



**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE  
POTASYUM KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDEN  
KOH ve HCl ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

**Said Rajab ABDULLAHI**

**Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA**

**Doktora Tezi**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**2020**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE POTASYUM KlorÜR  
ÇÖZELTİLERİNDEN KOH ve HCl ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

(Investigation of HCl and KOH production from potassium chloride solutions  
by bipolar membrane electrodialysis)

DOKTORA TEZİ

Said Rajab ABDULLAHI

Danışman: Prof.Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum  
Eylül, 2020

## TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

### BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE POTASYUM KlorÜR ÇÖZELTİLERİNDEN KOH VE HCl ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Prof.Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Said Rajab ABDULLAHI tarafından hazırlanan bu çalışma, 01/09/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal teknolojiler Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

|               |                                                                  |       |
|---------------|------------------------------------------------------------------|-------|
| Jüri Başkanı: | Prof.Dr. Alper NUHOĞLU<br><i>Atatürk Üniversitesi</i>            | ..... |
| Danışman:     | Prof.Dr. Osman Nuri ATA<br><i>Atatürk Üniveristesi</i>           | ..... |
| Jüri Üyesi:   | Doç.Dr. Fatih Demir<br><i>Atatürk Üniversitesi</i>               | ..... |
| Jüri Üyesi:   | Doç.Dr. Julide Erkmen<br><i>Kafkas Üniversitesi</i>              | ..... |
| Jüri Üyesi:   | Dr.Öğr. Üyesi Ertuğrul ERKOÇ<br><i>Bursa Teknik Üniversitesi</i> | ..... |

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

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

**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.

## ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında sunulan “Bipolar Membranlı Elektrodializ ile Potasyum Klorür çözeltilerinden KOH ve HCl üretiminin İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

| Tez Bölümleri        | Tezin Benzerlik Oranı (%) | Maksimum Oran (%) |
|----------------------|---------------------------|-------------------|
| Giriş                | 12                        | 30                |
| Kuramsal Temeller    | 16                        | 30                |
| Materyal ve Yöntem   | 9                         | 35                |
| Bulgular ve Tartışma | 2                         | 20                |
| Tezin Geneli         | 9                         | 25                |

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

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

| Tez Yazarı (Öğrenci) | Tez Danışmanı            |
|----------------------|--------------------------|
| Said Rajab ABDULLAHI | Prof. Dr. Osman Nuri ATA |
| 1.9.2020             | 1.9.2020                 |
| İmza:                | İmza:                    |

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

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

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

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin çalışması süresince Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı'na, Türkiye bursları programı tarafından bana bu mükemmel fırsat verdiği için teşekkür ederim.

Doktora tezi 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.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Sayın Muhammed Raşit ÖNER'e teşekkür ederim. Tezin hazırlanma sürecinde deneyimleriyle bana öncülük eden Dr. Hakan KIZILTAŞ'a teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca gösterdiği sabır ve güven eşim ve bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan aileme teşekkür ederim.

Said Rajab ABDULLAHI

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ İLE POTASYUM KlorÜR ÇÖZELTİLERİNDEN KOH ve HCl ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Said Rajab ABDULLAHI

Danışman: Prof.Dr. Osman Nuri ATA

**Amaç:** Bu çalışmada, bipolar membranlı elektrodializ (BMED) ile potasyum klorür çözeltilerinden hidroklorik asit ve potasyum hidroksit oluşumunun incelenmesi amaçlanmıştır. Elektrodializ prosesinde üç kompartmanlı beş tekrarlı hücrelerden oluşan ve toplamda 17 kompartmanlı bir membran demeti kullanıldı.

**Yöntem:** Bu çalışma istatistiksel deney tasarım metodlarından kesirli faktöriyel deney tasarımı ve Taguchi temelli çok kriterli karar verme teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Potasyum klorürden potasyum hidroksit ve hidroklorik asit oluşumu için on tane performans kriterleri belirlendi. Bu kriterler üzerine etkili olan parametrelere kesirli faktöriyel tasarımı ile karar verildi. BMED prosesi ile potasyum klorür çözeltilerinden potasyum hidroksit ve hidroklorik asit üretimi koşulları on farklı kritere göre incelendi. Tüm kriterler için optimum çalışma koşulları Taguchi temelli çok kriterli karar verme teknikleri (Topsis ve Moora) ile belirlendi.

**Bulgular:** Kesirli faktöriyel deney tasarımı sonuçlarına göre proses performans kriterleri için başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun etkin olduğu belirlendi. Taguchi temelli çok kriterli karar verme yöntemiyle BMED sistemi optimize edilebilirliği belirlendi.

**Sonuç:** Tüm kriterleri en iyileyen çalışma koşulları; başlangıç KCl konsantrasyonu (200g/L), akım yoğunluğu (0,0625A/cm<sup>2</sup>), başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,05M) ve Elektrolit türü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05M) şeklindedir. Bu şartlarda; asit: 2,21mol HCl, baz: 2,19 mol KOH, asit temelli tuz dönüşümü %81, baz temelli tuz dönüşümü %79, akım verimi (asit) %67, akım verimi (baz) %64, enerji tüketimi (asit) 3,66 kwatt.h/kg ve enerji tüketimi (baz) 2,31 kwatt.h/kg olarak elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrodializ, Bipolar Membran, Potasyum klorür, Hidroklorik asit, Potasyum hidroksit.

Eylül 2020, 124 sayfa

## ABSTRACT

### DOCTORAL DISSERTATION

#### INVESTIGATION OF HCl AND KOH PRODUCTION FROM POTASSIUM CHLORIDE SOLUTIONS BY BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS

Said Rajab ABDULLAHI

Supervisor: Prof.Dr. Osman Nuri ATA

**Purpose:** The aim of this study was investigate the hydrochloric acid and potassium hydroxide production from potassium chloride solutions by bipolar membrane electrodialysis (BMED). In the electrodialysis process, a membrane bundle consisting of five replicate cells with three compartments and a total of 17 compartments was used.

**Method:** This study was carried out by fractional factorial, Taguchi method and multi-criteria decision making techniques which are statistical experiment design methods. Ten performance criteria were determined for the production of potassium hydroxide and hydrochloric acid from potassium chloride solutions. The parameters that affect these criteria was decided by fractional factorial design. potassium hydroxide and hydrochloric acid production from potassium chloride solutions by BMED process was examined according to ten different criteria for optimum conditions. The optimum work conditions for all criteria were determined by Taguchi-based multi criteria decision making techniques (Topsis and Moora).

**Findings:** Based on the results of fractional factorial design, it was found that initial salt concentration and current density were the most effectives for process performance criteria. It was determined that the BMED system could be optimized with Taguchi-based multi-criteria decision making method.

**Results:** The optimum work conditions for all criteria; initial KCl concentration (200g/L), current density (0,0625A/cm<sup>2</sup>), initial acid and base concentration (0,05M) and Electrolyte type H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05M). Under these conditions; acid: 2,21mol HCl, base: 2,19 moles KOH, acid based salt conversion 81% and base based salt conversion 79%, current efficiency of acid 67%, current efficiency of base 64%, energy consumption of acid 3,66 kwatt.h/kg and energy consumption of base 2,31 kwatt.h/kg) was obtained.

**Key Words:** Electrodialysis, Bipolar Membrane, Potassium chloride, Hydorchloric acid, Potassium hydroxide.

Septmeber 2020, 124 Pages

## İÇİNDEKİLER

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI .....                          | i   |
| ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....                | ii  |
| TEŞEKKÜR .....                                            | iii |
| ÖZET .....                                                | iv  |
| ABSTRACT .....                                            | v   |
| İÇİNDEKİLER.....                                          | vi  |
| TABLolar DİZİNİ.....                                      | ix  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                     | x   |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                      | xii |
| GİRİŞ.....                                                | 1   |
| KURAMSAL TEMELLER ve KAVRAMLAR .....                      | 4   |
| Potasyum Klorür .....                                     | 4   |
| Potasyum klorür üretim yöntemleri .....                   | 6   |
| Potasyum Hidroksit.....                                   | 7   |
| Klor alkali prosesi .....                                 | 8   |
| Hidroklorik Asit .....                                    | 11  |
| İyon Değiştirici Membranlar.....                          | 12  |
| İyon değiştirici membranların tarihsel gelişimi .....     | 12  |
| İyon değiştirici membranların özellikleri.....            | 14  |
| İyon değiştirici membran prosesleri.....                  | 16  |
| Elektrodiyaliz .....                                      | 17  |
| Elektrodiyaliz performansını etkileyen parametreler ..... | 18  |
| Elektrodiyaliz uygulama alanları .....                    | 20  |
| Elektrodiyaliz hücresi.....                               | 21  |
| Bipolar membran ile elektrodiyaliz.....                   | 22  |
| Literatür Özeti .....                                     | 25  |
| Deney Tasarımı .....                                      | 29  |
| Faktöriyel tasarımı .....                                 | 30  |
| Taguchi tasarımı.....                                     | 33  |
| Çok kriterli karar verme yöntemi .....                    | 35  |
| MATERYAL ve YÖNTEM .....                                  | 40  |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Materyallerin Temini ve Hazırlanması .....                                                                                     | 40  |
| Deney seti.....                                                                                                                | 41  |
| Analizler.....                                                                                                                 | 45  |
| Yöntem.....                                                                                                                    | 47  |
| Elektrokimyasal yöntem.....                                                                                                    | 47  |
| Elektrodiyaliz deney protokolü .....                                                                                           | 50  |
| KOH konsantrasyon tayini .....                                                                                                 | 51  |
| HCl konsantrasyon tayini .....                                                                                                 | 51  |
| Klorür konsantrasyon tayini .....                                                                                              | 51  |
| ARAŞTIRMA ve TARTIŞMA .....                                                                                                    | 52  |
| Kesirli Faktöriyel Tasarımı Analizi .....                                                                                      | 52  |
| Proses parametrelerinin oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine etkisi .....                                                 | 55  |
| Proses parametrelerinin asit ve baz temelli tuz dönüşümü üzerine etkisi.....                                                   | 59  |
| Proses parametrelerinin akım verimi (asit ve baz) üzerine etkisi .....                                                         | 62  |
| Proses parametrelerinin elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji üzerine etkisi.....                                            | 66  |
| Proses parametrelerinin ürün içerisindeki safsızlıkları üzerine etkisi.....                                                    | 69  |
| Optimizasyon Çalışmaları.....                                                                                                  | 73  |
| Ürün temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi .....                                                                  | 74  |
| Oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkisi.....                                                           | 77  |
| Akımı verimi (asit ve baz) üzerine parametrelerin etkisi.....                                                                  | 81  |
| Elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkisi.....                                                     | 84  |
| Asit, baz ve tuzlu çözelti içerisindeki safsızlık miktarı.....                                                                 | 87  |
| Taguchi Optimizasyon Metodu İle Elde Edilen Sonuçların Çok Kriterli Karar Verme<br>Yöntemi Kullanılarak Tek'e İndirilmesi..... | 91  |
| MOORA yönteminin uygulanması .....                                                                                             | 92  |
| TOPSIS yönteminin uygulanması.....                                                                                             | 95  |
| SONUÇ.....                                                                                                                     | 97  |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                                | 100 |
| EKLER .....                                                                                                                    | 105 |
| EK-1. Deney (1) için Elde Edilen Sonuçlar .....                                                                                | 105 |
| EK-2. Deney (2) için Elde Edilen Sonuçlar .....                                                                                | 105 |
| EK-3. Deney (3) için Elde Edilen Sonuçlar .....                                                                                | 106 |
| EK-4. Deney (4) için Elde Edilen Sonuçlar .....                                                                                | 106 |
| EK-5. Deney (5) için Elde Edilen Sonuçlar .....                                                                                | 107 |
| EK-6. Deney (6) için Elde Edilen Sonuçlar .....                                                                                | 107 |

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| EK-7. Deney (7) için Elde Edilen Sonuçlar ..... | 108 |
| EK-8. Deney (8) için Elde Edilen Sonuçlar ..... | 108 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                   | 109 |



## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.</b> Suda çözünebilen potas mineralleri.....                                                                    | 4  |
| <b>Tablo 2.</b> Atık çözeltilerde bulunan potasyum tuz miktarları .....                                                    | 5  |
| <b>Tablo 3.</b> Kaynakların iyon içerikleri.....                                                                           | 6  |
| <b>Tablo 4.</b> Hesap tablosu örneği .....                                                                                 | 32 |
| <b>Tablo 5.</b> Kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri.....                                                    | 40 |
| <b>Tablo 6.</b> Hücre yapımında kullanılan malzemeler .....                                                                | 40 |
| <b>Tablo 7.</b> Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı.....                                                   | 40 |
| <b>Tablo 8.</b> Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri .....                                                    | 41 |
| <b>Tablo 9.</b> Parametreler ve düzeyleri .....                                                                            | 52 |
| <b>Tablo 10.</b> Deney planı ( $2^{4-1}$ ).....                                                                            | 53 |
| <b>Tablo 11.</b> Deney verilerinden elde edilen performans kriterleri.....                                                 | 53 |
| <b>Tablo 12.</b> Başlangıç tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz<br>çözeltilerinin içerikleri ..... | 69 |
| <b>Tablo 13.</b> Faktörler ve seviyeleri .....                                                                             | 73 |
| <b>Tablo 14.</b> Deney planı $L_{16}^{4^3}$ .....                                                                          | 74 |
| <b>Tablo 15.</b> İki tekrarlı asit ve baz temelli tuz dönüşümü ve $SN_L$ değerleri .....                                   | 74 |
| <b>Tablo 16.</b> İki tekrarlı oluşan asit baz konsantrasyonu ve $SN_L$ değerleri.....                                      | 78 |
| <b>Tablo 17.</b> İki tekrarlı akımı verimi (asit ve baz) ve $SN_L$ değerleri .....                                         | 81 |
| <b>Tablo 18.</b> İki tekrarlı (asit ve baz) için elektrodializ hücrede tüketilen enerji.....                               | 84 |
| <b>Tablo 19.</b> İki tekrarlı deney planında her bir deney için asit, tuz ve baz içerikleri.....                           | 87 |
| <b>Tablo 20.</b> Oluşan asit ve baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı ve $SNs$ değerleri.....                          | 88 |
| <b>Tablo 21.</b> Eşitlik ağırlığı .....                                                                                    | 92 |
| <b>Tablo 22.</b> Karar matrisi $SN$ değerleri.....                                                                         | 93 |
| <b>Tablo 23.</b> Normal matrisi.....                                                                                       | 94 |
| <b>Tablo 24.</b> Ağırlıklandırılmış matris .....                                                                           | 94 |
| <b>Tablo 25.</b> MOORA yöntemine göre seçeneklerin sıralaması .....                                                        | 95 |
| <b>Tablo 26.</b> Pozitif ve negatif ayırım ölçütleri .....                                                                 | 95 |
| <b>Tablo 27.</b> TOPSIS yöntemine göre seçeneklerin sıralaması.....                                                        | 96 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. Yıllara göre potasyum klorür ithalatına ait miktar ve birim fiyat grafiği .....                                                                                                                                                                                      | 5  |
| Şekil 2. Saf KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , MgCl <sub>2</sub> ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı .....                                                                                                                                             | 6  |
| Şekil 3. Klor-alkali prosesleri.....                                                                                                                                                                                                                                          | 10 |
| Şekil 4. İyon değişim membran şeması.....                                                                                                                                                                                                                                     | 15 |
| Şekil 5. Elektrodializ temel çalışma prensibi .....                                                                                                                                                                                                                           | 17 |
| Şekil 6. Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması.....                                                                                                                                                                                       | 19 |
| Şekil 7. Elektrodializ hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH) .....                                                                                                                                                                                                               | 21 |
| Şekil 8. Bipolar membran elektrodializ.....                                                                                                                                                                                                                                   | 23 |
| Şekil 9. Bipolar membran içinde elektrodialitik suyun ayrışması.....                                                                                                                                                                                                          | 23 |
| Şekil 10. Bipolar membran elektrodializ asit ve baz üretimi .....                                                                                                                                                                                                             | 24 |
| Şekil 11. Bilimsel çalışmalarda istatistiksel girdi düzeyi.....                                                                                                                                                                                                               | 29 |
| Şekil 12. Normal olasılık grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                       | 32 |
| Şekil 13. Pareto grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                 | 33 |
| Şekil 14. Ana etkiler grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                           | 33 |
| Şekil 15. ÇKKV yöntemleri tabanlı Taguchi yöntemi uygulama prosedürü .....                                                                                                                                                                                                    | 36 |
| Şekil 16. Deney düzeneği.....                                                                                                                                                                                                                                                 | 41 |
| Şekil 17. Poplama seti .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| Şekil 18. Kontrol paneli .....                                                                                                                                                                                                                                                | 42 |
| Şekil 19. Hücre .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 43 |
| Şekil 20. PCCell ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi<br>(I katyon değişim end membran, II asit spacer, III anyon değişim membran, IV<br>baz spacer, V katyon değişim membran, VI bipolar membran, VII end spacer)<br>(PCCell GmbH)..... | 43 |
| Şekil 21. Doğru akım güç kaynağı .....                                                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| Şekil 22. Software ekran görüntüsü (PCCell GmbH) .....                                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| Şekil 23. Multimetre cihazı-pH ölçümü .....                                                                                                                                                                                                                                   | 45 |
| Şekil 24. Katyon analizi için iyon kromotagraf (Thermo Dionex ICS 1100) .....                                                                                                                                                                                                 | 45 |
| Şekil 25. Potasyum, sodium, magnezyum ve kalsiyum için kalibrasyon eğrileri.....                                                                                                                                                                                              | 46 |
| Şekil 26. Anyon analizi için iyon kromotagraf (Thermo Dionex ICS 3000) .....                                                                                                                                                                                                  | 47 |
| Şekil 27. Klörür ve sülfat için kalibrasyon eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                    | 47 |
| Şekil 28. Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi .....                                                                                                                                                                                                 | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 29.</b> Deney koşulları: sıcaklık, 25°C; akım yoğunluğu 0,0312 A/cm <sup>2</sup> ; besleme, tuz ve baz akış hızı, 15 L/h; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,05 M HCl ve 0,05 M KOH; elektrolit akış hızı, 100 L/h; başlangıç tuz konsantrasyonu, 20g/L KCl.  | 54 |
| <b>Şekil 30.</b> Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım yoğunluğu, 0,0312 A/cm <sup>2</sup> ; besleme, tuz ve baz akış hızı, 15 L/h; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,05 M HCl ve 0,05 M KOH; elektrolit akış hızı, 100 L/h; başlangıç tuz konsantrasyonu, 20g/L KCl. | 54 |
| <b>Şekil 31.</b> Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım yoğunluğu 0.0312 A/cm <sup>2</sup> ; besleme, tuz ve baz akış hızı, 15 L/h; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,05M HCl ve 0,05M KOH; elektrolit akış hızı, 100 L/h; başlangıç tuz konsantrasyonu, 20g/L KCl.    | 55 |
| <b>Şekil 32.</b> Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için normal olasılık grafiği                                                                                                                                                                                             | 56 |
| <b>Şekil 33.</b> Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için pareto grafiği                                                                                                                                                                                                      | 57 |
| <b>Şekil 34.</b> Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için ana etki grafiği                                                                                                                                                                                                    | 58 |
| <b>Şekil 35.</b> Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için normal olasılık grafiği                                                                                                                                                                                              | 59 |
| <b>Şekil 36.</b> Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için pareto grafiği                                                                                                                                                                                                       | 60 |
| <b>Şekil 37.</b> Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için ana etki grafiği                                                                                                                                                                                                     | 61 |
| <b>Şekil 38.</b> Akım verimi (asit ve baz) için normal olasılık grafiği                                                                                                                                                                                                     | 63 |
| <b>Şekil 39.</b> Akım verimi (asit ve baz) için pareto grafiği                                                                                                                                                                                                              | 64 |
| <b>Şekil 40.</b> Akım verimi (asit ve baz) için ana etkiler grafiği                                                                                                                                                                                                         | 65 |
| <b>Şekil 41.</b> Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için normal olasılık grafiği                                                                                                                                                                                        | 66 |
| <b>Şekil 42.</b> Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için pareto grafiği                                                                                                                                                                                                 | 67 |
| <b>Şekil 43.</b> Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için ana etki grafiği                                                                                                                                                                                               | 68 |
| <b>Şekil 44.</b> Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için normal olasılık grafiği                                                                                                                                                                             | 70 |
| <b>Şekil 45.</b> Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için pareto grafiği                                                                                                                                                                                      | 71 |
| <b>Şekil 46.</b> Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için ana etki grafiği                                                                                                                                                                                    | 72 |
| <b>Şekil 47.</b> Asit temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                                                    | 75 |
| <b>Şekil 48.</b> Baz temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                                                     | 76 |
| <b>Şekil 49.</b> Oluşan asit konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                                                   | 79 |
| <b>Şekil 50.</b> Oluşan baz konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                                                    | 80 |
| <b>Şekil 51.</b> Akım verimi (asit) üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                                                           | 82 |
| <b>Şekil 52.</b> Akım verimi (baz) üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                                                            | 83 |
| <b>Şekil 53.</b> Elektrodializ hücrede tüketilen enerji (oluşan asit) üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                         | 85 |
| <b>Şekil 54.</b> Elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine (oluşan baz) parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                          | 86 |
| <b>Şekil 55.</b> Oluşan asit içerisindeki toplam safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                            | 89 |
| <b>Şekil 56.</b> Oluşan baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi                                                                                                                                                                             | 90 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|     |                    |
|-----|--------------------|
| A   | : Ampher           |
| A   | : Alan             |
| cm  | : Santimetre       |
| C   | : Konsantrasyon    |
| °C  | : Santigrat Derece |
| Dk  | : Dakika           |
| E   | : Enerji           |
| F   | : Faraday sabiti   |
| g   | : Gram             |
| h   | : Saat             |
| I   | : Akım             |
| kg  | : Kilogram         |
| kj  | : Kilojul          |
| L   | : Litre            |
| M   | : Mol              |
| mm  | : Milimetre        |
| N   | : Hücre sayısı     |
| nm  | : Nanometre        |
| ppm | : Miligram /litre  |
| t   | : Zaman            |
| U   | : Potansiyel farkı |
| V   | : Voltaj           |
| %   | : Yüzde            |
| µm  | : Mikrometre       |
| Ω   | : Ohm              |
| \$  | : Dolar            |

## **Kısaltmalar**

|      |                                 |
|------|---------------------------------|
| ABD  | : Amerika Birleşik Devletleri   |
| AD   | : Anyon değıştirici             |
| ADM  | : Anyon değıştirici membran     |
| BM   | : Bipolar membran               |
| BMED | : Bipolar membran elektrodializ |
| ÇKKV | : Çok kriterli karar verme      |
| ED   | : Elektrodializ                 |
| EDI  | : Elektrodeiyonizasyon          |
| KD   | : Katyon değıştirici            |
| KDM  | : Katyon değıştirici membran    |
| MD   | : Membran distilasyonu          |
| MF   | : Mikrofiltrasyon               |
| NF   | : Nanofiltrasyon                |
| PV   | : Pervaporasyon                 |
| TO   | : Ters osmoz                    |
| UF   | : Ultrafiltrasyon               |

## GİRİŞ

Dünyada bulunan deniz, göl ve diğer su kaynakları çeşitli miktarlarda katyon ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , vs.) ve anyon ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , vs.) içermektedir. Bu su kaynaklarında bulunan kimyasalların uygun yöntemler kullanarak üretildiği bilinmektedir. Bu kimyasallardan biri deniz suyundan güneş enerjisi yardımıyla üretilen ve sofr tuzu diye bilinen sodyum klorürdür( $\text{NaCl}$ ). Özellikle deniz suyundan  $\text{NaCl}$  üretildikten sonra, arta kalan çözeltiler potasyum klorür ( $\text{KCl}$ ) ve magnezyum klorür ( $\text{MgCl}_2$ ) gibi çeşitli kimyasal maddeler bakımından zenginleşmektedir (Erbil 2004).  $\text{NaCl}$ 'yi deniz suyundan üreten birçok işletme ise diğer minerallerce zengin olan bu artık çözeltiyi denize deşarj etmektedirler.

Potas, tuzlu sulardan ve tuz minerallerinden elde edilen  $\text{KCl}$  ve  $\text{K}_2\text{SO}_4$  başlıca olmak üzere, potasyum nitrat, potasyum fosfat gibi potasyum tuzlarını içeren gruba verilen isimdir. Dünyadaki en büyük potas üreticileri yine en büyük rezerve sahip olan Rusya, Kanada, Almanya, Fransa, A.B.D, Ürdün ve İspanya'dır. Dünya potas rezervleri 9,1 milyar ton olup, bunun %55'ini günümüzdeki tuz gölleri ve deniz tuzları oluşturmaktadır (Han *et al.* 2018). Deniz suyundan  $\text{KCl}$  elde etmek için çeşitli yöntemler çalışılmıştır. Bunlardan biri, ölü denizde güneş yardımı ile tuzlu su buharlaştırılmakta,  $\text{KCl}$  termal çözünme ve kristallendirme ile elde edilmektedir (Epstein *et al.* 1975).

Birçok ülkede deniz suyundan sofr tuzu üretilmekte ve  $\text{KCl}$  içeren atık tuzlar denize deşarj edilmektedir. İzmir'de bulunan Çamaltı Fabrikası, Türkiye'nin en büyük deniz tuzu üretimini yapan fabrikadır. Fabrikada  $\text{NaCl}$  tuzunun eldesinden sonra yaklaşık olarak 22.268 tonu  $\text{KCl}$  olan ve toplamda 30.000 ton potas içeren atık çözelti denize dökülmektedir (Erbil 2004).  $\text{KCl}$ , potasyum hidroksit ( $\text{KOH}$ ) üretimi için hammadde olarak yaygın bir şekilde kullanılır.  $\text{KOH}$  sabun, biyodizel, akü, yakıt hücreleri ve gübre imalatında kullanıldığından, deniz suyu atık tuzlarından geri kazanılması ülke ekonomisine önemli katkı sağlayabilir (Ciceri *et al.* 2015).

Membran teknolojileri son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Membran; iki fazı ayıran ve üzerine itici bir kuvvet uygulandığında çeşitli kimyasalların seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan bir bariyer olarak tanımlanabilir. Ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), mikrofiltrasyon (MF), elektrodializ (ED), pervaporasyon (PV), membran distilasyonu (MD), ters ozmos (TO) ve gaz karışımlarının ayrılması gibi membran prosesleri ile karışımlar bileşenlerine ayrılmaktadır. Membran teknolojilerinin, diğer ayırma proseslerine göre üretimi ve uygulaması daha basittir.

Maliyetlerin azalması ve teknolojik ilerlemelerle membran performansının artması, membran uygulamalarında artışa sebep olmuştur.

Bir membran uygulaması olan elektrodializ, bir elektriksel potansiyel farkın itici güç olarak kullanılması ile katyon ve anyonların seçici geçirgen bir membran vasıtasıyla sulu çözeltiden ayrıştırılarak, derişiklendirilmesi ve saflaştırılmasını sağlayan elektro-membran ayırma prosesidir (Bunani *et al.* 2017). İyon değıştirici membranlar, elektrodializ işleminin ana bileşenidir ve üçe ayrılır: Katyon değıştirici membranlar, anyon değıştirici membranlar ve bipolar membranlar.

Bipolar membranlı elektrodializ (BMED) çevre dostu bir teknolojidir ve birçok alanda uygulanabilme potansiyeline sahiptir. BMED teknolojisi ile yapılan işlemler neticesinde anot ve katotta gaz salınımı yaşanmaz. BMED prosesinde su doğrudan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarına ayrıştırılır. Bununla birlikte, BMED sistemi ile mekândan tasarruf sağlanmaktadır. Üstelik istenmeyen ürünlerin ortaya çıkmasına sebep olabilecek oksidasyon ve/veya redüksiyon reaksiyonları yoktur. BMED teknolojisi, geri kazanımı ve belirli kimyasal maddelerin üretimi gibi birçok endüstriyel alanda geleneksel sistemlere alternatif bir yöntem olarak öne çıkmakta ve endüstriyel alanlardaki uygulamaları gün geçtikçe daha fazla yaygınlaşmaktadır (Yang *et al.* 2014). Bipolar membran uygulaması, konvansiyonel elektrolitik yaklaşımlarına nazaran elektrot polarizasyonu kaynaklı enerji masrafları azaltmaktadır. Elektroliz prosesi için enerji tüketimi 198 kJ/mol iken, bipolar membranlarla suyun ayrıştırılması için tüketilen enerji sadece 79,9 kJ/mol dır. Suyun bipolar membranla ayrıştırılması, teorik olarak 25°C’de 0,83V’luk elektrik potansiyeli ile gerçekleşmektedir. Bir bipolar membran boyunca meydana gelen gerçek potansiyel düşüşü söz konusu teorik rakama oldukça yakındır. Elbette, gerçek enerji tüketim değeri, işlem birimlerinde bulunan diğeri hücre kümesi bileşenlerinin direncinden dolayı bu kuramsal değeri önemli derecede yüksektir (Pourcelly 2002).

BMED prosesleri; atık su arıtımı, saflaştırma işlemleri, organik ve anorganik asit ve bazların üretimi gibi birçok alanda son zamanlarda kullanımı artmış olan ticari üretim süreçleridir. Bu bağlamda birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan; tuzdan asit ve baz üretimi (Erkmen *et al.* 2016; Trivedi *et al.* 1999; Li *et al.* 2016; Wang *et al.* 2010), organik asit üretimi (Pan *et al.* 2017; Wang *et al.* 2010), asit ve baz geri kazanımı (Ilhan *et al.* 2016; Molnár *et al.* 2010), gıdaların tuzdan arındırılması (Shi *et al.* 2010), besinlerin ve organik maddelerin tuzlardan ayrılması (Zhang *et al.* 2009), su ve atık su arıtma (Lameloise *et al.* 2009; Lin *et al.* 2015; Sadrzadeh and Mohammadi 2009), metal iyonlarının uzaklaştırılması (Bunani *et al.* 2017) vs. gibi birçok alanda kullanımı mevcut bir teknolojidir. Sonuç olarak

BMED, gerek mineral tuzlardan mineral asit ve baz üretiminde gerekse organik tuzlardan organik asit ve baz üretiminde kullanılabilecek ikincil kirliliği olmayan sürdürülebilir bir prosestir.

