ayrıca, bu işlem yüksek derecede aşındırıcı gaz halindeki klorin oluşumunu engellemiştir. Bu kesikli işlemde, HCl ve NaOH konsantrasyonları, yüksek asit veya baz konsantrasyonlarındaki membranların geçirgenliğindeki düşüş nedeniyle maksimum 1.5 M ile sınırlandırılmıştır.

Tongwen (2002) yaptığı çalışmada sodyum sitrattan, polifenilen oksit (PPO) 'dan hazırlanan bipolar membranları (BP) kullanarak elektrodializ (ED) ile, sitrik asit üretimi gerçekleştirmiştir. İşlem fizibilitesi, 20 cm^2 etkili alana sahip bir laboratuvar ED-hücresini kullanarak test etmişlerdir. BP katyon membranlarının (C)-BP konfigürasyonuna dayanarak, çeşitli sodyum sülfat konsantrasyonlarının ve sodyum sitrat konsantrasyonlarının performanslarını iyonik taşınma ve iyon değişimi açısından

karşılaştırmışlar ve tartışmışlardır. Bu çalışmada, optimum konsantrasyon aralığının, enerji tüketimi, akım verimi ve asit konsantrasyonu açısından sodyum sitrat için 0.5-1.0 M ve sodyum sülfat için 0.25-1.5 M olması önermişlerdir.

Jaime-Ferrer (2008) bu çalışmada bipolar membran elektrodializ kullanarak formik asit ve sodyum hidroksiti sodyum formattan yeniden üretmek için üç hücreli konfigürasyonu kullanmışlardır. Bu çalışma aşağıdaki sonuçları göstermektedir: moleküler formik asidin bipolar membrandan difüzyonu, sodyum hidroksit çözeltisindeki sodyum formatın varlığını kantitatif olarak açıklar. Asit akımı verimliliğinin kaybı, sadece moleküler asitin hem anyon değişimi hem de bipolar membranlardan difüzyonu nedeniyle. Sodyum hidroksit akım verimliliği, bipolar membrandan asit difüzyonu ve katyon değişim membranından OH^- sızıntısı ile belirlenir. Membranlardan asit difüzyonunun akışı, asit konsantrasyonuyla orantılıdır ve bipolar membran için sodyum hidroksit konsantrasyonuna ve anyon değiştirici membran için sodyum format konsantrasyonuna bağlıdır. Akı hızları sıcaklığa göre değişir.

Wang (2011) organik asitlerin üretimi sırasında, çevresel benignite ve teknolojik gelişmeler söz konusu olduğunda bipolar membranlarla (EDBM) elektrodializ yapılmasını seçmiştir. Hangisinin daha rekabetçi olduğunu belirlemek için bu araştırma, bir organik asit modeli olarak glukonik asidi seçmiştir ve çevre kirliliği ve bipolar membran fiyatları için iki faktör belirleyerek teorik bir proses maliyeti hesaplaması yapmıştır. Sonuçlar, şu anda iyon değişimi için toplam işlem maliyetinin $\$0.057 \text{ kg}^{-1}$ ve EDBM'den ($\$0.085\text{-}0.407 \text{ kg}^{-1}$) düşük olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, çevresel faktör ve membran faktörü her ikisi de dikkate alındığında (0.21 ila 0.76 arasında), glukonatın asitleştirilmesi için en iyi strateji EDBM ve iyon değişiminin birleştirilmesidir. Doğal olarak, EDBM çevresel maliyet artışının ve bipolar membran fiyatlarının bir rolü olarak daha fazla yetkinliğe sahip olacağı ön görülmüştür.

Wei (2012) bipolar membran elektrodializ (BMED) ile proses atığının rejenerasyonu sodyum hidroksit (NaOH) üretmek için deneysel çalışma

yapmışlardır. Elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve başlangıçtaki baz konsantrasyon gibi işlem parametrelerinin rejenerasyon üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlar, düşük enerji tüketiminin ve yüksek akım veriminin, elektrolit konsantrasyonunun 0,20–0,30 mol/L aralığında, başlangıçtaki asit ve baz konsantrasyonların 0,10-0,25 mol/L aralığında ve akım yoğunluğun 30–60 mA/cm² aralıklarla en iyi geri kazanımın elde edilebileceğini göstermişlerdir. İşlem maliyetinin, laboratuvar ölçeğinde 1 kg NaOH'in yeniden üretilmesi için 0.97 amerika doları gerektiğini hesaplamışlardır ve bunu ekonomik olarak rekabetçi olduğunu tahmin etmişlerdir.

Iizuka (2013) metal iyonu şelatı ile birleştirilmiş bipolar membran elektrodializine dayanarak, çözeltide metallerin ayrılması için yeni bir işlem türünü önermişlerdir. Bu yöntemde, atık lityum-iyon pillerin geri dönüşümünde olduğu gibi, karışık bir lityum ve kobalt çözeltisine uygulamışlardır. Besleme çözeltisinin elektrodializi, iki iyon değişim membranı ve bir bipolar membrandan oluşan bir ünite ile üç hücreli tip bir elektrodializ sistemi kullanarak yapmışlardır. Lityum, lityum geri kazanım hücresine ve kobalt, uygulanan bir elektrik alanı kullanılarak kobalt geri kazanım hücresine taşınmıştır. Geri kazanım hücresindeki her metal için seçicilik, yaklaşık% 99'dur. Başlangıç EDTA(etilendiamintetraasetik asit) konsantrasyonunun ve pH'ın etkilerini incelemişlerdir. İyon değişim membranlarında metal iyonlarının absorpsiyonu gözlemişlerdir.

Ghyselbrecht (2013) çalışmasında, esas olarak NaCl ve KCl'den oluşan endüstriyel bir tuzlu su, laboratuvar ölçeğinde konvansiyonel elektrodializi (ED) ve bipolar membran elektrodializ (EDBM) ile muamele etmişlerdir. Tuzlu su ayrıca çeşitli ölçeklendirme türlerine yol açabilecek önemli miktarda sülfat ve kalsiyum da içeriyordur. Hem ED hem de EDBM ile kısmi tuzdan arındırmasını (hedef klorürlerin% 50'sinin uzaklaştırılması) kolayca elde etmişlerdir. ED'i kullanarak, yaklaşık 2M klorid içeren bir konsantreyi elde etmişlerdir. Çökeltme oluşumunu, özellikle CaSO₄ çökeltmesini önlemek için gerekli olan monovalent seçici anyon ve katyon değişim membranları kullanarak önlemişlerdir. Nispeten iyi bir saflıkta asit ve yaklaşık 2M konsantrasyonlu baz elde etmişlerdir. İlk laboratuvar ölçeği çalışmasından, hem ED hem de EDBM'nin

salin suyunu tuzdan arıtmak için teknolojik olarak uygun olduğu sonucuna vardılar. İkinci aşamada, ED senaryosunun, ED pilot tesisinin uzun süreli bir deney sırasında istikrarlı bir şekilde işletildiğini gösteren pilot ölçekli bir çalışmada ölçeklendirmişlerdir.

Ghyselbrecht (2014) çalışmasında, bipolar membran elektrodializi (EDBM) kullanarak bazı organik maddeler ile kontamine olmuş yaklaşık 75 gL^{-1} NaCl içeren bir endüstriyel salin akışının tuzdan arındırılması laboratuvar ölçeğinde araştırmışlardır. İki farklı üreticinin bipolar membranlarını (PCA e PolymerChemie Altmeier GmbH ve FuMA-Tech GmbH) test etmişlerdir ve üretilen asit ve baz akımının elektriksel direnci, akım verimi ve saflığı açısından karşılaştırmışlardır. Her iki durumda da, neredeyse tamamen tuzdan arındırma (>% 99) elde etmişlerdir ve eşzamanlı olarak, nispeten iyi saflıkta 1.5 ve 2 M arasında bir konsantrasyonda HCl ve NaOH üretmişlerdir. Fumasep bipolar membranlar elektriksel direnç ve akım verimi için daha iyi sonuçlar vermiştir. Öte yandan, PCA bipolar membranlarla biraz daha yüksek akım yoğunlukları elde etmişlerdir. Aynı zamanda, salin akışında bulunan organik maddenin taşıma davranışı hakkında da bazı bilgileri elde etmişlerdir. Organik madde ve beraberindeki kloridler arasında bir taşıma yarışmasını olduğu görmüşlerdir. Laboratuvar ölçeğinde yapılan bu çalışmada, EDBM'nin salin atık su geri kazanımı ve yeniden kullanımı alanında umut verici ve çekici bir teknoloji olduğu sonucuna varmışlardır.

Bunani et al. (2017) bipolar membran elektrodializi (BMED) kullanarak lityum tetraboratın çözülmesiyle hazırlanan sulu çözeltiden aynı anda ayrılması ve lityum ve borun geri kazanılması, uygulanan potansiyel ve başlangıçtaki lityum ve boron konsantrasyonlarının yanı sıra çözeltide bulunan iyonların konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, lityum ve bor kütle transfer hızlarının, uygulanan voltajla maksimum sınır voltajına kadar arttığını ortaya koymuştur. Lityum ve borun membran içinden geçirgenliği uygulanan voltajdan ve ayrıca başlangıç lityum ve bor konsantrasyonlarından etkilenmiştir. Lityum ve borun ayırma verimi, BMED performansı >% 90 olan oldukça yüksekmiştir. Lityum ve borun mevcut verimi kademeli olarak uygulanan voltajdaki artışla azalırken, spesifik güç tüketimi uygulanan voltajdaki artışla artmıştır.

Bunani (2017) bu çalışmada BMED yöntemi ile lityum ve borun sulu çözeltiden ayrılmasını ve geri kazanımını incelemişlerdir. Lityum ve bor'u sırasıyla BMED ile LiOH ve H₃BO₃ olarak elde etmişlerdir. Uygulanan potansiyel, başlangıç örnek hacmi ve pH gibi proses koşullarının BMED performansı üzerindeki etkisini izlemişlerdir. BMED yönteminin performansı, uygulanan voltajdaki artışla arttı, ancak ilk numune hacmindeki artışla azalmıştır. İlk numune hacmi olarak optimum 15 V ve 0.5 L koşullarında, lityumun ayrılması ve geri kazanılması sırasıyla % 99.6 ve % 88.3 iken bor için ilgili değerler % 72.3 ve % 70.8 miştir. PH'daki bir artış, borun lityumdan daha fazla ayrılmasını ve geri kazanılmasına sebebiyet vermiştir. PH 12.25'te borun ayrılması ve geri kazanımı sırasıyla % 95.6 ve % 78.8 bulunmuştur. BMED yönteminin, optimum çalışma koşullarında aynı sulu çözeltiden lityum ve borun aynı anda ayrılması ve geri kazanılması için etkili olduğu bulmuşlardır.

Literatür araştırması, bipolar membran elektrodializ sisteminden yüksek saflıkta asit ve baz üretiminin ve bazı inorganik ve organik tuzların, sıcaklık, işlem performansı üzerinde başlangıçtaki tuz konsantrasyonunun, hidrodinamik ve elektriksel potansiyel farkının, çözelti içindeki mevcut iyonların etkisinin incelendiğini göstermiştir. Proses performansını veya prosesin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğini etkileyen en önemli faktörler teknik, ekonomik uygulanabilirlik, prosesin seçiciliği, geçirgenliği ve kimyasal stabilitesi, hidrodinamik ve elektriksel potansiyel farkıdır.