Bu çalışmada, KCl çözeltisinden BMED prosesi ile KOH ve HCl üretimini etkileyen parametreler incelenmiştir. Performans parametreleri başlangıç tuz konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu, başlangıç asit ve baz konsantrasyonları ve akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir. Proses performans kriterleri çıktıları olarak da, üretilen (asit ve baz) konsantrasyonu, ürün temelli (asit ve baz) dönüşümü, akım verimi, enerji tüketimi ve ürün safsızlığı seçilmiştir. İlk önce kesirli faktöriyel deney tasarımı ile proses performans kriterleri üzerinde etkin olan parametreler belirlenmiştir. Belirlenen etkin parametrelerle sistemi optimize etmek için  $L_{16} (4^3)$  Taguchi ortogonal deney tasarımı kullanılmıştır. Deney planında 4 seviyeli 3 faktör seçilmiştir. Tüm kriterler için belirlenen optimum çalışma koşulları birbiri ile uyuşmadığı için çok kriterli karar verme yöntemlerinden (MOORA ve TOPSIS) kullanılarak tüm kriterleri için optimum olan çalışma koşulları belirlenmiştir.

## KURAMSAL TEMELLER ve KAVRAMLAR

### Potasyum Klorür

Kimya sanayinde çok geniş bir kullanım alanı olan potasyum klorür tuzu "KCl" sembolü ile ifade edilmektedir. Potasyum ve klordan oluşan bir metal halid tuzudur. Saf hali kokusuzdur. Beyaz veya renksiz camsı kristal bir görünüme sahiptir. Katısı suda kolayca çözünür ve çözeltileri tuz benzeri bir tada sahiptir. Erime noktası 770°C, kaynama noktası ise 1420°C dir. KCl çözelti halinde denizlerde, göllerde, tuzlu su kaynaklarında ve tuzlu su kuyularında bulunmakta olup katı halde kaya tuzu şeklindedir.

KCl, tarımda %95'den fazlası gübre olmakla birlikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanlarından bazıları ise sabun, deterjan, cam, plastik ürünleri, ilaç ve pil üretimi gibi muhtelif sanayi dallarıdır. Endüstriyel alanda potasyum hidroksit ve potasyum metalinin üretiminde kullanılır. Ticari mevduatta en bol bulunan mineral potasyum oksit ( $K_2O$ ), silvinit ( $KCl+NaCl$ ) ve karnalit ( $KCl-MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) (Han *et al.* 2018; Tomaszewska 2008). Potas mineralleri suda çözünen ve suda çözünmeyen potas mineralleri olarak bilinir. Tablo 1'de verilen mineraller suda çözünebilir potas mineralleridir.

**Tablo 1.** Suda çözünebilir potas mineralleri (Özbay1976)

|          |                                    |
|----------|------------------------------------|
| Karnalit | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$     |
| Kainit   | $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$     |
| Şönit    | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| Silvinit | $KCl+NaCl$                         |
| Silvit   | KCl                                |

Çeşitli ülkelerde potasyum klorür üretimi yapılmaktadır. Hindistan'daki potas kaynakları; potas yatakları, tuz gölleri ve denizden üretilen sofratuzunun atık çözeltileridir. Filistin'de ölü denizden yılda yaklaşık 1.000.000 ton KCl üretilmektedir. Ürdün' de ölü denizden yılda yaklaşık 2,35 milyon ton KCl üretilmektedir. Pakistan'da göl sularından 50 ton/gün KCl üretimi yapılmaktadır (Mordoğan 1997). 2015 yılı itibarıyla 40,8 milyon ton olan küresel potasyum klorür üretiminin %61'i, Kanada, Rusya, Almanya ve Belarus tarafından yapılmaktadır.

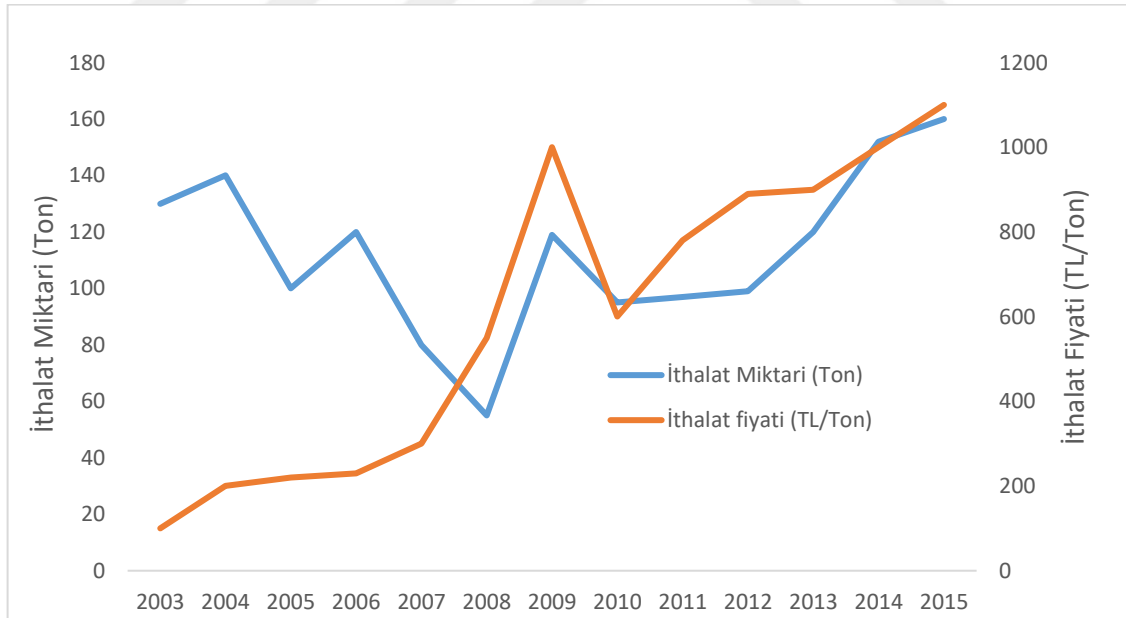
Avrupa'nın Akdeniz ve Atlantik'teki denizden tuz üreten fabrikalarında, deniz suyundan çıkan tuz genellikle % 77-78 sodyum klorür ( $NaCl$ ) içermektedir. Geriye kalan kısmı ise magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ), magnezyum klörür ( $MgCl_2$ ), KCl ve diğer tuzlardan

oluşmaktadır. Deniz suyunun içerdiği tuzun %72'si çöktürülerek ayrılmasından sonra atık çözelti denize deşarj edilmektedir. Ancak, bu atık çözelti içerisindeki  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $KCl$  gibi kimyasalların derişimi oldukça yüksektir (Erbil 2004). Deniz suyu atık çözeltilerinde bulunabilecek tuz miktarları Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Atık çözeltide bulunan potasyum tuz miktarları (Mordoğan 1997)

|          |             |
|----------|-------------|
| $MgSO_4$ | 218,800 ton |
| $MgCl_2$ | 13,710 ton  |
| $KCl$    | 22,268 ton  |
| $NaBr$   | 20,416 ton  |

Türkiye’de ham tuz üretimi 4 değişik doğal kaynaklar kullanarak yapılmaktadır. Bunlar; Deniz suyundan tuz üretimi, göl suyundan tuz üretimi, kaya madenciliği yöntemiyle tuz üretimi, yeraltı suyundan tuz üretimidir. Deniz ve göl tuzu üretim yöntemi rüzgâr ve güneş ışınlarının etkisi ile tabii buharlaşmadır (Pekin 1984). Günümüzde Türkiye’de potasyum tuzlarının üretilebileceği maden yatağı bulunmamaktadır. Göl ve deniz tuzlarından potasyum üretimi konusunda çeşitli araştırmalar yapılmış ancak endüstriyel üretim aşamasına geçilememiştir. Türkiye’de potasyum klorüre ait ithalat rakamları sırası ile Şekil 1’de verilmiştir.



**Şekil 1.** Yıllara göre potasyum klorür ithalatına ait miktar ve birim fiyat grafiği

Deniz tuzu Türkiye’nin en önemli tuz ürününü oluşturur. Türkiye’de deniz tuzu üretim yapan tesisler Ayvalık ve Çamaltı tesisleridir. İzmir’deki Çamaltı tuzlası yılda 600.000 ton tuz üretmektedir. Ayrıca İstanbul’da Pendik Tuzlası, Edirne’de Tekke Göl ve Adana’da Akdeniz tuzlarında da deniz tuzu üretimi yapılmaktadır. Tablo 3’te bu fabrikalarda işletilen deniz suyunun iyon içerikleri görülmektedir (Çamur and Mutlu 1995).

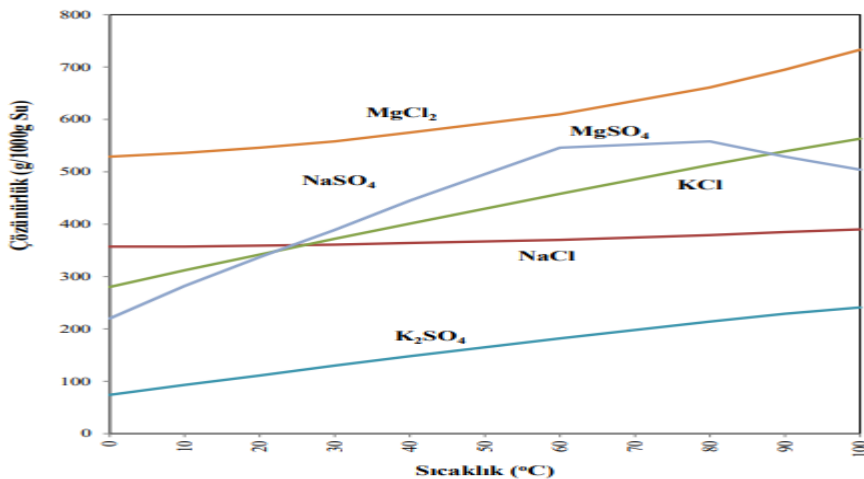
**Tablo 3.** Kaynakların iyon içerikleri (Çamur ve Mutlu 1995)

| Bölge                              | Yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Na <sup>+</sup> (g/L) | K <sup>+</sup><br>(g/L) | Mg <sup>2+</sup><br>(g/L) | Cl <sup>-</sup><br>(g/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L) |
|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Acı Göl                            | 1,110                            | 29,4                  | 0,9                     | 3,2                       | 41,8                     | 26,7                                |
| Tersakan Gölü                      | 1,250                            | 32,0                  | 15,0                    | 69,0                      | 211,0                    | 72,0                                |
| Bolluk Gölü                        | 1,159                            | 48,0                  | 3,8                     | 13,0                      | 52,0                     | 87,8                                |
| Tuz Gölü                           | 1,225                            | 106,0                 | 4,2                     | 21,1                      | 186,2                    | 22,1                                |
| Çamaltı Tuzlası<br>Artık Salmurası | 1,250                            | 61,31                 | 15,0                    | 42,07                     | 188,98                   | 55,57                               |

Türkiye’de ortalama 3,6 milyon ton olan tuz üretiminin yaklaşık %17 İzmir Çamaltı deniz suyu tuzlasından elde edilmektedir. Çamaltı tuz fabrikasında, tuz ayrıldıktan sonra geriye kalan atık salamura hiçbir işlem görmeksizin tekrar denize beslenmektedir. Bu atık salamurada 57. 000 ton KCl diğer tuzlarla birlikte denize deşarj edilmektedir (Erbil 2004). Bu çözelti özellikle katı potas yatağı bulunmayan ve tüm potasyum bileşiklerini yurt dışından satın alan Türkiye için potas kaynağı olarak önemli bir kaynaktır.

### Potasyum klorür üretim yöntemleri

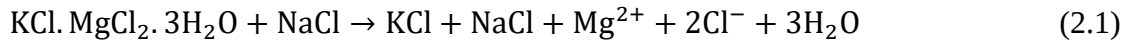
Potasyum klorür üretimi ile ilgili iklim koşulları, ham maddenin yapısı ve endüstriyel ölçekte maliyet hesaplarına bağlı olarak birçok metot geliştirilmiştir. Almanya’da elektrostatik ayrıştırma, Fransa’da sıcak seçimli çözme ve flotasyon, İspanya ve İngiltere’de flotasyon, Kanada ve Amerika’da genellikle flotasyon ve bazı merkezlerde sıcak seçimli çözme ve Rusya’da genellikle sıcak seçimli çözme metotları uygulanmaktadır (Chadwick 1988; Nass 1992). Bu metotların parametreleri elde edilen ham ürünün içeriğine bağlı olarak birçok değişiklikler göstermektedir. Dünyada tuz işletmelerini atık çözelti tuzların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Şekil 2’den görüldüğü gibi bazı tuzların sıcaklıkla çözünürlükleri değişmektedir.

**Şekil 2.** Saf KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı

Silvinit ( $\text{KCl}+\text{NaCl}$ ) , çoğu durumda çözelti madenciliği kullanılmasına ve daha sonra çözültiden KCl geri kazanılmasına rağmen, yüzdürme veya sıcak süzme işlemi ile saflaştırılabilir (Sadan 1979). Alternatif bir KCl kaynağı, karnallittir ( $\text{KCl}.\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ) ve karnallit oluşumunu destekleyen tuzlu sudan geri kazanılabilir (Hildebrand 1918). Bu tür bir iyileşme, hem çevre koşullarında hem de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak deniz suyundan elde edilebilen çeşitli tuzların bileşimi ve çözünürlük ilişkilerinin anlaşılmasına dayanmaktadır (Tomaszewska 2008). Karnallit oluşumu,  $\text{Mg}^{2+}$  ile  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  ile  $\text{SO}_4^{2-}$  oranları yüksek olduğunda teşvik edilir.

Ölü denizde tuzlu sudaki KCl konsantrasyonu %1,2'dir ve okyanus sularında % 0.08'dir (Dave and Ghosh 2006). Ölü Deniz tuzlu suyu, karnallit üretimine çok uygundur, bu da bu bölgelerin tuzlu su kaynaklarından küresel KCl üretiminde baskınlığını açıklamaktadır. Geri kazanılan karnallit, su ile ayrışma ve ardından katı maddenin  $\text{MgCl}_2$  açısından zengin ana çözültiden ayrılması yoluyla silvinite dönüştürülür.

Potasyum tuzlarının göllerden, kuyu sularından ya da madenlerden üretimi ile deniz suyu sisteminden üretimi büyük farklılıklar göstermektedir ve üretim prosesleri birçok patente konu olmuştur. Potasyum tuzları içeriğine bağlı olarak çoğunlukla magnezyum klorür ve sodyum klorür ile beraber çökmektedir. Magnezyum klorür ve sodyum klorür birbirinden çözünürlük farklarına ya da flotasyon özelliklerine bağlı olarak yüksek verimde 2.1 ve 2.2'de verilen reaksiyonlar doğrultusunda ayrılabilir (Sadan 1979).



(Düşük miktarda su ile çözme)



(Flotasyon yada sıcak seçimli çözündürmesi ile)

### **Potasyum Hidroksit**

Potasyum hidroksit (KOH) formülüne sahip inorganik bir bileşiktir ve yaygın olarak kostik potas olarak adlandırılır. KOH genelde renksiz, uçucu, güçlü bir bazdır ve hem sıvı hem de kuru formlarda satın alınabilir. Erime noktası 360 °C, kaynama noktası ise 1327 °C dir. Birçok endüstriyel uygulamaya sahiptir. KOH, birçok yumuşatıcı ve sıvı sabunun yanı sıra potasyum içeren birçok kimyasalın öncüsü olarak dikkat çekicidir. Ticari olarak %90 saf halinde satılmaktadır. %10'luk kısmı ise su ve karbonattır. KOH yağların emülsifikasyonunda ve saponifikasyonunda, protein peptidizasyonunda ve toprak, gres yağı ve yağların giderilmesinde etkili olan bir alkalın temizleme maddesi olarak tanımlanmıştır (Lide 2005).

KOH, çok yönlü bir temizlik maddesidir. Su ve diğer polar çözücüler içinde kuvvetli alkali çözeltiler oluşturarak oldukça bazik bir çözeltilidir. Bu çözeltiler zayıf asitleri içeren birçok asidi etkisiz hale getirebilir. KOH, yüksek termal kararlılık sergileyebilir. Yüksek kararlılığı ve nispeten düşük erime noktası nedeniyle, genellikle toprak veya çubuk halinde eritilerek dökülür, düşük yüzey alanına sahip formlar ve uygun taşıma özellikleri vardır. Hem inorganik hem de organik materyallerde polar bağlara saldıran oldukça nükleofilik bir anyon olan bir OH<sup>-</sup> kaynağı olarak hizmet eder (Oxychem 2001).

KOH'in kullanıldığı başlıca ürünler veya süreçler şunlardır: Gazları kurutmak için dehidrasyon maddesi olarak, yüksek erime noktalı alaşımların ekstrüzyon prosesinde yağlayıcı olarak, deterjan formülasyonlarında alkalini oluşturucu, gübrelerde, demir içeren metallerin kireç çözme işleminde, kimyasal bir kurutucu olarak, alkali pillerde, petrol fraksiyonlarının rafine edilmesinde ve boyalarda. Tarihsel olarak, KOH, güçlü bir kalsiyum hidroksit çözeltisine potasyum karbonat eklenerek yapıldı. Daha sonra çöken kalsiyum karbonatın süzülmesi ve çözeltinin kaynatılması potasyum hidroksit verir ve reaksiyon 2.3'te verilmiştir (Porterfield 2013).



Günümüzde KOH üretilebilmesi için deniz suyundan yada doğal potasyum klorür cevherinden (mesela silvinit) ön zenginleştirme (çözeltilen kristallendirme, flotasyon veya elektrostatik ayırma) ile elde edilen KCl kullanılmaktadır. Sulu çözeltisinden klor alkali prosesi ile KOH ve Cl<sub>2</sub> gazı üretilebilmektedir. En gelişmiş tesisler membran hücreli elektrolize dayanan tesislerdir.

### **Klor alkali prosesi**

Klor-alkali kimyasalları terimi, potasyum klorür veya sodyum klorür tuzlarından, iyon değiştirici bir membran vasıtasıyla, tuzlu su çözeltisinin elektrolizi sonucu olarak aynı anda iki kimyasal maddenin (klor ve bir alkali) üretim işlemidir. En yaygın klor-alkali kimyasalları klor ve sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksittir. Bunların ikincil reaksiyon adımlarında hidrojen gazı, hidroklorik asit (HCl), sodyum hipoklorit, potasyum hipoklorit gibi kimyasallar elde edilir (Speight 2017).

Elektroliz sırasında, sulu çözeltideki tuz (KCl), uyarınca üçlü ürüne dönüşür. Bu ürünlerden klor (Cl<sub>2</sub>) gazı anotta, diğerleri katotta oluşur. Anot ve katotta oluşan maddelerin temasını engellemek esastır. Klor üretiminde başlıca üç proses bulunmaktadır;

- Diyafram hücreli,
- Civa hücreli ve

- Membran hücreli.

Bu üç teknik, elektrotlarda görülen reaksiyonlara ve elde edilen klor ve kostik/hidrojenin tutulma şekline bağlı olarak farklılaşmıştır. Genel işlem reaksiyonu aşağıdaki denkelem 2.4'te verildiği gibidir:



Potasyum klorür çözeltisinin elektroliz edilmesinde temel prensip şudur:

Anot reaksiyonları: Her üç yöntemde de aynı olmak üzere denklem 2,5'te verildiği gibidir:



Katot reaksiyonları: Civa hücreli tesislerde reaksiyonlarla amalgam oluşur ve reaksiyon 2.6'da verilmiştir. Ardından amalgam (2.7)'teki reaksiyonla (K-Hg) parçalanarak KOH oluşumu gerçekleşir.



Diyafram ve membranlı hücrelerde gerçekleşen toplam reaksiyonlar 2.8'de gösterilmiştir.

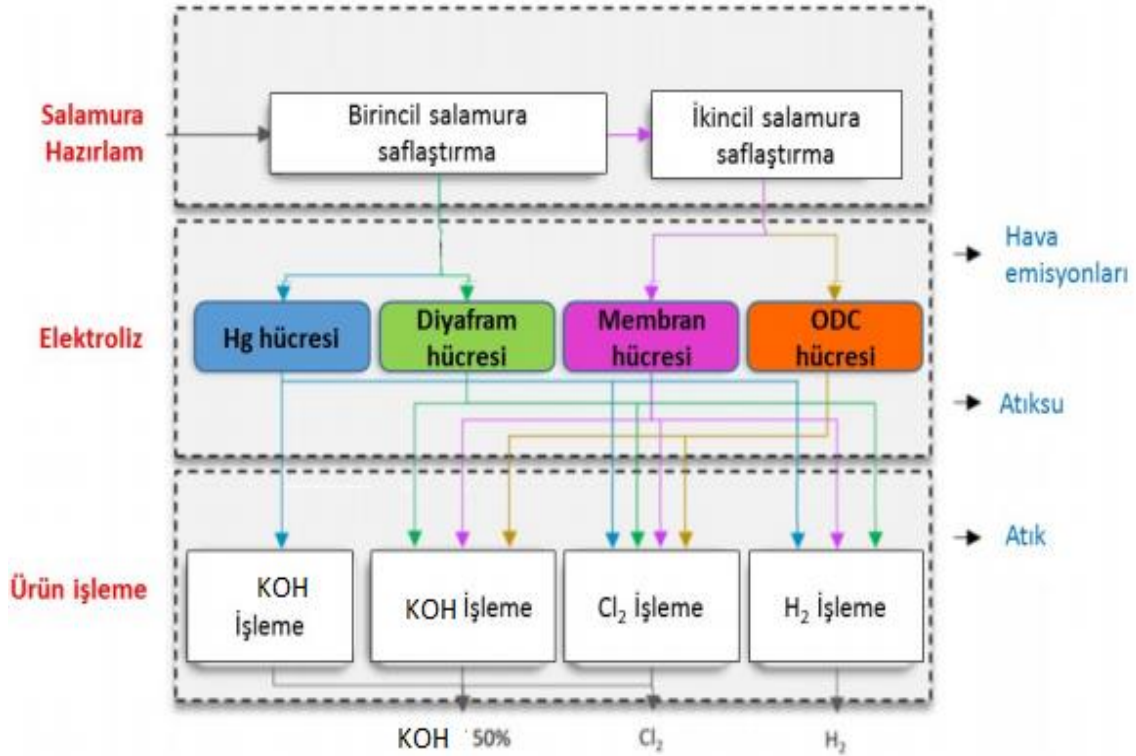


Yukarıdaki üretim reaksiyonlarının yanı sıra başka bazı reaksiyonlar da olur, bu da verimin düşmesine yol açar. Bu yan reaksiyonların başında suyun parçalanıp çözünmüş halde serbest gaz oksijen ( $\text{O}_2$ ), hidrojen ( $\text{H}_2$ ), anotta ortamdaki  $\text{Cl}^-$  ile birlikte suyun reaksiyon vermesiyle hipokloröz asit ve bu asitin suda çözünmüş kloratlara dönüşmesi gelir (Brien 2007).

Kostik potas ve hidrojen, kullanılan teknolojiye bağımsız olarak sabit bir oranda üretilir. Her üretilen ton klor başına: KCl ham madde olarak kullanıldığında, 1577 kg KOH (% 100'lük), 28 kg hidrojen üretilmektedir. Yaygın olarak kullanılmakta olan bu üç prosese ilave olarak, çok daha yeni geliştirilmiş olan "ODC (oksijenle depolarize edilmiş katot)" prosesi de bulunmaktadır. ODC prosesi, membran hücreli sistemden katot bölümünün yapısı itibarıyla farklılaşmaktadır. Katotta, hidrojen oluşumunu bastıran oksijen uygulaması söz konusudur. Burada kullanılan katalizörün seçici etkisi, oksijen tüketim reaksiyonunu teşvik eder ve hidrojen oluşumunu engeller. Reaksiyon, birkaç adımda ilerlemektedir. Genel reaksiyon aşağıda reaksiyon 2,9'da gösterildiği gibidir:



Klor alkali endüstrisinde uygulanan dört proses ana hatları ile Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Bu prosesler arasında, tuz çözeltisi (salamura) hazırlama süreçlerinde farklılıklar bulunmaktadır. Membran ve ODC hücreli prosesler daha saf tuz çözeltisi gerektirmekte, bu nedenle ikincil saflaştırma uygulanmaktadır (Garcia 2017). Şekil 3'te elektroliz sonrası uygulanan ürün saflaştırma aşamalarında, süreçten işleme farklılıklar bulunmaktadır.



**Şekil 3.** Klor-alkali prosesleri

Klor alkali endüstrisinin ana ürünü Cl<sub>2</sub> gazıdır. Klor gazının tüketimi sınırlı olduğundan dolayı depolama problemine ilave olarak ciddi çevre problemi de oluşturmaktadır. Cıva hücresi ile potasyum hidroksit elde edilirken, tuzlu suda bulunabilen vanadyum ve molibden ve amalgamda bağlanan potasyum, diğer proseslerle üretilen kostik potasa kıyasla daha fazla sorun yaratır (Garcia 2017).

Bu tez kapsamında KOH ve HCl üretimi için son yıllarda kullanımı giderek artan bipolar membran elektrodializ teknolojisi araştırılmaktadır. Membran teknolojisi çevre dostu üretim sistemlerinde gittikçe yaygınlaşan bir şekilde kullanılmaktadır. Klasik elektroliz metodu ile bipolar membranlı asit ve bazların üretimi karşılaştırıldığında; bipolar membranlı elektrodializin daha az gaz oluşumu, düşük çalışma maliyeti gibi avantajları olduğu görülmektedir.

## Hidroklorik Asit

Hidroklorik asit (HCl) mürittik asit olarak bilinir. Renksiz bir inorganik kimyasaldır. Kuvvetli asidik olarak sınıflandırılır ve HCl sulu bir çözeltide tamamen iyonlarına ayrışır. HCl, su içeren en basit klor esaslı asit sistemidir. Kaynama ve erime noktaları, yoğunluk ve pH gibi hidroklorik asidin fiziksel özellikleri, sulu çözeltideki HCl konsantrasyona bağlıdır. Örneğin : % 38 HCl, 108,6 °C’de sabit kaynama noktalı bir izotop yapıya sahiptir.

HCl insanlar da dahil olmak üzere çoğu hayvan türünün sindirim sistemlerinde üretilen mide asidinin doğal olarak oluşan bir bileşenidir. HCl plastik için polivinil klorür üretiminde kullanılan önemli bir kimyasal reaktif ve endüstriyel kimyasaldır. Evlerde, seyreltilmiş hidroklorik asit genellikle kireç çözücü olarak kullanılır. Gıda endüstrisinde, hidroklorik asit bir gıda katkı maddesi olarak ve jelatin üretiminde kullanılır (Greenwood 1997).

Hidroklorik asit tarihsel olarak kaya tuzu ve Demir (II) sülfat asitten üretilmektedir. Daha sonra 17. Yüzyılda Johann Rudolph Glauber tarafından kimyasal olarak benzer ortak tuzdan (NaCl) ve sülfürik asitten üretilmiştir ve reaksiyon 2.10’da gösterildiği gibidir (Speight 2016).



HCl kuvvetli bir asit olmasına rağmen, saf bir reaktif olarak mevcuttur. Baz konsantrasyonunu belirlemek için tercih edilen asittir (Greenwood 1997).

Endüstriyel kullanım alanı sahip olan HCl, birkaç farklı yöntemle imal edilir, bunlardan en yaygın olanı plastik hammaddeleri (vinil klorür monomeri gibi) elde etmek için parçalanmış klorlanmış hidrokarbonlardır (etilen diklorür gibi). Bu hidrokarbonlar klorinasyon reaksiyonu esnasında bir yan ürün olarak HCl elde edilir (Nayak 1996).

HCl ile üretilen diğer organik bileşikler arasında polikarbonat, aktif karbon, askorbik asit ve ayrıca çok sayıda farmasötik ürün bulunur. Ayrıca HCl asit-baz reaksiyonlarında hidroklorik asit ile çok sayıda ürün üretilebilir ve bu da inorganik bileşiklerle sonuçlanır. Bunlar arasında demir (III) klorür ve polialuminyum klorür (PAC) gibi su arıtma kimyasalları bulunur ve reaksiyon 2.11’de verilmiştir.



Demir (III) klorür kanalizasyon arıtma, içme suyu üretimi ve kâğıt üretiminde kullanılır (Greenwood 1997). Hidroklorik asit, birkaç farklı işlemle imal edilebilir. Genellikle klorinasyon bir yan ürünü olarak üretilir. Klorinasyon prosesinden ayrıldıktan sonra, hidrojen

klorür içeren gaz akımı absorpsiyon kolonuna ilerler, burada konsantre sıvı hidroklorik asit, hidrojen klorür buharlarının zayıf hidroklorik asit çözeltisine absorpsiyonuyla üretilir. Hidrojen klorür içermeyen klorinasyon gazları daha ileri işlemler için uzaklaştırılır. Nihai gaz akımı, havalandırmadan önce geri kalan hidrojen klorürü çıkarmak için bir yıkayıcıya gönderilir.

Klor-alkali endüstrisinde, klor, sodyum hidroksit ve hidrojen üretmek için tuzlu su çözeltisi (sodyum klorür ve su karışımı) elektroliz edilir ve reaksiyon 2.12’de gösterildiği gibidir:



Saf klor gazı, UV ışığı varlığında hidrojen klorür üretmek için hidrojen ile birleştirilebilir ve reaksiyon 2.13’te gösterilmiştir:



Bu gaz çıkışlarını nihai sulu yıkama sistemlerinde yıkayarak HCl’den arındırmak mümkündür. Bu yolla nihai yıkama olmadan 0,9 kg/ton asit ürün olan HCl emisyonu 0,08 kg/ton değerine kadar düşürülebilir (Speight 2017).

Yukarıda özetlenen çalışmalara göre, potasyum hidroksit ve hidroklorik asit, potasyum klorür çözeltisinin elektrolizi, cıva amalgam diyafram ve membran teknolojisi kullanılarak üretilmektedir. Klor alkali prosesi ile klor gazı üretilebilmektedir. Klor gazının tüketimi sınırlı olduğundan dolayı depolama problemine ilave olarak ciddi çevre problem de oluşturmaktadır. Bu çalışmada BMED prosesi kullanılarak potasyum hidroksit ve hidroklorik asit üretilmesi amaçlanmıştır. BMED prosesinde, klasik yöntemlerle kıyaslandığında gerek çevre kirliliği gerekse enerji tasarrufu açısından önemli avantajları vardır.