Yapılan bu çalışmada ise NaCl tuz çözeltisinin bipolar membranlı elektrodializinde ürün saflığı ve proses performansı üzerine başlangıç tuz konsantrasyonunun ve akım/potansiyel farkının etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneylerde kullanılan kimyasallar, HCl (hidroklorik asit), NaOH (sodyum hidroksit), fenoltalein (metil orange) indikatörü MERCK firmasından ve NaCl (sodyum klorür) Doğa ilaç firmasından alınmıştır. Bipolar membran elektrodializ hücresi, elektrodializde kullanılan membranlar ve spacerler PCCell firmasından alınmıştır. Kullanılan hücre ve spacer özellikleri çizelge 3.1-4.4'te verilmektedir.

3.1.2. Kullanılan membranlara ait özellikler

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

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

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

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

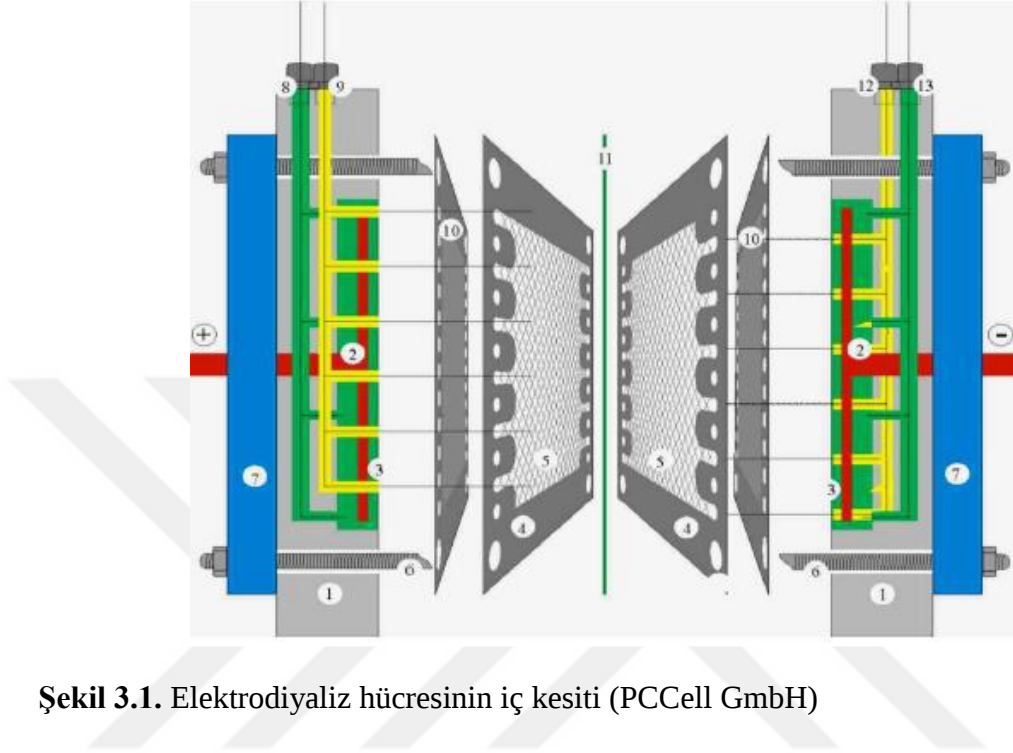
Çizelge 3.3. Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı(PCCell Gmbh)

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

Çizelge 3.4. Hücre yapımında kullanılan malzemeler (PCCell GmbH)

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

3.1.3. Elektrodiyaliz hücresi



Şekil 3.1. Elektrodiyaliz hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH)

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

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, elektrodiyaliz hücresi genellikle bir plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Elektrik akımının hücreye uygulandığı iki elektrot, bu elektrotların arasına iyon değiştirici membranlar yerleştirilmiştir.

Membran katmanlarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı ilerletmek için ayırıcılar ve bazı dağıtıcılar, membranı desteklemek ve besleme çözeltisinin akış dağılımını kontrol etmek için membran katmanları arasına yerleştirilir (Kraaijeveld *et al.*, 1995).

Elektrodiyaliz sürecinde iki farklı işlem türü vardır. Bu süreçler kesikli ve sürekli olmak üzere adlandırılmaktadır. Tüm membran işlemlerinde olduğu gibi, verimlilik, elektrodiyalizde uzun süreli kullanım sırasında iyon değişim membranlarının kirlenmesi

veya tıkanmasından etkilenebilir. Kirlenmiş membranların ve elektrotların kesikli sistemlerle değiştirilmesi daha kolay olduğu için çoğu laboratuvar uygulamalarında bu sistem kullanılması tercih edilmektedir (Parulekar, 1998).

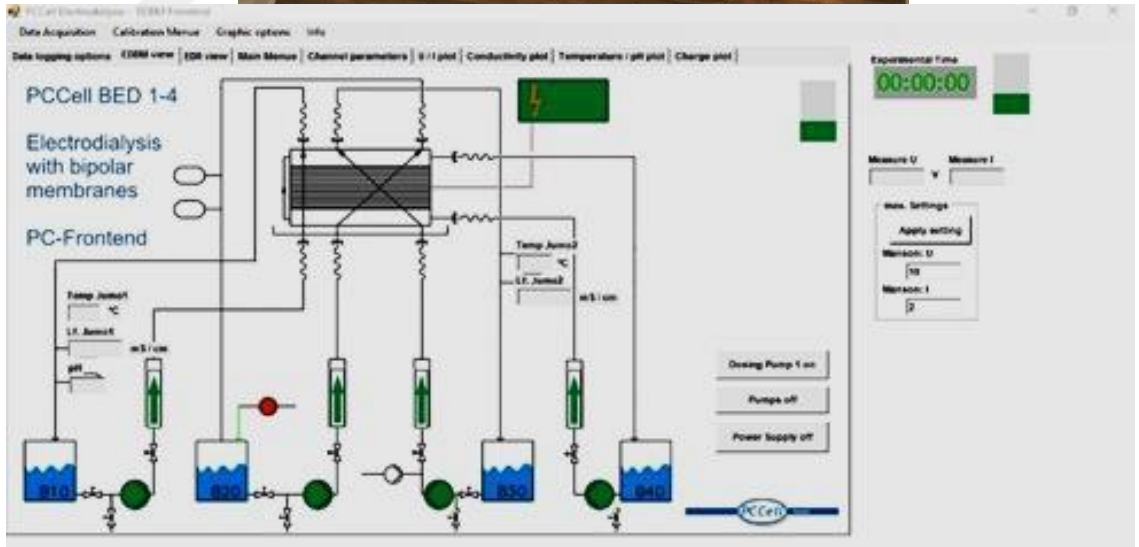
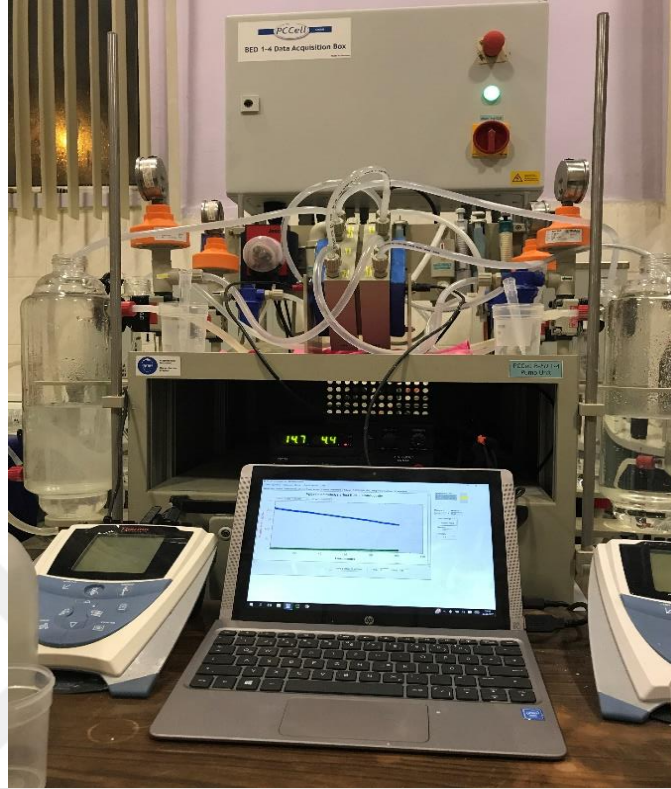
3.1.4. Deney seti

Bipolar membran elektrodializ sistemi, deney seti, pompalama seti ve kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı ve hücreden oluşmaktadır. Deney seti Şekil 3.2'de verilmiştir.

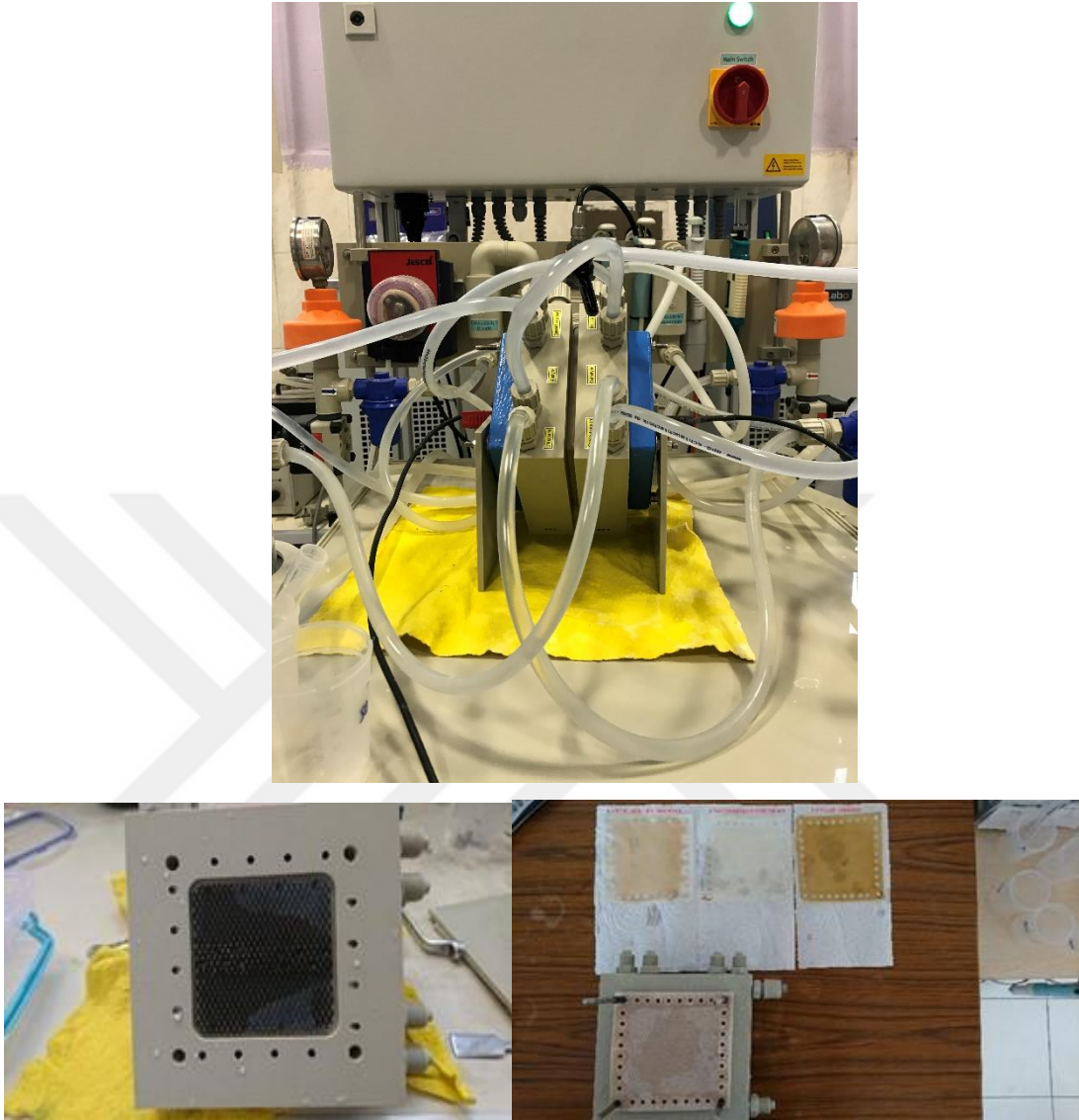
- ✓ Pompalama seti ve kontrol seti: 4 adet peristatik pompa, 4 adet ısıtma/soğutma ceketli tank, 4 adet kartuş filtreli akış ölçer, 4 adet basınç ölçer, 2 adet yüksek kapasiteli termostat, bilgisayar, verilerin depolandığı software ve kontrol ünitesi (iki iletkenlik ölçer, iki sıcaklık ölçer ve bir pH ölçer) den oluşmaktadır.
- ✓ Doğru akım güç kaynağı: doğru akım güç kaynağı ve software' in ekran görüntüsü Şekil 3.3 de verilmiştir.
- ✓ Hücre; katot, anot, anyon değiştirici (AC), katyon değiştirici (KC), bipolar membran (BPM) ve spacer lerdan oluşmaktadır. Hücre içerisinde 5 AC, 5 KC ve 6 BPM ve 17 spacer kullanılarak 17 kompartman oluşturulmaktadır. Bunlardan 5 tanesi tuz (besleme), 5 tanesi asit, 5 tanesi baz ve 2 tanesi elektrolit içindir. Hücre ve bileşenleri Şekil 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3.2. Deney seti



Şekil 3.3. Doğru akım güç kaynağı ve software ekran görüntüsü



Şekil 3.4. Hücre ve bileşenleri

3.1.5. Analiz için kullanılan cihazlar

Analiz için iki farklı iyon kromatografi kullanılmıştır. Sodyum analizleri Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Şekil 3.5’de verilen iyon kromatografisi (Thermo Dionex ICS 1100), sülfat ve klor analizleri ise Çevre mühendisliği bölümünde bulunan Şekil 3.6’de verilen iyon kromatografisi (Thermo Dionex ICS 3000) ile yapılmıştır.



Şekil 3.5. Thermo Dionex ICS 1100 Katyon kromotagrafisi



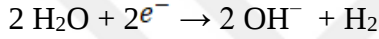
Şekil 3.6. Thermo Dionex ICS 3000 anyon kromotagrafisi

3.2. Yöntem

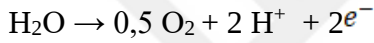
3.2.1. Elektrokimyasal yöntem

Çalışmada elektrokimyasal yöntemi kullanılmaktadır. Bipolar membranlı bir elektrodializ hücresine (Şekil 3.7) uygulanan elektriksel alan ile meydana gelen olaylar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

➤ Elektrotlarda, aşağıdaki katodik ve anodik reaksiyonlar gerçekleşir:

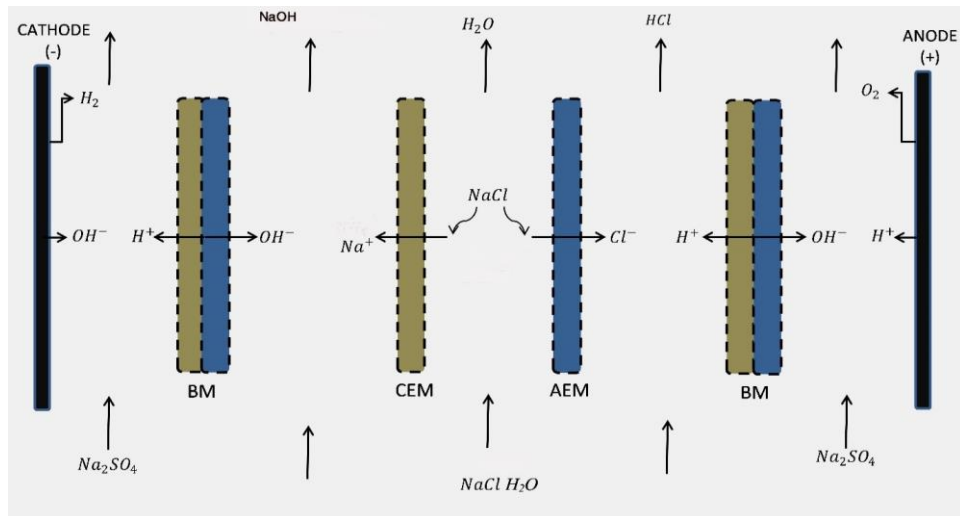


Katodik reaksiyon (3.1)



Anodik reaksiyon (3.2)

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



Şekil 3.7. Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi.

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



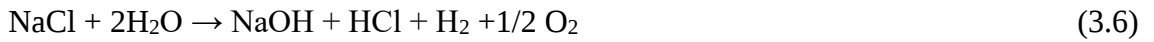
- Besleme kompartımanlarında sodyum iyonları katyon değiştirici membrandan taşınarak BPM'nın anyon değiştirici tarafından gelen OH^- iyonları ile birleşerek baz oluştururlar.



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



- Toplam hücre reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



Böylece katma değeri yüksek asit ve baz üretilmiş olacaktır ve membranı terk eden su sisteme doğrudan geri beslenebilecek kalitede olacaktır. Asit ve bazlar ayrı kompartımanlarda oluşur. Asit kompartmanında HCl elde edilirken baz kompartmanında NaOH ve tuz kompartmanında ise büyük ölçüde iyonlarından arındırılmış seyreltik tuz çözeltisi elde edilir.

3.2.2. Elektrodializ deneyleri

Deneyler bipolar membranlı üç bölmeli elektrodializ hücresinde kesikli akış modunda yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Hücre içerisindeki elektrotlar titanyum kaplamadır. Çalışmada her biri 64 cm^2 yüzey alana sahip, $11 \times 11 \text{ cm}$ boyutlarında 5 adet anyon

değişim, 5 adet katyon değişim ve 6 adet bipolar olmak üzere toplam 16 adet membran kullanılmıştır. Asit, baz, tuz ve elektrot tankı olmak üzere dört adet çözelti tankı ve bunların her birini hücreye beslemek için dört adet pompa, dört adet basınç ölçer ve dört adet akış ölçer kullanılmıştır. Sisteme gerekli enerjiyi sağlayabilmek için doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Sistem de ölçüm alınmasına başlanmadan önce:

- ✓ Termostat istenilen sıcaklığa ayarlanır ve çözeltiler tanklara yüklenerek çözeltilerin istenen sıcaklığa ulaşması için beklenir.
- ✓ Tüm hazırlıklardan emin olduktan sonra membran sistemi ve sisteme bağlı software program açılır.
- ✓ Programın ölçüm alırken çizeceği grafiklere ait süre skalası için birim değer (saniye-dakika-saat) ve çalışma datalarını kayıt altına alacağı klasör belirlenir.
- ✓ Tanklara giren ve çıkan boru hatları hücreye bağlanmadan önce tankların içinde sirküle ettirilerek akış hatlarındaki havalarının alınması sağlanır.
- ✓ Akış hatlarındaki hava alındıktan sonra, çalışılacak akış debileri ayarlanarak pompalar kapatılır.
- ✓ Ardından sistem pompaları çalıştırılarak dc güç kaynağının anot ve katot uçları hücreye bağlanır ve istenen akım-voltaj değerleri programdan ayarlanır.
- ✓ Son olarak sistemin ölçüm almaya başlaması ve buna bağlı verilerin ve grafiklerin takibini sağlamak için programın ölçüm alma butonu aktifleştirilir.

Deneylerde değişken olarak; başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım/potansiyel farkı değerlerinde çalışılmıştır. Deneylere, her bir deney için 1'er litre NaCl tuz çözeltisi, elektrolit çözeltisi, HCl ve NaOH çözeltisi ile başlanmıştır.

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

HCl ve NaOH analizleri titrasyon ile aşağıdaki gibi yapılmıştır

Deneylerde titrasyon için 0.1 M NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Öncelikle 0.1 M olarak hazırladığıımız NaOH ve HCl çözeltilerinin gerçek konsantrasyonunu belirlemek için primer standart olarak Na₂CO₃ kullanıldı. 0.1 M 100 ml primer standart Na₂CO₃ hazırlarken 2g %99'lük Na₂CO₃ tartıldı ve petri kabında 2 saat 100 °C'de kurutuldu. Daha sonra 2g içinden 1.069g alarak 100ml'e tamamlandı. Elde edilen 0.1 M 100 ml Na₂CO₃ ile 0.1 M olarak hazırlanan HCl'in gerçek molaritesi hesaplandı. Gerçek molaritesi hesaplanan HCl sekonder standart olarak 0.1 NaOH'in gerçek molaritesini ayarlamak için kullanıldı. Artık gerçek molaritesi bilinen NaOH ve HCl ile asit ve baz konsantrasyonu deneyler boyunca takip edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada NaCl tuz çözeltisi anyon değişim, katyon değişim ve özel bir membran türü olan bipolar membranların kullanıldığı üç bölmeli bir elektrodializ hücresinde elektrodializ ile, sodyum hidroksit ve hidroklorik asit üretimine ve bu ürünler içerisindeki safsızlıklar üzerine farklı başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım/potansiyel etkisi incelenmiştir.

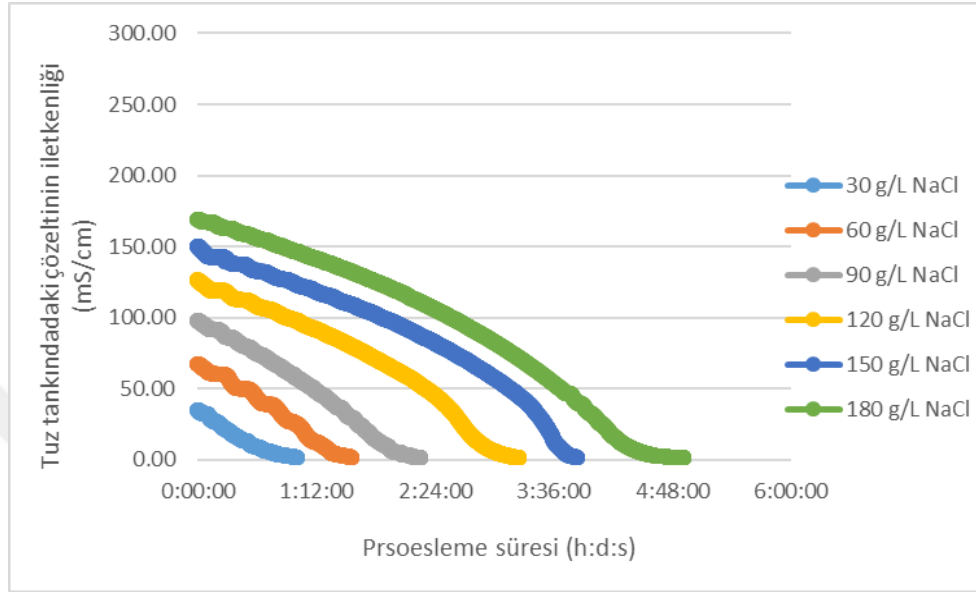
4.1. Başlangıç Tuz Konsantrasyonunun Asit ve Baz Oluşumu Üzerine Etkisi

Başlangıç tuz konsantrasyonunun asit ve baz oluşumu üzerine etkisini incelemek için Çizelge 4.1'deki gibi farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Deneyler besleme çözeltisinin iletkenliği 1 mS/cm değerine düştüğünde sonlandırılmıştır. Deneylerde, üretilen asit ve baz miktarı, ürün temelli tuz dönüşümü, akım verimi ve ürün saflığı performans parametreleri olarak incelenmiştir.