## **İyon Değiştirici Membranlar**

### **İyon değiştirici membranların tarihsel gelişimi**

İyon değiştirici membranlar kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine göre iki çözelti arasında ve seçimli geçirgenlik sağlayan bir bariyer görevi görmektedirler. Endüstriyel ölçekte kullanılan ilk iyon değişim membran ayırma işlemi, 1950’lerin sonunda ve 1960’ların başında tuzlu suyun tuzdan arındırılması için etkili ve ekonomik bir teknik olarak kullanılan elektrodializdir. İyon değiştirici membranlı ayırma prensipleri, bu tarihe kadar yaklaşık 100 yıldan fazladır kullanılıyordu. 1890 yıllarda anyon ve katyon içeren bir elektrolit çözeltisindeki iyonların, seçimli olarak membranlardan geçmesiyle keşfedilmiştir (Strathman 2004).

1903 yıllarda, Morse ve Pierce ilk olarak elektrodializi kütle ayırmak için kullanmışlardır. Morse ve Pierce'in elektrotları sıradan bir diyaliz membranı ile ayrılmış iki çözeltiye sokmuşlar ve elektrik potansiyelinin uygulanmasıyla membrandan geçen iyon akışının hızlandığını bulmuşlardır. Yaklaşık 20 yıl sonra, pratik kütle ayırma proseslerinde kullanılacak ilk üç bölmeli elektrodializ hücresi tasarlanmıştır (Donan 1932).

1925 yılında, ilk temel iyon değiştirici membran çalışmaları gerçekleştirildi. Zayıf asit grupları içeren homojen membranlar üretilmiştir. İyonların taşınmasını etkili bir şekilde engelleyen iyon seçici membranların ortaya çıkmasıyla, yani membranın kendisi ile aynı elektrik yüklü iyonların geçişini engellemesiyle, iyonları çok hücreli bir dizilimde, konsantrasyon gradyeni ile ayırmak mümkün hale geldi. 1940 yılı civarında, elektrodializin endüstriyel uygulamalarına olan ilgisi, fenol ve formaldehitin polikondansasyonu ile hazırlanan reçinelerle daha etkili sentetik iyon değişim membranların üretilmesiyle artmıştır (Mayer and Straus 1940).

Elektrodializ, 1940'lı yıllardan itibaren, bir besleme çözeltisi elektrik alanı ve iyon değiştirici membranların kullanılması ile bir ürün ve konsantre bir besleme çözeltisi oluşumunu sağlayan membran temelli bir ayırma işlemine dönüşmüştür (Strathman 2011). İyon değiştirici membran, elektrodializ işleminin ana bileşenidir. Bu membran, levha biçimli bir polimer materyaldir. İyon değiştirici membranlar üçe ayrılır: katyon değiştirici membranlar, anyon değiştirici membranlar ve bipolar membranlar (Koter and Warszawski 2000). Suyun tuzdan ayrılmasını başarılı bir şekilde gerçekleştiren ilk elektrodializ tesisi 1952 yılında Ionics tarafından kurulmuştur (Reahl 2006).

Endüstriyel bir süreç olarak elektrodializin geliştirilmesinin ilk aşamasında, Avrupa ve Güney Afrika'da iyon değişim membranları ve elektrodializ hücresi tasarımı üzerine önemli miktarda temel araştırma gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, tuzlu su kaynaklarından içme suyunun ekonomik üretimi için ilk büyük uygulama ABD'de gerçekleştirildi. Daha sonra elektrodializ uygulaması Orta Doğu ve İran körfez bölgesinde de gittikçe yaygın hale gelmeye başladı. Ters osmoz, ultra ve mikrofiltrasyon membranları ile karşılaştırıldığında iyon değiştirici membranlar kimyasal ve termal kararlılığın yanı sıra çok daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Özellikle katyon değiştirici membranlar, özelliklerini değiştirmeden geniş bir pH aralığında ve yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilir (Strattman, 2000).

Japonya'da farklı bir elektrodializ sistemi kullanımı öngörülmektedir. Sofra tuzu üretmek için deniz suyundan sodyum klorürü yoğunlaştırmakta elektrodializ kullanıldı. Bu uygulamada, membranın elektriksel direnci, işlemin ekonomisi için birincil öneme sahiptir.

Bu gereksinimler çok düşük elektrik direncine sahip, ancak daha az mekanik mukavemete sahip homojen membranların geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrodializ, gıda ve ilaç endüstrisine ve özellikle atık suların arıtılmasına sokulmasıyla, hem hücre sistemi tasarımında hem de membran özelliklerinde, özellikle de kimyasal ve termal stabilitelerinde daha da iyileştirmeler yapılması gerekmiştir (Nishiwaki 1972).

1980'lerin başında endüstriyel bir ölçekte karşılık gelen tuzlardan asitlerin ve bazların geri kazanılması için bipolar membranların kullanılmasıyla, elektrodializ için tamamen yeni bir uygulama alanı açıldı. Bipolar membranlar ADM ve KDM ile birlikte kullanılarak oluşturulan hücre yapısıyla tuzlardan asit ve baz üretilmeye başlanmıştır. BMED prosesinde tuz ayrıştırma esasen konvansiyonel ED ile benzerlik göstermektedir. Farklılık, elektrotlarda oluşan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının, elektroliz işleminde yeniden birleşmemesidir (Alcaraz, 2001). BMED prosesinde, enerji tasarruflu ve bununla birlikte kimyasal olarak kararlı bir halde kimyasal proses endüstrisinde, gıda ve ilaç endüstrisinde ve atık su arıtımında çok sayıda uygulamada kullanılmaya başlanmıştır.

### **İyon değiştirici membranların özellikleri**

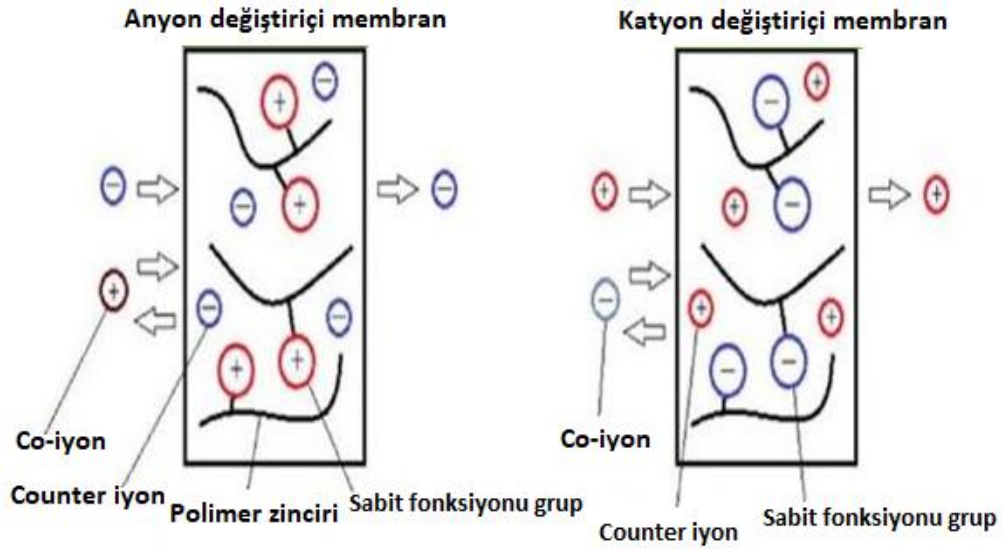
Elektrodializde ve ilgili işlemlerde temel bileşenler iyon değiştirici membranlardır. Üç farklı tipte iyon değişim membranı vardır (Baker 2004):

- Polimer matrisine sabitlenmiş negatif yüklü gruplar içeren katyon değiştirici membranlar,
- Polimer matrisine sabitlenmiş pozitif yüklü gruplar içeren anyon değiştirici membranlar,
- Birlikte lamine edilmiş bir anyon ve katyon değiştirici katmanından oluşan iki kutuplu membranlar.

İyon değiştirici membranlar, yük tipleri bakımından "katyon değiştirici, anyon değiştirici ve bipolar membranlar" olarak sınıflandırılabilir. Bir katyon değiştirici membranda, sabit negatif yükler, gözenekli yapısı içinde hareketli katyonlar ile elektriksel dengededir. Böylece, bir anyon değişim membranda, sabit pozitif yükler hareketli anyonlarla elektriksel dengededir. Bipolar membranlar içeriklerinde en az bir adet iyon değiştirici yapı katmanı bulunur, bu katman ise bir tane katyon değiştirici membrandan (pozitif sabit yüklü) ve bir tane de anyon değiştirici membrandan (negatif sabit yüklü) oluşmaktadır (Strathmann 2011; Wilhelm 2001).

Katyon değiştirici membranlarda kullanılan iyon değiştirici grupları; sülfonik asit, karboksilik asit, fosforik asit, monosülfat ester, mono- ve difosfat ester grupları, fenol, tiyol

ve negatif yük sağlayan diğer gruplardır. Anyon değiştirici membranlarda kullanılan iyon değiştirici grupları; birincil, ikincil ve üçüncül amino gruplar, kuaterner amonyum gruplar, üçüncül sülfonyum gruplar, sulu veya karışık suda pozitif bir sabit yük sağlayan kuaterner fosfonyum gruplar ve alkali metalli taç eterleri gibi organik çözücü çözeltilerdir (Donan 1932). Bununla birlikte, sülfonik asit ve karboksilik asit grupları pratikte katyon değiştirici gruplar olarak kullanılır ve benzil trimetilamonyum grupları ve N-metil piridinyum grupları gibi dördüncül amonyum grupları pratikte anyon değişim grupları olarak kullanılır (Strathman 2013). Anyon ve katyon değiştirici membranların içindeki iyon dağılımı Şekil 4'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.** İyon değişim membran şeması

İyon değiştirici membranların karakteristikleri aşağıdaki özelliklerle belirlenir:

- Polimer ağının yoğunluğu,
- Matris polimerin hidrofobik veya hidrofilik karakteri,
- Polimer içindeki yüklerin tipi ve konsantrasyonu,
- Membranın morfolojisi.

İyon değiştirici membranların özellikleri, bazik polimer matrisi, sabit iyonik yük çeşidi ve konsantrasyonu ile belirlenir. Bazik polimer matrisi büyük ölçüde membranın mekanik, kimyasal ve termal kararlılığını belirler. Genellikle iyon değişim membranlarının matrisleri polistiren, polietilen veya polisülfon gibi hidrofobik polimerlerden oluşur. Bu polimerler suda çözünmez ve düşük derecede şişme gösterir. Bununla birlikte iyonik grupların bağlanmasıyla suda çözünür hale gelebilir. Bu nedenle, polimer matrislerinde genellikle çapraz bağlar oluşturulur.

Çapraz bağlanma derecesi, büyük ölçüde şişmeyi, kimyasal ve termal kararlılığı belirler. Aynı zamanda çapraz bağlar elektriksel direnç ve membranın geçirgenliği üzerinde

büyük bir etkiye sahiptir (Donnan 1911; Donan and Guggenheim 1932). İyon değiştirici membran parametrelerin optimizasyonu ile aşağıdaki özelliklerin elde edilmesi amaçlanmaktadır (Datson and Woodard 1982):

- Yüksek geçirgenlik, yani bir iyon değişim membranı zıt yüklü iyonlara karşı oldukça geçirgen olmalı, ancak aynı yüklü iyonlar için geçirimsiz olmalıdır,
- Düşük elektrik direnç, yani itici güç olarak bir elektriksel potansiyel gradyanı ile karşıt iyonlar için bir iyon değişim membranın geçirgenliği mümkün olduğunca yüksek olmalıdır,
- Yüksek mekanik kararlılık, yani membran mekanik olarak güçlü olmalı ve seyreltik iyondan konsantre iyonik çözeltilere geçişte düşük derecede şişme veya büzölmeye sahip olmalıdır,
- Yüksek kimyasal stabilite, yani membranın uygulanmasına bağılı olarak, 0 ila 14 arasında bir pH aralığında ve oksitleyici ajanların varlığında stabil olmalıdır.

Günümüzde iyon değiştirici membranlar, yakıt hücresi teknolojisi (kimyasal enerjini elektrik enerjisine dönüştürölmesi), elektroliz (klor-alkali işlemi), difüzyon diyalizi (asitlerin tuzdan geri kazanılması) ve elektrodializ gibi farklı pratik uygulamalarda kullanılmıştır.

### **İyon değiştirici membran prosesleri**

İyon değiştirici membranları anahtar bileşenler olarak kullanan ve ticari ölçekte uygulanan çok sayıda elektro-membran prosesi vardır. Tüm bu proseslerin temeli, membran ve elektrik alanı yardımıyla bazı türlerin ayrılmasına dayanmaktadır. Bununla birlikte bu ayırma işlemlerinin kullanım alanları farklıdır ve genel olarak üç gruba sınıflandırılabilir;

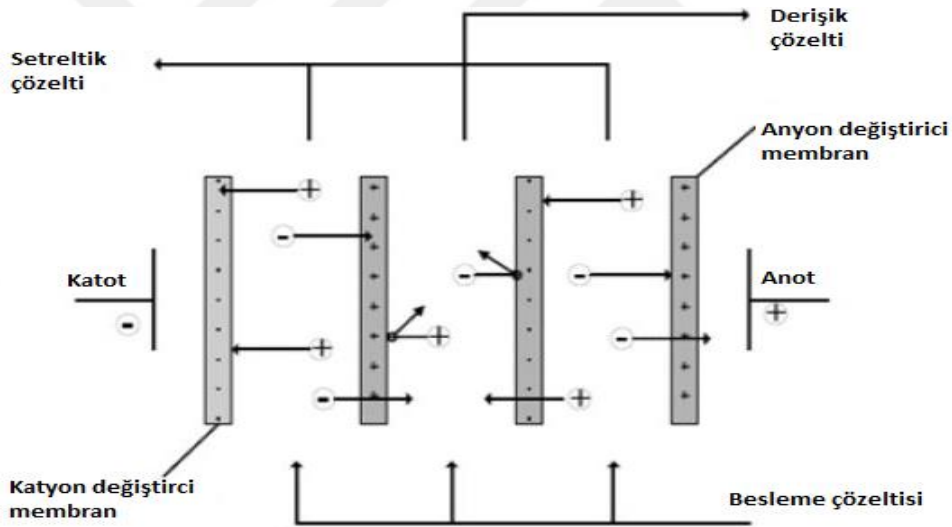
- Ayırma prosesleri; Örneğin, elektrodializ (ED), elektrodeiyonizasyon (EDI), difüzyon diyaliz, elektro-elektrodializ (EED), bipolar membran elektrodializ (BMED) ve Donnan diyaliz (Porter 1990; Noble and Stern 1999; K.N. Mani 1991; Saat 2000).
- Kimyasal sentez prosesleri; Örneğin, klor-alkali prosesi veya hidrojen üretimi (Numes and Peinemann 2001).
- Güç üretim prosesleri; yakıt hücreleri (Tanaka 2007; Service 2002).

Elektrodializ veya klor-alkali gibi proseslerin ortak bir yanı vardır, bu nedenle bu tür proseslere sıklıkla elektrokimyasal bölme veya elektromembran bölme işlemleri de denebilir. Bu tez kapsamında, endüstriyel açıdan büyük bir öneme sahip olan elektrodializ prosesinin uygulamaları ele alınacaktır.

## Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz prosesi, bir elektriksel potansiyel farkının itici güç olarak kullanılması ile katyon ve anyonların sulu çözeltiden ayrıştırılarak, deriştirilmesini ve saflaştırılmasını sağlayan elektro-membran ayırma işlemidir (Banuni *et al.* 2017). ED prosesi, sulu çözeltilerin tuzdan desalinasyon ve konsantrasyonu için kullanılan en yaygın iyon değıştirci membran prosesidir. Elektrodiyalizdeki ilerleme, yenilenmiş mekanik ve kimyasal özellikleri ile daha çok gelişen iyon değıştirci membranlar ile ilişkilendirilmektedir (Baker 2004).

Temel ED ünitesi, elektrotlar ile birbirine bağlanmış birkaç hücre çiftinden oluşur ve bir membran yığını olarak adlandırılır. ED prensibi, sırasıyla bir anot ve bir katot arasında alternatif olarak düzenlenmiş bir dizi anyon ve katyon değıştirci membrandan oluşur ve Şekil 5'te gösterilmiştir. ED prosesinde iyon taşınması için itici güç, anot ve katot arasında uygulanan bir elektrik potansiyelidir. KDM anyonları reddederken katyonların geçişine izin verir, ADM ise anyonların geçişine izin verir ancak katyonlara izin vermez. Sonuç olarak, iyonlar konsantre bölmelerde birikir ve seyreltme kanallarında tükenir (Strathman 1994).



**Şekil 5.** Elektrodiyalizin temel çalışma prensibi

Anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Elektrodiyaliz prosesinde, iki ana hücre konfigürasyonu ile yapılır. Bunlar; çok membranlı hücreler ve elektroliz hücreleridir (Townsend 1989). Elektrodiyaliz sistemleri uygulamada, elektriksel olarak seri bağlanan ve paralel olarak hidrolik akış beslenen çok sayıda bölmeden oluşur. Bipolar Membran Elektrodiyalizi uygulamaları çok membranlı

hücreleri ile yapılır. Çok membranlı hücrelerde, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ayrılmaya müdahale etmez ve elektrodializ işleminin bir parçası değildir. Elektrotlar, akım transferi için elektrolitlere batırılmış basit elektrik terminalleridir. Elektroliz hücresi, her elektrot bölmesinde dolaşan iki çözeltiyi ayıran sadece bir membran ile çalışır. Anot'da oksidasyon reaksiyonları meydana gelirken, katotta indirgeme reaksiyonları meydana gelir (Bazinet *et al.* 1998).

### **Elektrodializ performansını etkileyen parametreler**

Elektrodializ sisteminin performansı, membranların kimyasal doğası, ürün konsantrasyonları, membrandan su geçişi, akım, voltaj ve konsantrasyon polarizasyonu gibi çeşitli faktörlerden etkilenir.

#### ***Akım yoğunluğu ve voltaj***

Akım yoğunluğu, membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Ve uygulanan voltajla birlikte hücredeki toplam direncin bir fonksiyonudur. Akım yoğunluğundaki artış, taşınan iyon sayısının arttığını gösterir. Ayrıca, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Akım yoğunluğu ED' deki ana itici güçtür, çünkü membranlar boyunca taşınan tuzun eşdeğer miktarını belirler. Belirli bir ayırma işlemi için, yüksek akım yoğunluğunun kullanılması daha az membran alanı ve daha düşük işlem süresinin olması demektir. Bu şekilde proses ekonomik olarak daha çekici hale gelir. Bununla birlikte, daha yüksek akım yoğunluğunda, sürecin termodinamik geri dönüşümsüzlüğündeki bir artış nedeniyle özellikle enerji tüketimi artar (Walker 2010). Bu nedenle, elektrik enerjisi maliyeti ile membran maliyeti arasında bir denge vardır. Çoğu elektrodializ işlemi sabit voltaj veya sabit akım veya her iki modun bir kombinasyonu kullanılarak çalıştırılır. Sabit voltaj modunda, yığın boyunca sabit bir voltaj düşüşü korunur ve akım zamanla değişir; sabit akım modunda, sabit bir akım yoğunluğu (genellikle, akım yoğunluğundaki sınırlama % 80'dir) uygulanır ve sabit akım yoğunluğunu korumak için voltajın değişmesine izin verilir (Frilette 1956).

#### ***Akım verimi ve enerji tüketimi***

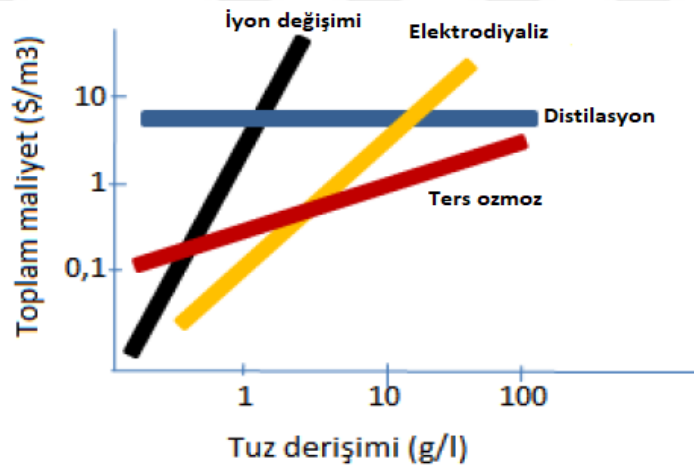
Elektrodializ' de, akım veriminin azalmasına aşağıda verilen çeşitli faktörler sebep olabilir:

- Mükemmel olmayan geçirgenlik veya istenmeyen iyonların transferi
- Akımın, elektrolit çözeltileri ile temas etmeyen spacer'ın aktif olmayan yüzeylerinden geçişi.
- İyonların ya da moleküllerin difüzyonu ve geri difüzyonu.

Akım verimi, aynı elektrolit kütlesini oluşturmak için gereken teorik (C teorik) ve gerçek (C gerçek) yüklerin oranıdır. Böylece, toplam akım verimliliği her zaman % 100'den azdır (Walker 2010). Teorik elektrik akımı verimi, iyon değiştirici membranlara doğru taşınan yüklerin sayısı ile orantılıdır, bu durum aşağıdaki denklem 2.17 verildiği gibidir:

$$\text{Akım verimi} = \frac{C_{\text{teorik}}}{C_{\text{gerçek}}} \quad (2.17)$$

Enerji tüketimi açısından diğer prosesler ile karşılaştırıldığında elektrodializde enerjinin pahalı bir biçimi olan elektrik kullanılırken damıtmada daha ucuz ısı kullanılır. İyon değişimi için çok az doğrudan enerji ihtiyacı vardır, ancak reçinelerin rejenerasyonu için kullanılan kimyasallar önemli maliyetler getirir. Ayrıca toplam maliyete göre bu prosesler karşılaştırıldığında çok düşük tuz konsantrasyonlarında en ekonomik sürecin iyon değişimi olduğunu Şekil 6'da görülmektedir.



**Şekil 6.** Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması

Teorik elektrik akımı  $I_{\text{teorik}}$ , iyon değiştirici membranlara doğru taşınan yüklerin sayısı ile orantılıdır, bu durum denklem 2.18 verildiği gibidir:

$$I_{\text{teorik}} = z \cdot \Delta C \cdot F \cdot Q \quad (2.18)$$

Bu denklemde,

Q: besleme akış hızı(litre/san),

$\Delta C$ : seyreltik ve derişik çözeltiler arasındaki molar derişim farkı (mol/l) ,

z: tuzun değeri

F: Faraday sabitidir (1 Faraday = 96500 coulomb/ eg veya amper – saniye/ eg).

Teorik enerji tüketimi denklem 2.18.'nin denklem 2.19'de yerine konulması ile ortaya çıkar. Burada, V; teorik voltajdır (Baker 2001).

$$E = V \cdot z \cdot \Delta C \cdot FQ \quad (2.19)$$

### ***Membranlardan su geçişi***

Su geçişi herhangi bir membran boyunca üç mekanizma ile gerçekleşebilir:

- Membrandaki basınç gradyanı nedeniyle konvektif bir akı
- Membrandaki konsantrasyon gradyanı nedeniyle ozmotik akı
- Su moleküllerinin membranlar boyunca taşınan iyonlarla sürüklenmesinden kaynaklanan elektro-ozmotik akı.

Bu mekanizmaların her biri, membran tipine, membrandaki konsantrasyon farkına ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak baskın mekanizma olabilir. Elektro-osmoz daha yüksek akım yoğunluklarında baskındır ve su akışı, aktarılan iyonların akışıyla orantılıdır. Aynı zamanda membran ve elektrolit boyutu, valans ve iyon konsantrasyonuna da bağlıdır. Genellikle, ayrılan tuzun her bir molü için 4-10 mol su taşınır (Strathman 2011).

Membran boyunca su taşınması iki nedenden dolayı yararlı değildir. İlk olarak, elde edilebilecek maksimum ürün konsantrasyonunu sınırlar. İkinci olarak, tuz giderme işlemi sırasında üretilen arıtılmış su miktarını azaltır (Walker 2010).

### **Elektrodiyaliz uygulama alanları**

Elektrodiyalizin endüstride bilinen pek çok uygulaması vardır. Temel uygulama alanları, tuz üretimi, gıda, süt, kâğıt, amino grup asitlerin üretilmesi, ilaç ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi problemlerin giderilmesinde vb. birçok alanda elektrodiyaliz kullanılır. Ayrıca aşağıda verilen endüstriler de diğer uygulama alanlarıdır.

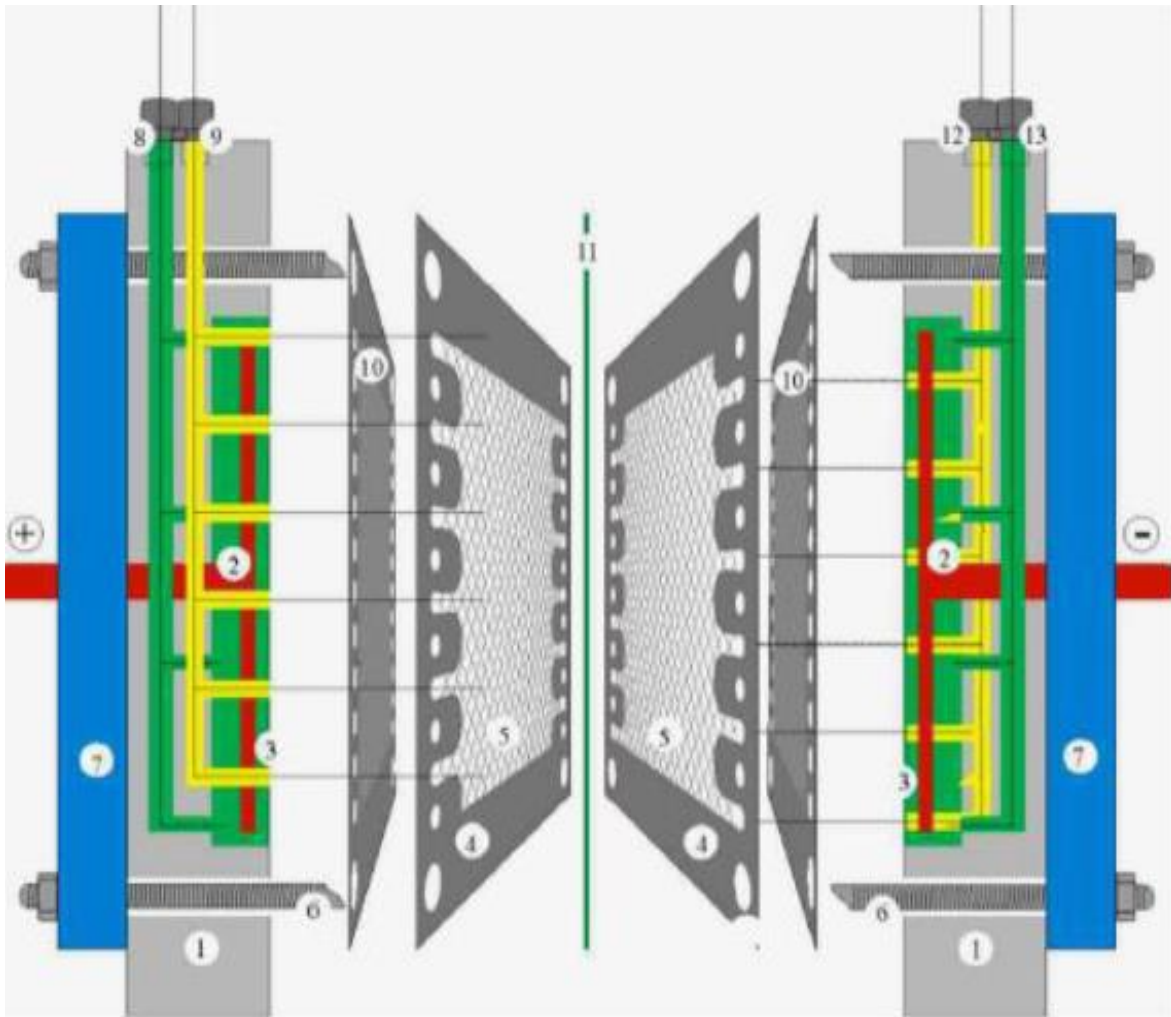
Elektrodiyalizin en yaygın kullanım alanları (Scott and Hughes 2012).

- Atıklardan yararlı ürünlerin ve suyun geri kazanımı
- Gıda proseslerinden tuz ve asitlerin ayrımı
- Medikal çözeltilerin giderimi
- Deniz suyundan tuz eldesi
- Tuzlu su atıklarından bipolar membranlar ile asit ve bazların üretimi
- Asetik asitin geri kazanımı
- Meyve sularından asit geri kazanımı
- Fotografik kimyasalların rejenerasyonu
- Yakıt hücreleri

## Elektrodiyaliz hücresi

Elektrodiyaliz hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına içerir ve Şekil 7’de gösterilmiştir. Elektrik akımının hücrenin içine uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına iyon değişim membranları yerleştirilir. Membran tabakaları arasındaki mesafe küçük olmalıdır. Endüstride, elektrodiyaliz hücrelerindeki membranlar arasındaki mesafe 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir.

Membran tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı artırmak için spacerlar kullanılmaktadır. Pek çok hücre tasarımında, membranı desteklemek ve besleme çözeltisi akışının dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına fraklı dağıtıcılar yerleştirilmektedir (Kraaijeveld 1995).



**Şekil 7. Elektrodiyaliz hücresinin iç kesiti (PCCell GmbH)**

- |                             |                             |                            |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1. Polipropilen üç tabakası | 6. Vidalar                  | 11. Anyon değişimi membran |
| 2. Elektrot                 | 7. Çelik konstraksyonu      | 12. Giriş seyreltik hücre  |
| 3. Elktrot odası            | 8. Giriş anot hücre         | 13. Giriş katot odası      |
| 4. Spacer sızdırmazlık PVC  | 9. Giriş konsantresi hücre  |                            |
| 5. Spacer kumaş             | 10. katyon değişimi membran |                            |

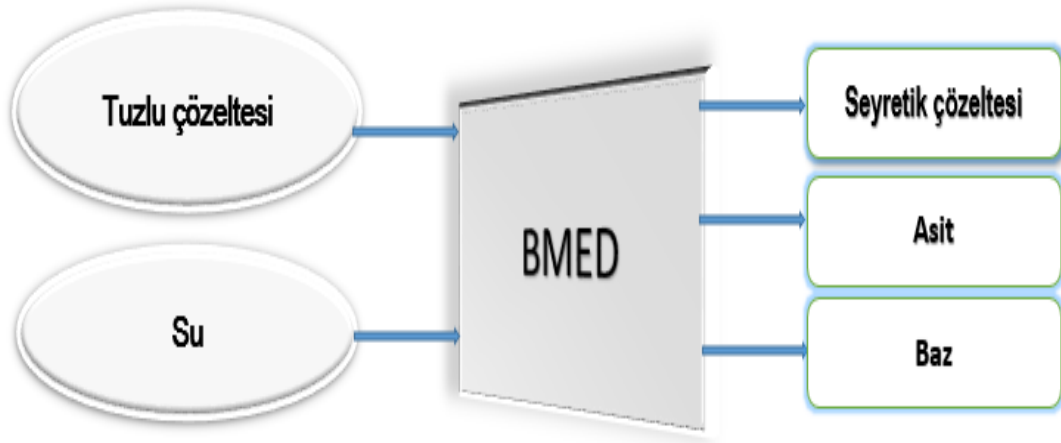
Elektrodiyaliz prosesinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı proses türü vardır. Tüm membran esaslı proseslerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodiyalizin etkinliği iyon değiştirici membranlarının kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamasında, kirlenmiş membran ve elektrotların yenileyle değiştirilmesi kolay olduğundan kesikli prosesler tercih edilir. Endüstriyel uygulamalarda ise kesikli geri döngülü veya sürekli olarak uygulanır (Parauleklar 1988).