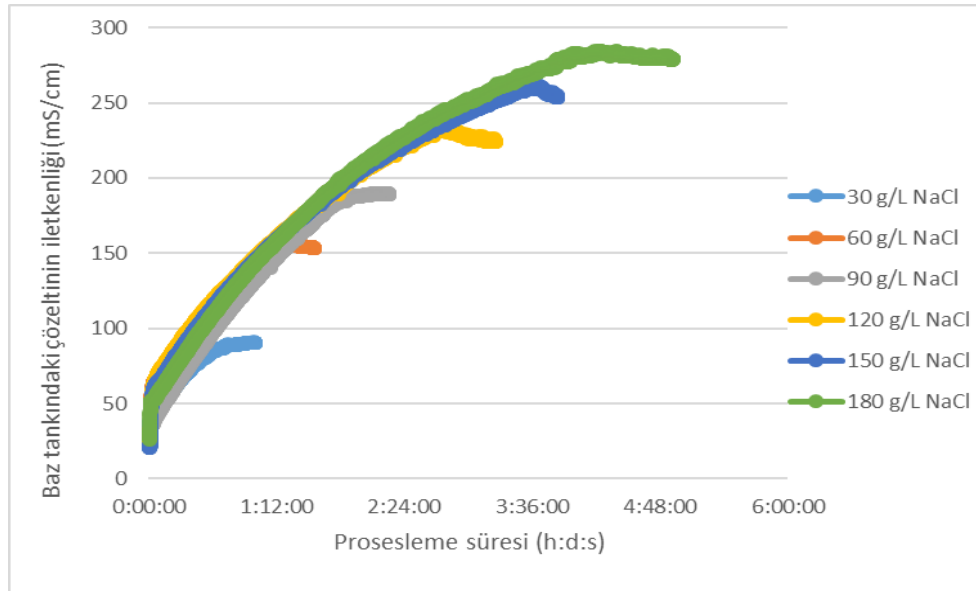
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarda yapılan deneyler.

	30 g	60 g	90 g	120 g	150 g	180 g
Asit (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Baz (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tuz (g/L)	30	60	90	120	150	180
Elektrolit (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Akış hızı (l/h)	10	10	10	10	10	10
Sıcaklık (°C)	25	25	25	25	25	25
Voltaj(V)	15	15	15	15	15	15
Akım(A)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

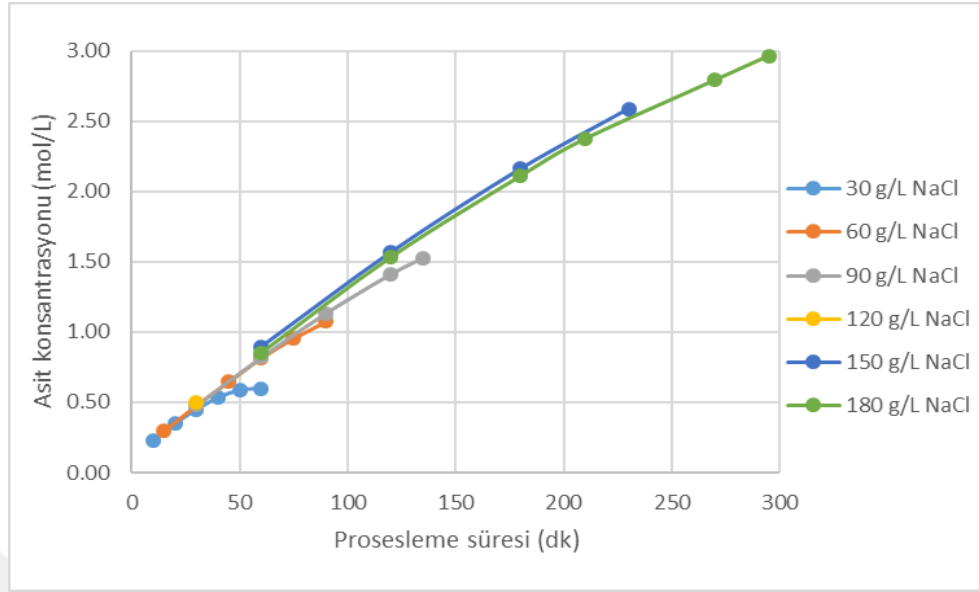
Deneyleerde elde edilen verilerden besleme tuz ve baz iletkenliği, oluşan asit ve baz konsantrasyonlarının zamanla değişimleri şekil 4.1 - 4.4’da verilmiştir.



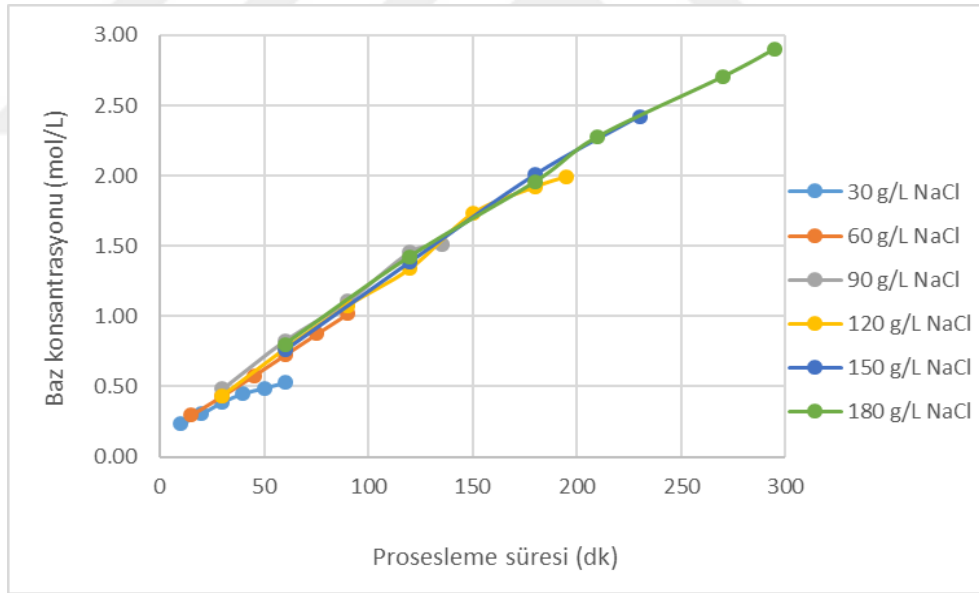
Şekil 4.1. Tuz iletkenliğinin zamanla değişimi



Şekil 4.2. Baz iletkenliğinin zamanla değişimi



Şekil 4.3. Asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.4. Baz konsantrasyonunun zamanla değişimi

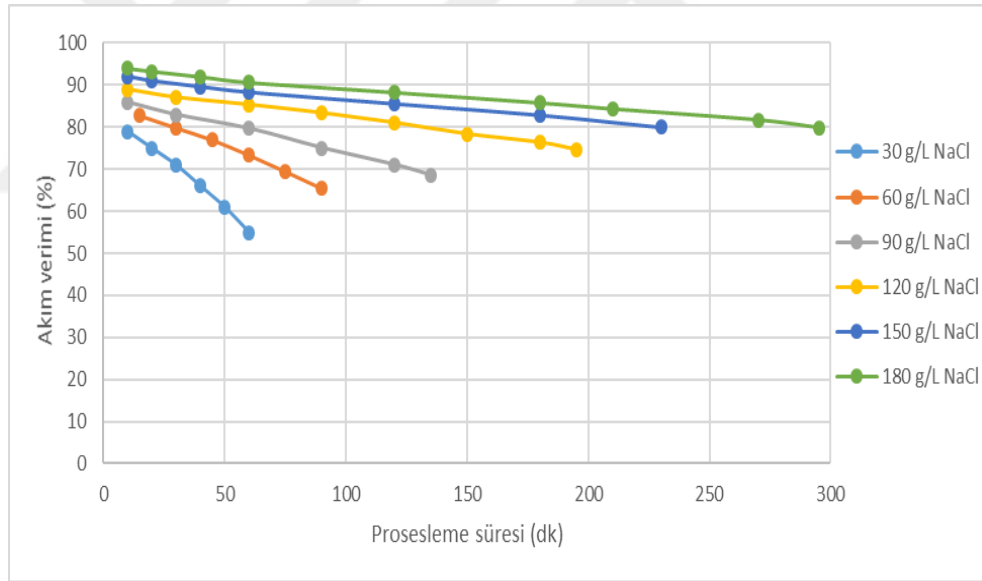
Besleme tankındaki tuz konsantrasyonunun altı farklı konsantrasyon için grafik edildiği Şekil 4.1 incelendiğinde konsantrasyon arttıkça proses süresinin arttığı görülmektedir.

Şekil 4.3-4.4'te gösterildiği gibi, asit ve baz konsantrasyonu zamana göre lineer olarak değişir. Ayrıca tüm deneylerde oluşan asit konsantrasyonunun baz konsantrasyonundan

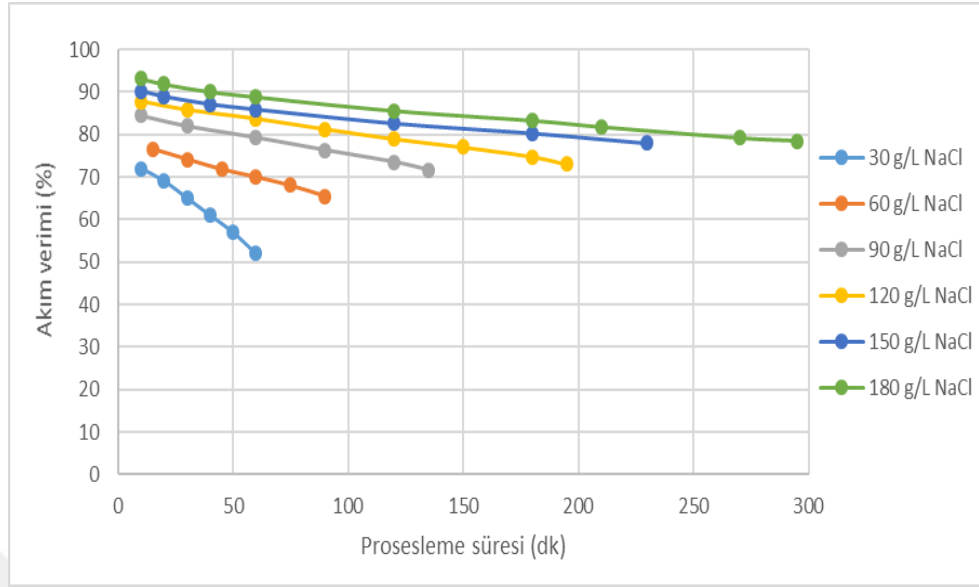
yüksek olduğu görülmektedir. Bu etki, katyonik membranların daha yüksek değişim kapasitesine ve bu membranların içinden daha düşük eş iyon taşınmasına bağlı olabilmektedir (Ibáñez, 2013). Şekil 4.3 ve 4.4’de görüldüğü gibi başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça elde edilen asit ve baz konsantrasyonu yükselmektedir. En düşük 30 g/L başlangıç tuz konsantrasyonunda 0,60 M asit ve 0,53 M baz üretilirken 180 g/L tuz konsantrasyonunda 2,96 M asit ve 2,90 M baz üretilmiştir.