### **Bipolar membran ile elektrodiyaliz**

BMED prosesi, membran teknolojisi kapsamında uygulanan yaygın işlemlerden biridir. BM ilk olarak 1950'li yıllarda geliştirilmiş (Koter and Warszwski 2006) olmasına rağmen endüstriyel ölçekli işlemler ilk defa 1980'lerde piyasaya çıkarılmış ve geride bıraktığımız yirmi senede giderek daha da fazla artmıştır (Baker 2004). BM prosesi, katmanlı yapıya sahip fonksiyonel bileşenlerdir. İçeriklerinde en az iki adet iyon değiştirici yapı katmanı bulunur, bu katman ise bir tane katyon seçici membrandan (pozitif sabit yüklü) ve bir tane de anyon seçici membrandan (negatif sabit yüklü) oluşmaktadır (Tongwen 2002).

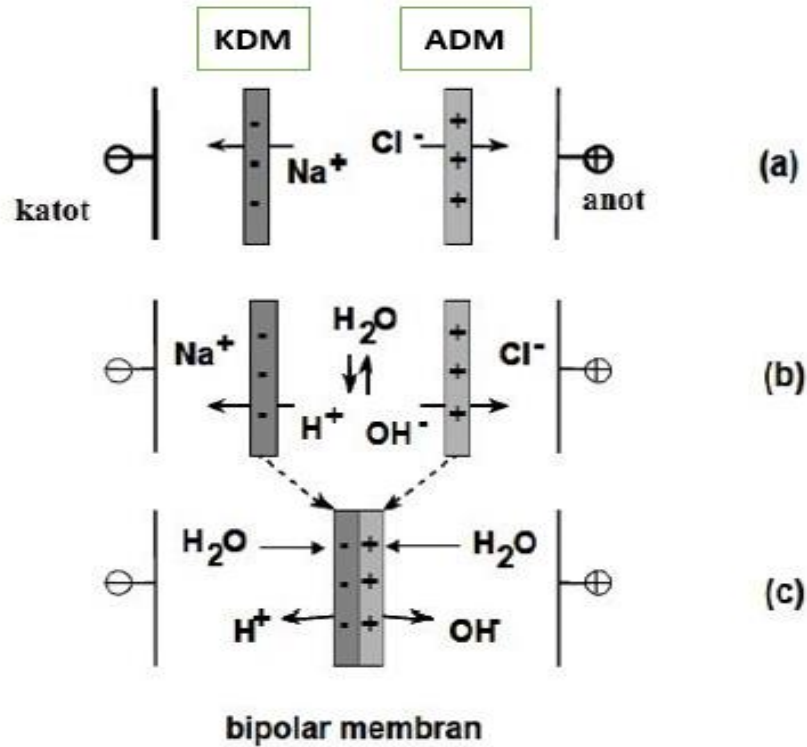
Bipolar membranların suyu ayrıştırma davranışları ilk olarak 1956 yılında Frilette tarafından çalışılmıştır (Frilette 1956). Özellikle, bipolar membranlı elektrodiyaliz (BMED) teknolojisi, konvansiyonel su elektrolizine üstünlüğü nedeniyle, elektrodiyaliz endüstrisi için yeni bir dönüm noktası olmuştur (Yang *et al.* 2014).

BMED teknolojisi, sürekli tekrarlanan BM-KDM-ADM-BM birimlerinden oluşmaktadır. Bipolar membranlar, endüstrinin ve günlük yaşamın birçok aşamasında kullanılır. Örneğin; kimyasal üretim ve ayrıştırma, biyokimya mühendisliği, çevre koruma vb. (Tongwen 2002). Sadece KDM ve ADM ile sınırlandırılan “besleme bölmesine” bir elektrolit konsantre çözeltisi (MX) koyulur ve elektrotlardan verilen doğru akım vasıtasıyla BM içerisinde suyun ayrışması gerçekleşir. Protonlar ( $H^+$ ) katoda ve hidroksil iyonları ( $OH^-$ ) ise anoda doğru hareketlenir. Aynı zamanda, elektrik akımının etkisiyle; katyonlar ( $M^+$ ), anyonik membranlardan ziyade katyonik membranlardan geçerek katoda (negatif) doğru hareket eder. Ardından, BM'nin anyonik geçirgen tarafı ile KDM arasında sınırlandırılan “temel bölme” içerisinde toplanırlar. Benzer şekilde, anyonlar da ( $X^-$ ), katyonik membranlardan ziyade anyonik membranlardan geçerek anoda doğru hareket eder. Sonrasında, BM'nin katyonik geçirgen tarafı ile ADM arasında sınırlandırılan “asit bölmesinde” toplanırlar. Nihayetinde, şu ürünler oluşur: MOH (baz bölmesinde) ve HX (asit bölmesinde). Ayrıca, besleme bölmesindeki tuz çözeltisi tuzluluktan arındırılmış olur (Xu 2002).



**Şekil 8.** Bipolar membran elektrodializ

Bipolar membranların prensipleri şematik olarak şekil 9’da gösterilmiştir. Bu mekanizma, bipolar membranın ara yüzeyinde elektrik taşıyıcı yüklerin azlığından dolayı nispeten yüksek bir direnç vardır ve uygulanan elektrik, bir elektrik alanı oluşturur ve suyun ayrışması bu elektrik alanının etkisi altında iyileştirilmiş bir şekilde meydana gelir (Strathman 2004).



**Şekil 9.** Bipolar membran içinde elektrodialitik suyun ayrışması

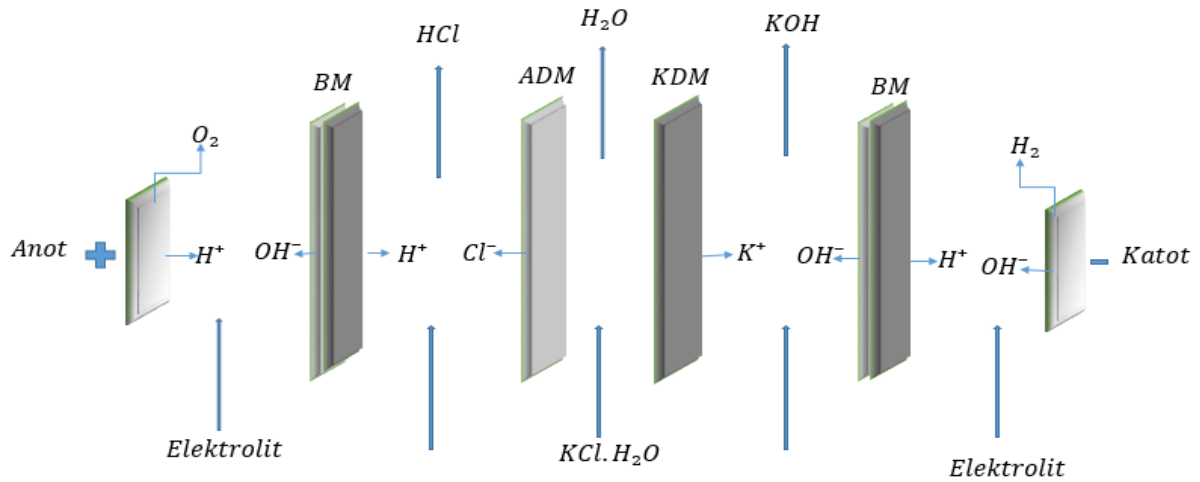
Su molekülleri ve fonksiyonel kimyasal gruplar arasında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki denklemleri verildiği gibidir:





Araştırmacılar, bipolar membran uygulaması/kullanımı ile deniz suyundan asit ve baz çözeltileri üretmeye çalışmıştır. Bipolar membran uygulaması, konvansiyonel elektrolitik yaklaşımlarına nazaran elektrot polarizasyonu kaynaklı enerji masraflarını azaltmaktadır. Suyun ayrıştırılması, teorik olarak 25°C’de 0,83V’luk elektrik potansiyeli ile gerçekleşmektedir. Bir BM boyunca meydana gelen gerçek potansiyel düşüşü söz konusu teorik rakama oldukça yakındır ve bu araştırmanın ilgi alanına da giren 500 ila 1500 A/m<sup>2</sup>’lik akım yoğunluğu için 0,9 ila 1,1V’tur. Membranın potansiyel düşüşlerinin değeri, NaOH’ın 600-700 kWh/ton değerindeki kuramsal enerji tüketimine eşittir. Elbette, gerçek enerji tüketim değerleri, işlem birimlerinde bulunan diğer hücre kümesi bileşenlerinin ohm direncinden dolayı bu kuramsal değerlerden önemli derecede yüksektir (Pourcelly 2002).

Şekil 10’da bipolar membranlar arasına yerleştirilen anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlar sayesinde katyonlar, OH<sup>-</sup> anyonları ile, anyonlar da H<sup>+</sup> katyonu ile birleşerek asit ve baz üretimi eş zamanlı sağlanmaktadır. Bu proseste üç ayrı akış gereklidir: tuz, asit ve baz çözeltileri. Böylece, bir hücre birimi üç ayrı kompartmandan oluşur. Elektrodiyalizde olduğu gibi, iki elektrot arasında 100 hücreye kadar istiflenebilir (Strathmann 2001).



**Şekil 10.** Bipolar membran elektrodiyaliz asit ve baz üretimi

BMED teknolojisi ile yapılan işlemler neticesinde gaz salınımı yaşanmaz. BMED sisteminin işletim ve kurulum masrafları düşüktür (su doğrudan H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarına ayrıştırılır). Bununla birlikte, BMED sistemi ile mekândan tasarruf sağlanmaktadır (tekrarlama hücresinde elektroda gerek yoktur). Üstelik istenmeyen ürünlerin ortaya çıkmasına sebep olabilecek oksidasyon ve/veya redüksiyon (elektrokimyasal reaksiyonlar) yoktur. BMED çevre dostu bir teknolojidir ve birçok alanda uygulanabilme potansiyeline

sahiptir (Tongwen 2001). BMED teknolojisi, kalıntıların (çöktürlerin) değerlendirilmesi veya geri kazanımı ve belirli kimyasal maddelerin üretimi gibi birçok endüstriyel alanda konvansiyonel sistemlere alternatif bir yöntem olarak öne çıkmakta ve endüstriyel alanlardaki uygulamaları gün geçtikçe daha fazla yaygınlaşmaktadır (Yang *et al.* 2014). Ayrıca teknolojik uyumluluk, iyon değişimi, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi diğer teknolojiler ile birleştirildiğinde yeni işlevlere sahiptir. (Huang and Xu 2006).

## Literatür Özeti

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

**Abdullahi *et al.* (2019)** yaptıkları çalışmada, kesirli faktöriyel tasarımı kullanarak BMED ile bir simüle atık çözelti olarak hazırlanan potasyum klorür çözeltisinden potasyum hidroksit ve hidroklorik asit üretimini etkileyen önemli parametreleri belirlediler. Deneylerde kullanılan membran hücresi asit, tuz ve baz bölmelerinden oluşmaktadır. Asit ve baz üretimini etkileyen parametreleri değerlendirmek için kesirli faktöriyel  $2^{4-1}$  tasarımı kullanılmıştır. Proses dört ana faktörün fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu faktörler, başlangıç asit ve baz konsantrasyonları, başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonudur. Normal olasılık ve pareto grafikleri ile başlangıç tuz konsantrasyonunun bipolar membran elektrodializ sistemini etkileyen en önemli parametre olduğunu belirlendi. Sonuçlar ayrıca ana etki grafikleri ve ANOVA metodu kullanılarak istatistiksel olarak analiz edildi. Başlangıç tuz konsantrasyonunun en etkin parametre olduğu her iki istatistiksel bulguyla da doğrulandı.

**Bunani *et al.* (2017)** yaptıkları çalışmada, BMED kullanılarak lityum tetraboratın eritilmesi ile hazırlanan sulu solüsyondan lityum ve borun aynı anda ayrılması ve geri kazanılmasını incelemişlerdir. Sonuç olarak, lityum ve bor kütle transfer hızlarının, uygulanan voltajla maksimum limit voltajına kadar arttığı bulunmuştur. Ayrıca lityum ve borun kütle transfer hızlarının uygulanan gerilim artışıyla arttığını tespit etmişlerdir. Lityum ve Bor'un membran içindeki akılarının, uygulanan potansiyel farkın yanı sıra başlangıç lityum ve bor konsantrasyonundan da etkilendiği tespit edilmiştir. BMED performansı üzerinde birlikte var olan sodyum veya klorür iyonlarının etkisi gözlemlenmemiştir. Deney sonuçlarına göre lityum ve borun ayırma performanslarının %90'lık bir verimle oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Lityum ve borun akım verimliliği, uygulanan voltajdaki artışla birlikte yavaş yavaş azalırken, özellikli güç tüketimi, uygulanan voltajdaki artışla artmıştır.

**Erkmen et al. (2016)** yaptıkları çalışmada, sodyum florürden hidroflorik asit ve sodyum hidroksit üretimini BMED sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Proses parametreleri olarak 0,05, 0,025 M başlangıç tuz konsantrasyonu ve 5, 7,5, 10 V potansiyel değerlerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, 10 V potansiyel ve 0,05 M başlangıç tuz çözelti konsantrasyonunda akım verimliği %98,51 değerine ulaşmıştır. Hidroflorik asit ve sodyum hidroksit için yüzde saflık oranları sırasıyla %99,7 ve %99,1 olduğu bulunmuştur. Bu şekilde yüksek saflıkta asit ve baz üretimini hiçbir zararlı atık madde ve yan ürün olmadan elde etmişlerdir.