4.1.1. Başlangıç tuz konsantrasyonunun akım verimliliği üzerine etkisi

Başlangıç tuz konsantrasyonu akım verimliliği üzerine etkisini incelemek için deneylerde elde edilen verilerden akım veriminin zamanla değişimleri Şekil 4.5 - 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı tuz konsantrasyon deneylerinde asit tankındaki akım veriminin zamanla değişimi



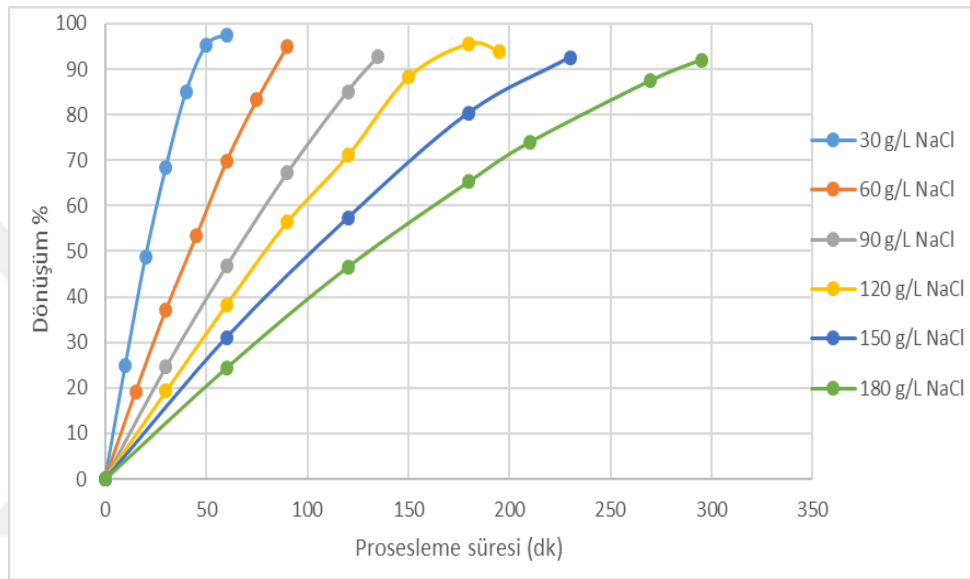
Şekil 4.6. Farklı tuz konsantrasyon deneylerinde baz tankındaki akım veriminin zamanla değişimi

Şekil 4.5-4.6'da gösterildiği gibi, akım verimi, tipik trendlere olduğu gibi zamanla azalmıştır. Hidroklorik asit oluşumu büyük ölçüde BP hücresindeki iyonik taşınımına bağlıdır. Deneylerde zamanla üretilen asit ve baz konsantrasyonların arttığı görüldü, aynı zamanda asit ve baz tankındaki Na^+ miktarı eş iyon difüzyonla taşınmasından dolayı artmaktadır. Asit tankında sodyum iyonları asitle buluşmakta ve asitin ayrışma derecesini arttırmaktadır. Ayrışmış H^+ , bir katyon değişim membranından eş tuz kompartımanına geçer ve BP'nin anyonik tarafından üretilen hidroksit iyonlarıyla nötrleşirler.

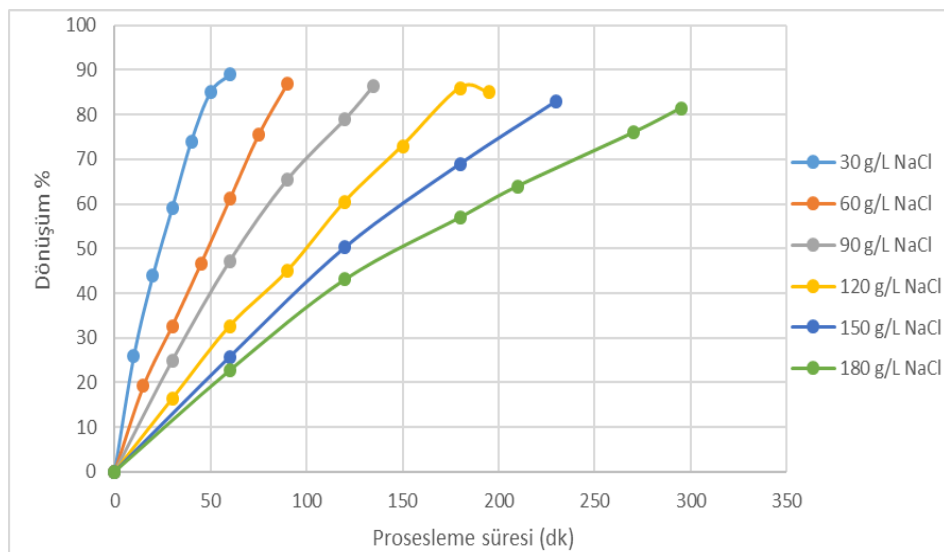
Belirli bir zamanda, başlangıç tuz konsantrasyonu artınca, akım verimi, arttığı görüldü. Başlangıç tuz konsantrasyon artışı ile tuz tankındaki iyonların miktarı artmaktadır. Bundan dolayı akım veriminin arttığı görülmektedir. Her deneyde tuz tankındaki iyonlar tükendiği için akım verimliliği de azalmaktadır. Örneğin: En düşük deney ile en yüksek konsantrasyonlu deney arasında yaklaşık %25'lik bir verim artışı olduğu görülmektedir. Deneylerde 30g/L NaCl kullanıldığında akım verimliliği asit tankında %55 - baz tankında %52 ve 180g/L NaCl kullanıldığında asit tankında %80 - baz tankında %79 olduğu görülmektedir.

4.1.2. Başlangıç tuz konsantrasyonunun ürün temelli tuz dönüşüm yüzdeleri üzerine etkisi

Deneylerde elde edilen verilerden beslemedeki tuzun ürünlere (asit ve baza) dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimleri Şekil 4.7 - 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı tuz konsantrasyonunda ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 4.8. Farklı tuz konsantrasyonunda ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Şekil 4.7 ve 8’de farklı başlangıç tuz konsantrasyon yapılan deneylerde ürün temelli tuz dönüşüm yüzdeleri gösterilmektedir. Bu şekillere göre, deney sürelerinde göz önüne alındığında deneylerde başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça ürün dönüşümün azaldığı söylenebilir ve asit ve baz dönüşümünün sırası ile konsantrasyon 30 g/L’de daha iyi olduğu görülmektedir. Artan tuz konsantrasyonu, membranlardan difüzyonla eş iyonların taşınımının artmasına neden olur ve ürün temelli tuz dönüşümün azaldığına sebep olur. Başlangıç tuz konsantrasyonu deneylerinde 30g/L NaCl kullanıldığında %98 asit - %92 baz ve 180g/L NaCl kullanıldığında %92 asit - %89 baz üretildiği görülmektedir.

4.1.3. Başlangıç tuz konsantrasyonunun üretilen asit ve baz safsızlığı üzerine etkisi

Başlangıç tuz farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerden elde edilen tuz, asit ve baz çözeltilerinin içerikleri çizelge 4.2’de verilmiştir. Kompartmanlardaki safsızlıklar; Asit tankı için sodyum ve sülfat, baz tankı için klor ve sülfat ve tuz tankı için sodyum, klor ve sülfattır.

Çizelge 4.2. Başlangıç tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri

Deneyler	Asit			Baz			Tuz		
	HCl (M)	Na (ppm)	SO ₄ (ppm)	NaOH (M)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)
30 g NaCl/L	0.6	152.9	438.7	0.53	668.2	2272.7	208.5	75.3	22.3
60 g NaCl/L	1.07	277.2	556.2	1.02	840.5	3331.4	301.1	139.7	23
90 g NaCl/L	1.53	340.1	643.8	1.51	909.1	3603.2	309.7	189.2	23.5
120 g NaCl/L	2.03	558.3	773.4	2	1502.2	3915.9	321.4	352.6	24.1
150 g NaCl/L	2.59	743.1	895.2	2.42	2160.5	4008.6	423.4	672.3	24.6
180 g NaCl/L	2.96	941.6	986.5	2.9	2653.7	4114.2	719.7	958.7	25.2

Başlangıç tuz konsantrasyonunun ürün saflığı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu çizelge 4.2’den söylenebilir. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça prosesleme süresi artmaktadır. Prosesleme süresinin artması komşu kompartımanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımının artmasına neden olacaktır. Bu nedenle başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça asit, baz ve tuz çözeltisi içerisindeki safsızlık miktarının arttığı görülmektedir. Asit ve baz kompartımanlar tuz kompartmanına göre elektrolit kompartmanına daha yakın olduğu için asit ve baz tankındaki sülfat iyonların miktarı, tuz tankındaki sülfat iyonların miktarından daha fazladır.

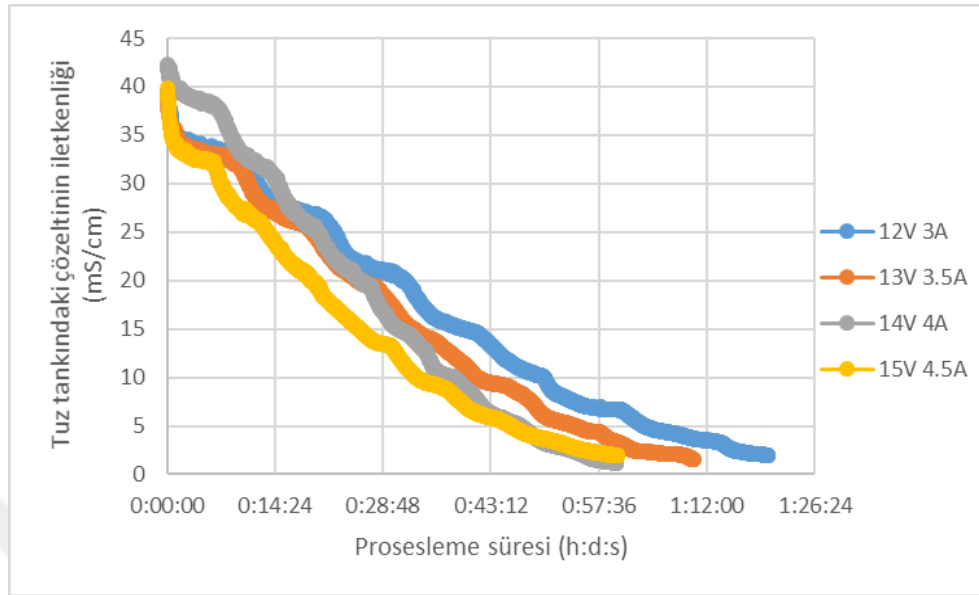
4.2. Akım ve Potansiyel Farkının Proses Performansı Üzerine Etkisi

Başlangıç tuz konsantrasyonunun asit ve baz oluşumu üzerine etkisini incelemek için Çizelge 4.3’teki gibi farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Deneyler besleme çözeltisinin iletkenliği 1 mS/cm değerine düştüğünde sonlandırılmıştır. Deneylerde, üretilen asit ve baz miktarı, ürün temelli tuz dönüşümü, akım verimi ve ürün saflığı performans parametreleri olarak incelenmiştir.

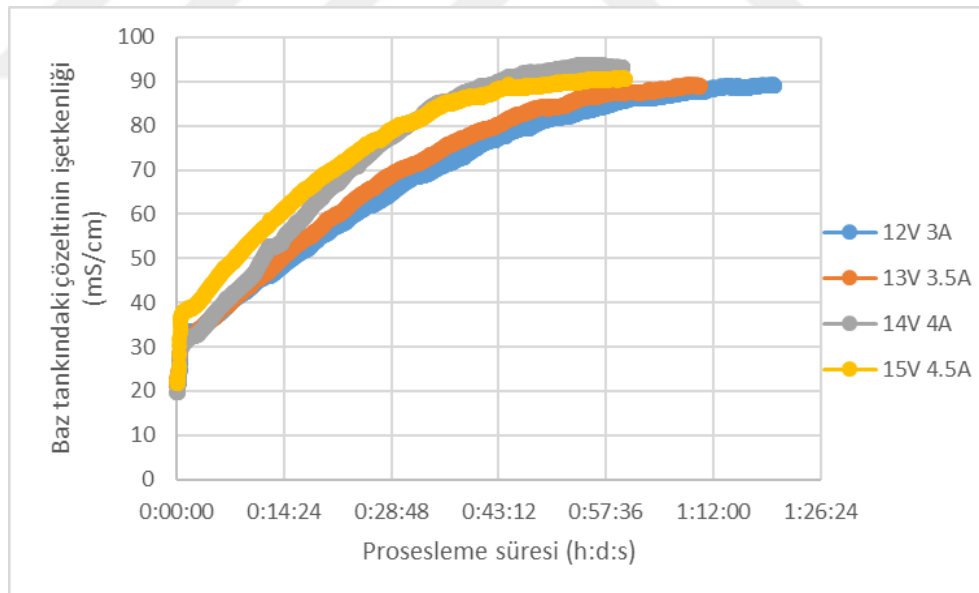
Çizelge 4.3. Farklı akım /potansiyel yapılan deneyeler.

	12V , 3A	13V , 3.5A	14V , 4.5A	15V , 4.5A
Asit (M)	0,1	0,1	0,1	0,1
Baz (M)	0,1	0,1	0,1	0,1
Tuz (g/L)	30	30	30	30
Elektrolit (M)	0,1	0,1	0,1	0,1
Akış hızı (l/h)	10	10	10	10
Sıcaklık (°C)	25	25	25	25
Voltja (V)	12	13	14	15
Akım (A)	3	3.5	4	4.5

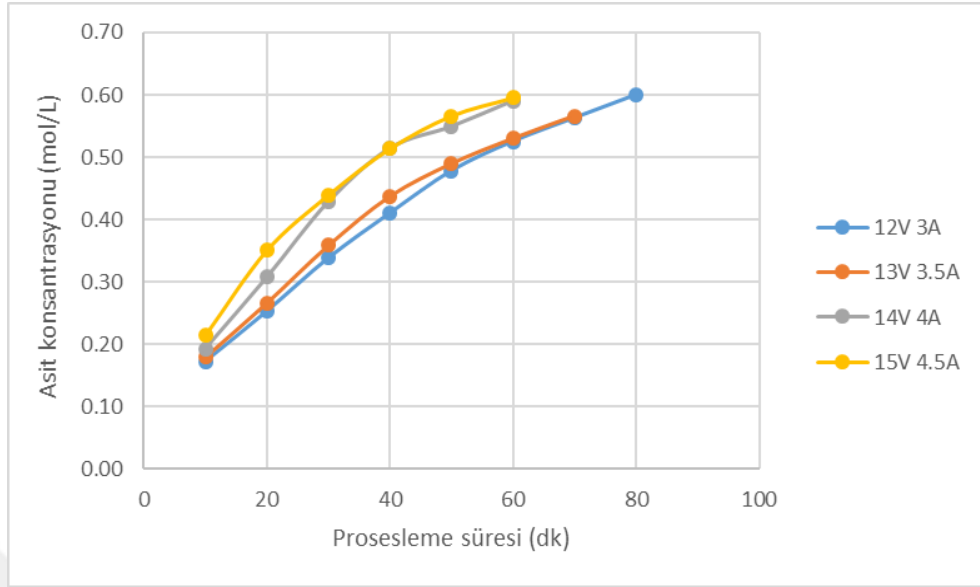
Deneylerde elde edilen verilerden besleme çözeltisi iletkenliği, oluşan asit ve baz konsantrasyonlarının zamanla değişimleri Şekil 4.9 - 4.12’de verilmiştir.



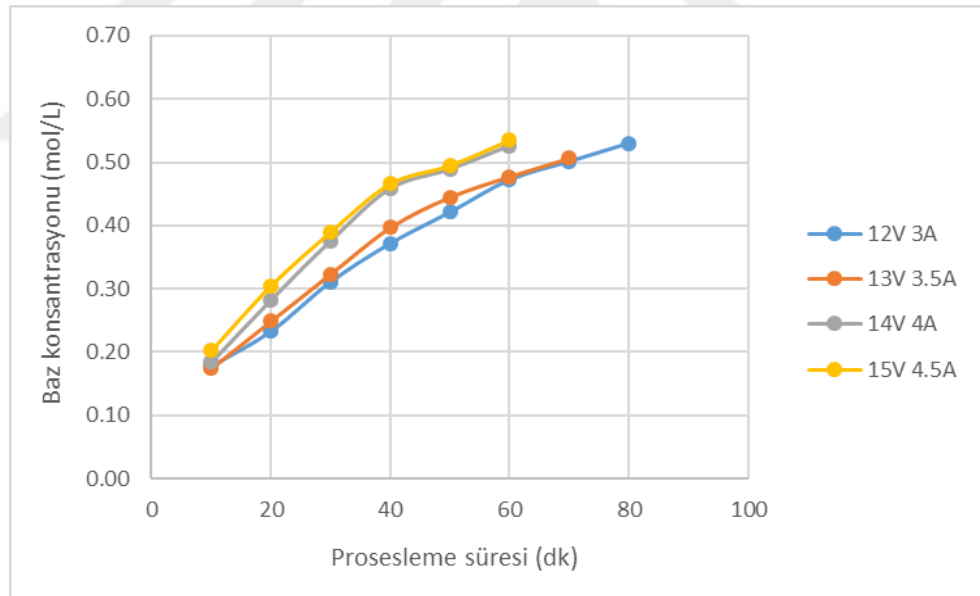
Şekil 4.9. Tuz iletkenliğinin zamanla değişimi



Şekil 4.10. Baz iletkenliğinin zamanla değişimi



Şekil 4.11. Asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



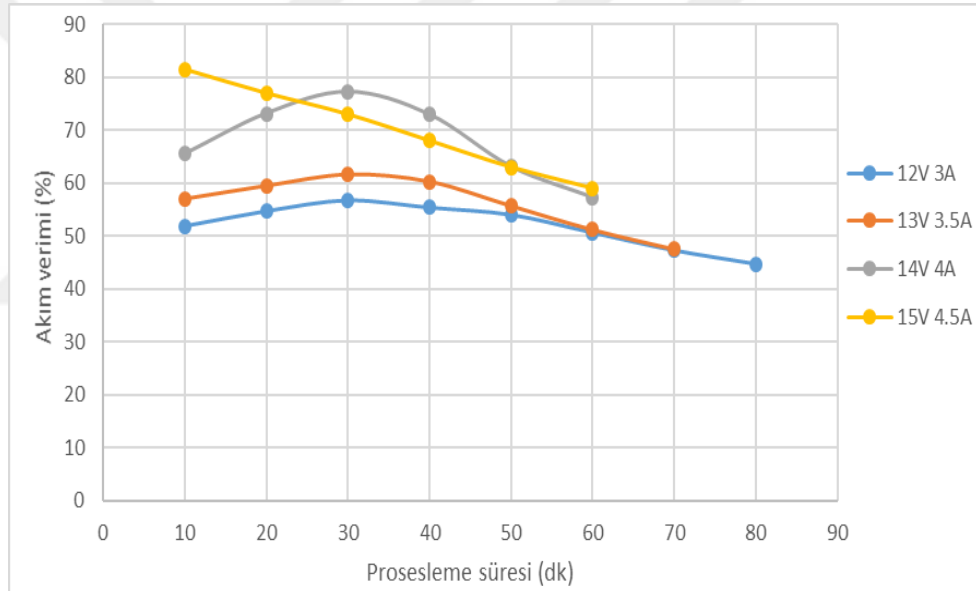
Şekil 4.12. Baz konsantrasyonunun zamanla değişimi

Daha yüksek voltaj uygulandığında Şekil 4.11 ve 4.12'de görüldüğü gibi proses süresinin sırası daha kısa sürdüğü görülmektedir. Akım şiddetinin artması ile akım yoğunluğu artmakta bu durum migrasyon ile iyon göçünün artmasına neden olur. Şekil 4.11 ve 4.12'de görüldüğü gibi daha yüksek akım ve voltaj uygulandığında daha yüksek asit ve baz konsantrasyonu elde edilmektedir. Şekil 4.11-4.12'den 4.5 A-15 V'te 60

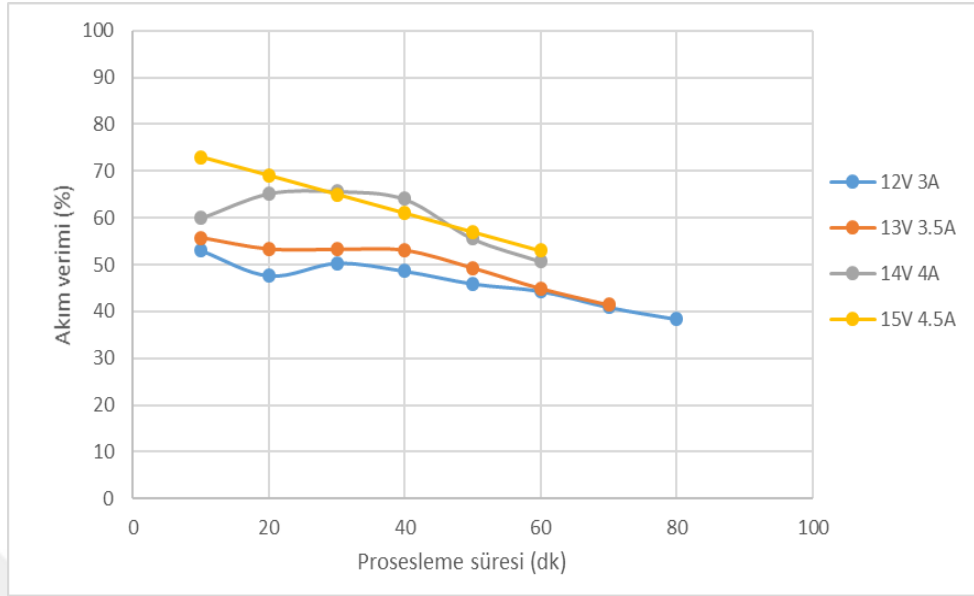
dakikada 0.60 M asit ve 0.53 M baz üretilirken 3 A-12 V'te 80 dakikada 0.60 M asit ve 0.54 M baz üretilmiştir. Akım şiddetinin 3 den 4.5 ye çıkarılmasıyla prosesin 20 dakika hızlandığı belirlenmiştir. Ayrıca, tüm deneylerde oluşan asit konsantrasyonunun baz konsantrasyonundan yüksek olduğu görülmektedir.

4.2.1. Akım /potansiyel farkının akım verimliliği üzerine etkisi

Akım/potansiyel farkı akı üzerine etkisini incelemek için deneylerde elde edilen verilerden akım veriminin zamanla değişimleri Şekil 4.13 - 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Akım/potansiyel farkı deneylerinde asit tankındaki akım verimi zamanla değişimi

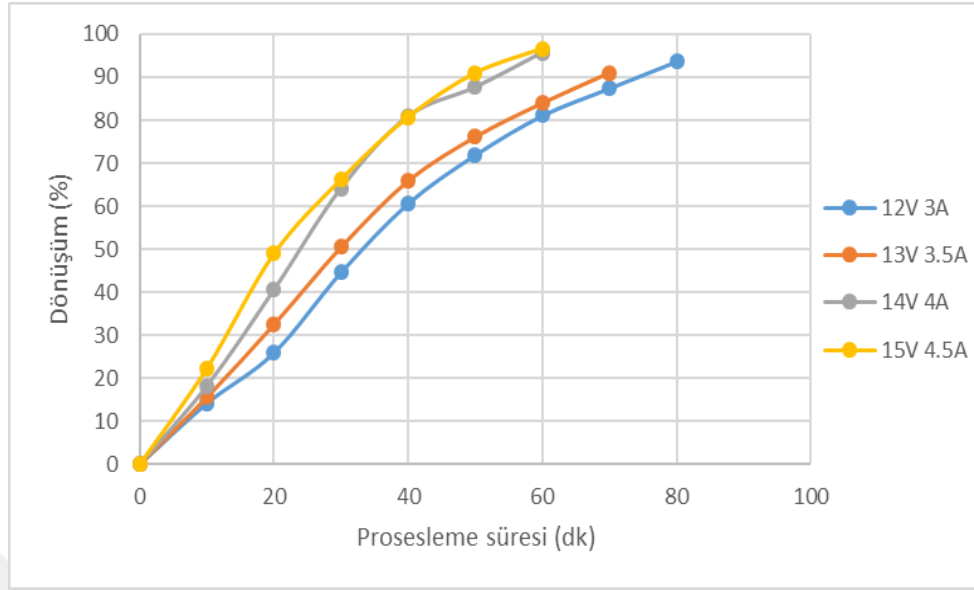


Şekil 4.14. Akım/potansiyel farkı deneylerinde baz tankındaki akım verimi zamanla değişimi

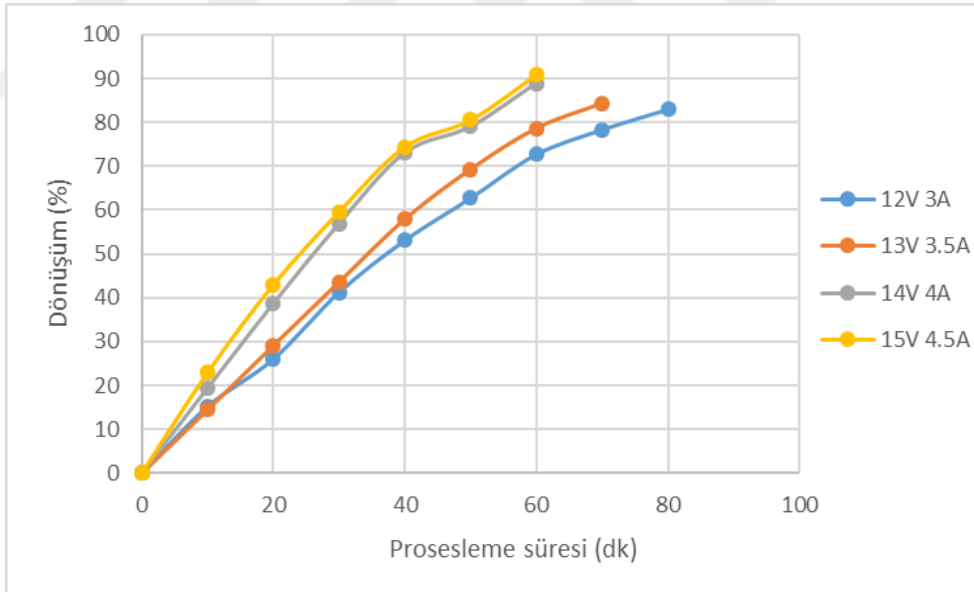
Şekil 4.11-4.12'de gösterildiği gibi, akım verimi, tipik trendlere uyan zamanla azalır. Belirli bir zamanda, akım verimi, akım/potansiyel farkı arttınca, arttığı görüldü. Akım/potansiyel farkı artışı ile akı artmaktadır. Bu nedenle akım verimliliği artmaktadır. En düşük akım/potansiyel farkı deney ile en yüksek akım/potansiyel farkı deney arasında yaklaşık %15'lik bir verim artışı olduğu görülmektedir. Deneylerde 12V-3A uygulandığında asit tankında %45 - baz tankında %38 ve 15V-4.5A uygulandığında %54 asit- %53 baz olduğu görülmektedir.

4.2.2. Akım/potansiyel farkının ürün temelli tuz dönüşüm yüzdeleri üzerine etkisi

Deneylerde elde edilen verilerden beslemedeki tuzun ürünlere (asit ve baza) dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimleri Şekil 4.15 - 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. Akım/potansiyel farkı deneylerinde ürün temelli (asit oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 4.16. Akım/potansiyel farkı deneylerinde ürün temelli (baz oluşumu) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Şekil 4.15 ve 16’da farklı akım/potansiyel farkı yapılan deneylerde ürün temelli tuz dönüşüm yüzdeleri sırası ile voltaj 4’te daha iyi olduğu görülmektedir. Akım/potansiyel farkı arttıkça tuzun asit ve baza dönüşüm yüzdesinin arttığını görülmüştür.

Akım/potansiyel farkı artışı ile prosesleme süresi azalmaktadır. Bu nedenle komşu kompartımanlar arası ortak iyon taşınımının azalmaktadır. Bundan dolayı, akım/potansiyel farkı artışı dönüşümün artmasına neden olur. Akım 12V-3A uygulandığında 60 dakikada %83.09 asit - %72.72 baz ve 15V - 4.5A uygulandığında 60 dakikada %96.68 asit- %84.96 baz üretildiği görülmektedir.

4.2.3. Akım/potansiyel farkının üretilen asit ve baz safsızlığı üzerine etkisi

Farklı akım/potansiyel farkı altında yapılan deneylerden elde edilen tuz, asit ve baz çözeltilerinin içerikleri çizelge 4.4'ten verilmiştir. Kompartmanlardaki safsızlıklar; Asit tankı için sodyum ve sülfat, baz tankı için klor ve sülfat ve tuz tankı için sodyum, klor ve sülfattır.

Çizelge 4.4. Akım/potansiyel farkı yapılan deneylerinde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri

	Asit			Baz			Tuz		
Deneyler	HCl (M)	Sodyum (ppm)	Sulfat (ppm)	NaOH (M)	Klor (ppm)	Sulfat (ppm)	Sodyum (ppm)	Klor (ppm)	Sulfat (ppm)
12V/3A	0.6	201.3	532.24	0.54	704.74	2123.1	537.72	815	24.1
13V/3.5A	0.57	178.69	506.91	0.51	694.76	2144.5	374.22	583	23.4
14V/4A	0.59	167.81	485.14	0.52	681.43	2274.1	368.95	522	22.7
15V/4.5A	0.6	152.94	438.7	0.53	668.18	2272.7	208.5	475.3	22.3

Artan akım şiddeti ile elde edilen ürünler içerisindeki safsızlık azaldığı çizelge 4.4'ten görülmektedir. Prosesleme süresi azaldığı için komşu kompartımanlar arası ortak iyon taşınımının azalmaktadır ve bu nedenle safsızlık oranı azalmaktadır.

Deneylerde elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılıyor ve sülfat iyonlarının difüzyon ile ortak taşınımından dolayı asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözeltide sülfat kirlenmesine neden olmuştur.



5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, anyon değiştirici, katyon değiştirici ve bunların bileşiminden oluşan ve özel bir membran türü olan, bipolar membranların kullanıldığı üç odalı bir elektrodializ hücresinde, sodyum klorür çözeltisinden sodyum hidroksit, hidroklorik asit üretimine ve oluşan safsızlık üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım/potansiyel farkının etkisi incelenmiştir. Altı farklı başlangıç tuz konsantrasyonunda (30,60,90,120,150,180 g NaCl/L) ve dört farklı akım /potansiyelde (3/12, 3.5/13, 4/14, 4.5/15 A/V) deneyler yapılmıştır.

Çalışmada uygulanan akım/potansiyel farkı ve başlangıç tuz konsantrasyonunun asit ve baz oluşumu ve safsızlıklar üzerine etkileri için aşağıda sonulan sonuçlar elde edilmiştir:

- Başlangıç tuz konsantrasyonu artıkça oluşan asit ve baz miktarının arttığı tespit edilmiştir. Ancak, artan başlangıç tuz konsantrasyonunun prosesleme süresinin artmasına ve difüzyonla ortak iyon taşınımının ve ürünler ve tuz tankı içinde safsızlığın artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu da tuzun ürün temmeli dönüşümünün azalmasına sebep olmuştur. En düşük 30 g/L başlangıç tuz konsantrasyonunda 0,60 M asit ve 0,53 M baz üretilirken 180 g/L tuz konsantrasyonunda 2,96 M asit ve 2,90 M baz üretilmiştir.
- En düşük ve en yüksek akım/potansiyel farkı kıyaslandığında, prosesleme süresinin azaldığı, proses hızını arttığı ve oluşan asit ve baz yüzdesinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca artan akım/potansiyel farkının, ortak iyon taşınımının azalmasına ve tuz gideriminin artmasına neden olduğu bulunmuştur. 4.5 A-15 V'te 60 dakikada 0.60 M asit ve 0.53 M baz üretilirken 3 A-12 V'te 80 dakikada 0.60 M asit ve 0.54 M baz üretilmiştir. Akım şiddetinin 3 den 4.5 ye çıkarılmasıyla prosesin 20 dakika hızlandığı belirlenmiştir.

- Başlangıç tuz konsantrasyonunun arttıkça asit ve baza dönüşüm yüzdesinin azaldığı buna karşın akım/potansiyel farkı arttıkça tuzun dönüşüm yüzdesinin arttığı görülmüştür. Başlangıç tuz konsantrasyonu deneylerinde 30g/L NaCl kullandığında asit için %98 - baz için %92 ve 180g/L NaCl kullandığında asit için %92 - baz için %89 ürün temelli dönüşümlere ulaşıldığı görülmektedir. Akım/potansiyel farkı deneylerinde ise 12V-3A uygulandığında 60 dakikada asit için %83.09 - baz için %72.72 ve 15V - 4.5A uygulandığında 60 dakikada asit için %97.6 - baz için %91.1 dönüşümlerine ulaşılmıştır.
- Artan başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım/potansiyel farkı ile akım verimliliğinin arttığı tespit edilmiştir. Buna rağmen oluşan ürünler içerisindeki safsızlık miktarının arttığı görülmüştür. Başlangıç tuz konsantrasyonu deneylerinde 30g/L NaCl kullanıldığında akım verimliliği asit tankında %57 - baz tankında %52 ve 180g/L NaCl kullanıldığında asit tankında %80 - baz tankında %79 olduğu görülmektedir. Akım/potansiyel farkı deneylerinde ise 12V-3A uygulandığında asit tankında %45 - baz tankında %38 ve 15V-4.5A uygulandığında %58 asit- %52 baz olduğu görülmektedir.
- Çalışmanın sonucunda, oluşan ürün miktarı, akı ve akım verimi en etkili parametre 180 g/L başlangıç tuz konsantrasyonu ve 4,5 A/15 V olup, buna karşın ürün temeli tuz dönüşüm yüzdesi ve ürün saflığı üzerine en etkili parametre 30 g/L tuz ve 4,5A/15V olduğu tespit edilmiştir.
- Bütün deneylerde elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. Sülfat iyonların difüzyon ile ortak iyon taşınımından dolayı ürünlerde bir sülfat kirlenmesine neden olmuştur. Asit ve baz kompartmanlar tuz kompartmanına göre elektrolit kompartmanına daha yakın olduğu için asit ve baz tankındaki sülfat iyonların miktarı, tuz tankındaki sülfat iyonların miktarından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tuzdan üretilecek olan asit ve baza göre elektrolit seçimi kompartmanlardaki safsızlık miktarı azaltabilir.

KAYNAKLAR

- Aguero, R., Bringas, E., San Roman, M.F., Ortiz, I., Ibanez, R., 2017. Membrane Processes for Whey Proteins Separation and Purification. A Review. *Current Organic Chemistry*, 21, 1740- 1752(13).
- Alkudhiri, A., Darwish, N. Hilal, N., 2012, Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination* 287 (2012) 2–18.
- Alvarez, F., Alvarez, R., Coca, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R., Gavach, C., 1997. Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 123, 61-69.
- Ashoor, B.B., Manosur, s., Giwa, A., Dufour, V., Hasan, S.W., 2016. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. *Desalination*, 398, 222-246.
- Aslan, M., 2016. Membran Teknolojileri. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Baker, R.W., 2004. Membrane technology and applications 2 nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, 535 p, California, USA.
- Baker, R. W., Lokhandwala, K.A., He, Z., Pinnau, I., 2001. Process, including PSA and membrane separation, for separating hydrogen from hydrocarbons. Google Patents.
- Bergsma, F., Kruissink, Ch.A., 1961. Ion-exchange membranes, *Fortschr. Hochpolym. - Forsch.*, 21: 307-362.
- Bittencourt, S.D., Marder, L., Benvenuti, T., Ferreira, J.Z., Bernardes, A.M., (2017). Analysis of different current density conditions in the electrodialysis of zinc electroplating process solution. *Separation Science and Technology*, 52.
- Bunani, S., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Arda, M., Kabay, N., 2017. Application of bipolar membrane electrodialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions. *Desalination*, 424, 37-44.
- Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K., & Nishihama, S. 2017. Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Desalination*, 416, 10-15.
- Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J., Naushad, M., 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782-2799.
- Chen, J. P., Wang, L. K., Yang, L. Zheng Y.-M, 2011. Desalination of Seawater by Thermal Distillation and Electrodialysis Technologies, *Handbook of Environmental Engineering*, Volume 13, Membrane and Desalination Technologies kitabı içerisinde, Editör: L. K. Wang.
- Cherif, A.T., MOLENAT, J. & ELMIDAOU, 1997. A. *Journal of Applied Electrochemistry* 27: 1069. <https://doi.org/10.1023/A:1018438710451>
- Chung, Tai-Shung, et al., 2007. "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation." *Progress in polymer science* 32.4: 483-507.

- Ding, Z., Liu, L., Liu, Z., Ma, R., 2010. Fouling resistance in concentrating TCM extract by direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.*, 362, 317-325.
- Donnan, F.G., Guggenheim, E.A., 1932. Exact thermodynamics of membrane equilibrium, *Z. Phys. Chem. A*, 162: 346-360.
- Donnan, F.G., 1911. The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem.*, 17:572-581.
- Dowling, A.P., 2004. "Development of Nanotechnologies", *Nanotoday*, 31, 30-35.
- Drioli, E., 2017. Membrane Operations for Process Intensification in Desalination. *MDPI*, 100.
- Fane, A.G., Wang, R., Jia, Y., 2011. Membrane Technology: Past, Present and Future, *Handbook of Environmental Engineering, Volume 13, Membrane and Desalination Technologies* kitabı içerisinde, Editör: L. K. Wang.
- Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B., & Pinoy, L., 2014. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of environmental management*, 140, 69-75.
- Ghyselbrecht, K., Huygebaert, M., Van der Bruggen, B., Ballet, R., Meesschaert, B., & Pinoy, L., 2013. Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 318, 9-18.
- Grot, W.G., 1975. Perfluorierte Kationenaustauscher Polymere, *Chem.-Ing.-Tech.*, 47:617.
- Grot, W.G., 1974. Films of fluorinated polymer containing sulfonyl groups with one surface in the sulfonamide or sulfonamide salt form and a process for preparing such, *US Patent*, 3,784,399, January 8.
- Grot, W.G., 1973. Laminates of support material and fluorinated polymer containing pendant side chains containing sulfonyl groups, *U.S. Patent* 3,770,567.
- Groves, W. R., 1839. Gaz voltaik bataryası var *Phil. Mag. S. 3*, 21: 417-420.
- Günther, R., Perschall, B., Reese, D., Hapke, J., 1996. Engineering for high pressure reverse osmosis. *Journal of membrane science*, 121 (1), 95-107.
- Haagen, K., Helfferich, F., 1959. Ionenaustauschermembranen, *German Patent* 971 729.
- Helfferich, F., 1962. Ion-exchange, *McGraw-Hill Book Co*, New York.
- Hunter, J. B., 1960. A New Hydrogen Purification Process, *Platinum Met. Rev.* 4, 130.
- Hunter, J.B., 1956. Silver Palladium Film for Separation and Purification of Hydrogen, *US Patent* 2,773,561.
- Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I., 2013. Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates. *Desalination*, 309, 165-170.
- Iizuka, A., Yamashita, Y., Nagasawa, H., Yamasaki, A., & Yanagisawa, Y., 2013. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation. *Separation and Purification Technology*, 113, 33-41.
- Jaime-Ferrer, J. S., Couallier, E., Viers, P., Durand, G., & Rakib, M. 2008. Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: role of diffusion of molecular acid. *Journal of Membrane Science*, 325(2), 528-536.

- Juda, W., McRae, W.A., 1950. Coherent ion-exchange gels and membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 1044.
- Katz, W.E., 1979. The electrodialysis reversal (EDR) process, *Desalination*, 28:31-40.
- Kedem, O., Maoz, Y., 1976. Ion-conducting spacer for improved electrodialysis, *Desalination* 19: 465-470.
- Khan., 2018. M.M.; Shishatskiy, S.; Filiz, V. Mixed Matrix Membranes of Boron Icosahedron and Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1) for Gas Separation. *Membranes*, 8, 1.
- Kochmann, N., 2017. History of Distillation. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Kochmembrane, n.d., A Koch Chemical Technology Group, LLC Company, accessed 19 November 2016, <<http://www.kochmembrane.com/en-US/technical-resources/brochures.htm>>.
- Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S., Wesselingh, H., 1995. Modelling Electrodialysis Using The Maxwell-Stefan Description. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 57 (2), 163-176.
- Kroll, J., 1997. "Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes." Enschede, The Netherlands.
- Lacey, R.E., 1972. Basis of electro membrane processes, in: *Industrial processing with membranes*, eds.: Lacey, R. E., Loeb, S., John Wiley & Sons, New York.
- Liu, K.J., Chlanda, F.P., Nagasubramanian, K.J., 1977. Use of bipolar membranes for generation of acid and base: an engineering and economic analysis, *J. Membrane Sci.*, 2: 109-124.
- Luiz, A., Spencer, E., McClure, D.D., Coster, H.G.L., Barton, G.W., Kavanagh, J.M., 2018, Membrane selection for the desalination of bio-refinery effluents using electrodialysis, *Desalination*, 428, 1-11.
- Macedonio, F., Drioli, A.E., 2017. Membrane Distillation and Osmotic Distillation. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 3, 282-296.
- Malik, D.S., Jain, C.K., Yadav, A.K., 2017. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 7, 2113-2136.
- Matejka, Z., 1971. Continuous production of high-purity water by electrodeionization, *J. Appl. Chem. Biotechnology*, 21:117-120.
- Mazrou, S., Kerdjoudj, H., CHE, A., & MOLE, J., 1997. Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(5), 558-567.
- Mei, Y., Tang, C.Y., 2018. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination*, 425, 156-174.
- Merbel, N.C., Hageman, J.J., Brinkman, U.A., 1993. Membrane-based sample preparation for chromatography, *J. Chromatography*, 634, 1-29.
- Meyer, K.H., Strauss, W., 1940. La perméabilité des membranes VI, Sur le passage du courant électrique à travers des membranes sélective, *Helv. Chim. Acta*, 23: 795-800.
- Michaelis, L., Fujita, A., 1925. The electric phenomena and ion permeability of membranes II. Permeability of apple peel, *Biochem., Z.*, 158: 28-37.
- Mintz, M.S., 1963. Electrodialysis: Principles of process design, *Ind. Eng. Chem.*, 55:18-28.

- Morse H.W., Pierce, G. W., 1903. Diffusion und 121bers~ittigung in Gelantine, Z. Phys. Chem., 45: 589-607.
- Mulder, M., 1996. Basic principles of membrane technology Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 557 p, London, UK.
- Niedrach, L.W., Grubb, W.T., 1963. In: Fuel cells, Edt.: Mitchell, W., Academic Press, New York.
- Nishiwaki, T., 1972. Concentration of electrolytes prior to evaporation with an electromembrane process, in: Industrial processing with membranes, eds.: Lacey, R.E., Loeb, S., Wiley & Sons, New York.
- Novalic, S., Okwor, J., & Kulbe, K. D., 1996. The characteristics of citric acid separation using electrodialysis with bipolar membranes. Desalination, 105(3), 277-282.
- Oda, Y., Suhara, M., Endo, E., 1977. Process for producing alkali metal hydroxide, US Patent 4 065 366, December 27.
- Ostwald, W., 1890. Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewende. Z. Physik. Chemie, 6: 71-82.
- Parulekar, S.J., 1998. Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis. Journal of Membrane Science, 148 (1), 91-103.
- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., 1999. Analytical Applications of Separation Techniques Through Membrans. Laboratory Automation and Information Management, 34, 115-130.
- Prausnitz, P.H., Reitstotter, J., 1931. Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flfissigkeiten, Steinkopff Verlag Dresden.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K., 2016. Membrane Classification and Membrane Operations, Nanomaterial and Polymer Membranes, 55-79.
- Salt, Y., Dinçer, S., 2006. Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri. Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi.
- Sata, T., 1986. Recent trends in ion-exchange research, Pure & Appl. Chemistry 58: 1613-1626.
- Scarazzato, T., Panossian, Z., Tenorio, J.A.S., Perez-Herranz, V., Espinosa, D.C.R., 2017. A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis. Journal of Cleaner Production, 168, 1590-1602.
- Sengur-Tasdemir, R., Aydın, S., Turken, T., Genceli, E.A., Koyuncu, I., (2016). Biomimetic Approaches for Membrane Technologies. Separation and Purification Reviews, 45(2), 122-140.
- Singh, R. 2006. Hybrid membrane systems for water purification: technology, systems design and operations. Elsevier.
- Spiegler K.S., 1956, Electrochemical operations, in: Ion-exchange technology, eds.. Nachod; F.C., Schubert, J., Academic Press, New York.
- Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2006. An Introduction to Membrane Science and Technology, ISBN: ISBN9788880800637.
- Strathmann, H., 2004. "Assessment of electrodialysis water desalination process costs." Proceedings of the International Conference on Desalination Costing, Limassol, Cyprus.

- Strathmann, H., 2001. Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities. *AIChE journal*, 47(5), 1077-1087.
- Strathmann, H., 1994. Electrodialytic membrane processes and their practical application. *Studies in Environmental Science*, Elsevier. 59, 495-533.
- Tongwen, Xu. 2005. "Ion exchange membranes: state of their development and perspective." *Journal of membrane science* 263.1-2: 1-29.
- Tongwen, X., 2002. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review. *Resources, conservation and recycling*, 37(1), pp.1-22.
- Tongwen, Xu., 2001."Development of bipolar membrane-based processes." *Desalination* 140.3: 247-258.
- Wang, Y., Huang, C. and Xu, T., 2011. Which is more competitive for production of organic acids, ion-exchange or electrodialysis with bipolar membranes? *Journal of membrane science*, 374(1-2), pp.150-156.
- Wei, Y., Li, C., Wang, Y., Zhang, X., Li, Q. and Xu, T., 2012. Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Separation and Purification Technology*, 86, pp.49-54.
- Yazıcı, S., 2012. Elektrodializ Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması Ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Frankfurt'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Namibia, Türkiye ve İran'da tamamladı. 2008 yılında girdiği İran Azad Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünden, 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nın Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı.