**Erkmen and Yapıcı (2016)** yaptıkları çalışmada borakstan borik asit üretimi bipolar membranlarla elektrodializle gerçekleştirilmiştir. Bipolar membran elektrodializiyle borik asit ve sodyum hidroksit üretimi için akım verimliliği %93,13 ile 99,53 arasında bulmuşlardır. Ek olarak, % 99.52 (ağırlıkça)  $H_3BO_3$  ve % 99.12 (ağırlıkça) NaOH saflığa sahip ürünler elde etmişlerdir. Kullandıkları bu yöntemin, herhangi bir zararlı atık malzeme olmadan sodyum hidroksit ve borik asit üretme imkânı verdiğini ve borik asit ve sodyum hidroksit için ticari üretim yöntemlerine alternatif bir işlem sunduğunu ifade etmişlerdir

**Ghyselbrecht et al. (2014)** yaptıkları çalışmada, BMED kullanılarak yaklaşık 75 g/L konsantrasyonunda NaCl içeren bir endüstriyel tuzlu su atığının desalinasyonunu laboratuvar şartlarında araştırmıştır. İki farklı üreticinin bipolar membranları; PCA GmbH ve FuMA-Tech GmbH, elektrik direnci, akım verimi ve üretilen asit ve baz saflığı açısından test edilip incelenmiştir. Her iki durumda da, desalinasyon neredeyse %99 oranında gerçekleşmiştir. Bununla beraber 1,5 HCl ve 2M NaOH nispeten iyi bir saflıkla HCl ve NaOH üretilmiştir. Fumasep bipolar membranlar, elektrik direnci ve akım verimi açısından daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

**Ghyselbrecht et al. (2013)** yaptıkları çalışmada esas olarak NaCl ve KCl'den oluşan bir endüstriyel tuzlu suyu, laboratuvar ölçeğinde geleneksel elektrodializ (ED) ve bipolar membran elektrodializ (BMED) sistemi kullanarak desalinasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada yaklaşık olarak 2M asit ve baz elde etmişler ve tuzlu sudaki klor miktarını %50 oranında düşürmüşlerdir. Her iki yöntemde de endüstriyel tuzlu suyun atık gideriminin laboratuvar şartlarında uygun olduğunu bulmuşlardır.

**Herrero et al. (2020)** yaptıkları çalışmada, bipolar membran elektrodializ prosesi ile yüksek konsantrasyonda tuz çözeltisinden asit ve baz üretimini incelemişlerdir. Sırasıyla HCl ve NaOH için yaklaşık 3,3mol/L ve 3,6mol/L<sup>-</sup> konsantrasyonlara ulaşıldığını belirtmişlerdir. Bu değerler literatürde bildirilen değerlerden neredeyse %50 daha yüksek olduğunu

söylemişlerdir. Bu çalışmada uygulanan akım yoğunluğu  $500\text{A/m}^2$  -  $750\text{A/m}^2$  ve enerji tüketimi  $21,8\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  –  $43,5\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  HCl aralığında olduğu görülmüştür.

**Jiang et al. (2014)** yaptıkları çalışmada, göl tuzlu sularından lityum hidroksit üretimini BMED sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Hücre dizilimi KDM-BM olduğu halde yapılan deneylerde süreç performansı lityum hidroksit oluşumu, akım yoğunluğu ve besleme konsantrasyonu açısından incelenmiştir. Beş katyon değiştirici membran ve dört anyon değiştirici membrandan oluşan konvansiyonel elektrodializ hücresi ile BMED sistemine beslemeden bir ön arıtma işlemi uygulamışlardır. Tuzlu su, konvansiyonel elektrodializ ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile önceden konsantre edildikten ve çöktürüldükten sonra, yüksek saflıkta %98  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tozu elde edilmiştir. Akım yoğunluğu  $30\text{ mA/cm}^2$  ve bir besleme konsantrasyonu  $0,18\text{M}$  olduğunda EDBM işlem maliyetinin  $2,59\text{\$/kg}$  olduğu tahmin edilmektedir. Çevresel hususlar göz önüne alındığında, LiOH üretimi için kurumsal süreç de karşılıklı olarak faydalıdır.

**Li et al. (2016)** yaptıkları çalışmada, bipolar membran elektrodializ prosesi ile atık çözeltilerini sentetik olarak hazırlanan amonyum klorür çözeltisinden hidroklorik asit ve amonyak üretimini incelemişlerdir. Asit ve baz verimi üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu, asit ve baz başlangıç konsantrasyonu, tuz çözelti hacmi ve membran hücre diziliminin etkisini araştırmışlardır.  $110\text{g/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  başlangıç tuz konsantrasyonunda  $48\text{mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda en yüksek asit ve baz konsantrasyonunu  $57\text{g/L}$  HCl ve  $45,85\text{g/L}$   $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  olarak elde etmişlerdir. Amonyum klorürün yüksek başlangıç konsantrasyonu BMED sisteminin akım verimi arttırdığı ve birim enerji tüketimini azalttığı tespit edilmiştir.

**Paleologou et al. (1997)** yaptıkları çalışmada, klor dioksit üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan ve içinde hiç klor safsızlığı bulunmayan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'den NaOH ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elde etmişlerdir. Deneyler iki hücreli EDBM sistemiyle gerçekleştirmişler ve bu sistemde bipolar membran olarak WSI4010/1030, katyon değiştirici membran olarak da Nafion417 kullanmışlardır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda %78 akım etkinliğiyle 46 dakikada  $1,08\text{M}$  NaOH ve 68 dakikada  $0,74\text{M}$  sodyum sulfat elde etmişlerdir. Ayrıca makalede yan ürün olarak kullanılan sodyum sülfatın içindeki sodyumların %25 kadarını sodyum hidroksite dönüştürüldüğü belirtilmiştir.

**Tongwen and Weihua (2002)** yaptıkları çalışmada polipropilen oksitten hazırlanan bipolar membranlar kullanarak sodyum sitratın elektrodializi ile sitrik asit üretmişlerdir. Hücre dizilimi bipolar ve katyon değişim membranların yapılandırılmasına dayanarak çeşitli sodyum sülfat konsantrasyonlarıyla yapılan deneylerde proses performansı sodyum sitrat

oluşumu, iyonik taşınım ve iyon değişimi açısından incelenmiştir. Yapılan deneyler çerçevesinde; enerji tüketimi ve akım verimi açısından optimum sodyum sitrat ve sitrik asit konsantrasyonlarının sırasıyla; 0,25M-1,5M, 0,5M-1,0 M olmasını önermişlerdir.

**Wei et al. (2012)** Yaptıkları çalışmada bir çok sanayi dalında kullanılan sodyum hidroksitin proses sonucunda oluşan atığıyla ilgilenmişler ve sodyum hidroksitin geri kazanımını sağlamışlardır. Bu husula alakalı olarak elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve başlangıç baz konsantrasyonunun NaOH rejenerasyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak düşük enerji tüketiminin ve yüksek akım verimliliğinin elektrolit konsantrasyonunun 0,20–0,30mol/L aralığında, başlangıç baz konsantrasyonunun 0,10-0,25mol/L aralığında ve akım yoğunluğunun 30-60mA/cm<sup>2</sup> aralığında elde edilebileceğini göstermişlerdir.

**Yang et al. (2014)** yaptıkları çalışmada deniz suyu desalinasyonu sırasında ters ozmoz (TO) konsantresinden sülfürik asit - hidroklorik asit karışımı ve sodyum hidroksit üretmeyi amaçlamışlardır. Deniz suyu arıtımında öncül arıtma olarak kullanılan sülfürik asit ve hidroklorik asidin hem taşınması hem de depolanması sıkıntılı kimyasallar olduğu için bu şekilde tesisin kendi asit ihtiyacını karşılamayı amaçlamışlardır. TO konsantresinden kalsiyum ve magnezyum iyonlarını uzaklaştırdıktan sonra deneylere başlamışlardır. Bu deneylerde etkin alanı 88cm<sup>2</sup> olan BMED sisteminin çalışması test edilmiş ve fizibilitesi yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre sürekli modda BMED sisteminde 0,3L/h akış hızı ve 57mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda 1mol/L karışık asit ve sodyum hidroksit üretilmiştir. Membran yüzeylerinde gözle görülür herhangi bir kirlenme olmamasına rağmen hücre direncinde artma meydana gelmiştir. Bu çalışma göstermiştir ki ön arıtma yapılan TO konsantresinden tesisin ihtiyacı olan karışık asit sürdürülebilir bir şekilde üretilabilmektedir.

Literatür araştırması genel olarak BMED prosesi ile inorganik ve organik tuzlardan asit ve baz üretimi, proses performansı üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu, akım verimi ve enerji tüketimi etkisinin incelenmesi gibi çalışmaların yapıldığını göstermiştir. Yapılan çalışmalardan, tuz çözeltilerinden yeni bir atık oluşmaksızın yüksek saflıkta asit ve bazların üretilabileceği, proses performansının yada bu prosesin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğinin proste kullanılan membranların (KD, AD, ve BM) seçimliliğine ve kimyasal kararlılığına bağlı olduğu, proses performansını etkileyen en önemli faktörlerin başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu olduğu çıkmaktadır.

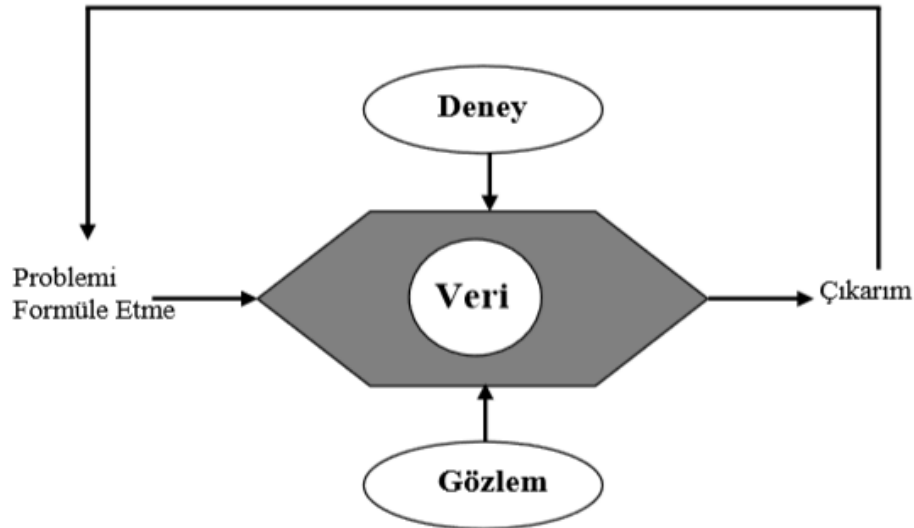
Bu çalışmada KCl tuz çözeltisi anyon değişim, katyon değişim ve özel bir membran türü olan bipolar membranların kullanıldığı bir elektrodializ hücresinde elektrodializi ile

potasyum hidroksit, hidroklorik asit üretimi, ürün içerisindeki safsızlıkları ve enerji tüketimi incelenmiştir.

## Deney Tasarımı

Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi veya belirli bir prosesi tanımlamak ve anlamak için kullanılmaktadır. Bir proses ya da sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir (Montgomery 2017). Deney tasarımı ilk kez 1920'lerde İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ve arkadaşları tarım alanında üretim verimini arttırmak için araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmektedir. Fisher ayrıca, gözlemlenen veri gruplarının ortalamaları arasında önemli farklılıklar olup olmadığını ölçmek için kullanılan ANOVA tekniğini geliştirmiştir (Lazic 2006). Deney tasarımı kimya ve ilaç endüstrisinde uygulansa da, imalat sektöründeki uygulamaları 1970'lere kadar son derece sınırlı kaldı. Amerika'da imalat sektörü, 1980'lerin başında Japon başarısının nedenlerini araştırırken deney tasarımını yeniden keşfetmişlerdir. Japonya'daki Profesör Genichi deney tasarımı taguchi önderliğinde yoğun ve etkili bir şekilde uygulanmıştır (Şirvanç 1997).

Şekil 11'de görüldüğü gibi veriler deneysel çalışmaların ve gözlemlerin kesişim noktasında olmalıdır. Deneysel çalışmalarda değişkenlerin kaynağı her bir test için kontrol edilebilir ya da sabitlenebilir. Ancak gözlemsel çalışmalarda değişkenler kontrol edilemezler sadece veri olarak kaydedilebilirler (Mason *et al.* 2003).



**Şekil 11.** Bilimsel çalışmalarda istatistiksel girdi düzeyi

Genel olarak, deney tasarımının adımları aşağıda verilmektedir

- Etkileri arasındaki gerçek farklılıkları araştırmak, istenen faktörlerin ve düzeylerinin belirlenmesi
- Deneyde her bir faktör için kaç tekrar olduğuna karar verilmesi.

- Veri analizinde kullanılacak tekniklerin belirlenmesi.
- Belirlenen deney tasarımıyla elde edilen deneysel veri sonuçlarının yorumlanması.

Günümüzde deneysel tasarım çalışmalarında faktöriyel tasarım ve taguchi yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak, Taguchi yöntemi ve Faktöriyel deney tasarımı literatürde diğer yöntemlere göre daha az deney ve daha az maliyetle hızlı sonuç verilmesi açısından yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak görülmektedir (Mason *et al.* 2003).

### **Faktöriyel tasarımı**

Faktör tasarımı (1935) ilk kez Fisher tarafından uygulanmıştır. Faktörler arasındaki temel etkileri ve etkileşimi tahmin etmek için kullanılmıştır. İki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkiyi incelemek için mühendislik ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Faktöriyel tasarım tam ve kesirli faktöriyelden oluşmaktadır (Chang *et al.* 2011).

#### ***Tam faktöriyel***

Tam faktöriyel deney tasarımında, tüm parametre seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki kombinasyonların tamamı deney tasarımına dâhil edilir. Bu ise deney maliyetini artıran ve çok zaman alan uzun bir süreçtir. Tam faktöriyel tasarımında faktörlerin ürün/süreç performansına ayrı ayrı ve birlikte olan etkilerini görmek için gerekli deney sayısı aşağıdaki denklem 2.24'te kullanılarak hesaplanabilir:

$$n = a^k \quad (2.24)$$

Formülüyle hesaplanır. Burada,

a = 2, 3, 5

a = Faktörün düzey sayısı,

k = İlgilenilen faktör sayısıdır.

Tam faktöriyel deneylerin analizinde ANOVA teknikleri kullanılmıştır. Bu yöntem parametrenin deney üzerindeki etkisi hesaplanabilir. ANOVA teknikleri, işlem sırasında herhangi bir değişiklik yapmadan farklılıkların kaynağını belirlemeye yardımcı olur. Deney sonrasında ANOVA analizi yapılabilmesi için deneyin en az iki kez tekrar edilmesi gerekmektedir. Böylece deney istatistiksel olarak yorumlanabilir (Breyfogle 2003).

#### ***Kesirli faktöriyel***

Kesirli faktöriyel tam faktöriyel tasarımın kısmi sayısıdır. Faktör sayısı çok yüksek olduğunda, kesirli faktöriyel tasarım tercih edilir. Kesirli faktöriyel tasarım, önemli faktörleri

minimum sayıda deneyle tanımlamaya izin verir. Ekonomik olmasının yanısıra, her bir faktörün çeşitli seviyeleri ile faktörler arasındaki etkileşimler test edilebilir (Montgomery 2017). Deney tasarımı yapmak istediğinizde, deneyden elde edilecek veriler ile harcanan maliyet ve zaman arasındaki ilişki çok önemlidir. Zamandan ve maliyetten tasarruf etmek için, deney sayısını azaltarak kesirli faktöriyel deney tasarımı elde edilir. Kesirli faktöriyel 'de gerekli deney sayısı aşağıdaki denklem 2.25 kullanılarak hesaplanabilir (Chang *et al.* 2011):

$$a^{K-P} \quad (2.25)$$

Burada, a=2, 3, 5

a: Faktör düzey sayısı,

K: İlgilenilen faktör sayısını,

P: Bağımsız jeneratör, simgelemektedir.

P=1 için 1/2

P=2 için 1/4

P=3 için 1/8 olarak isimlendirilirler

Örneğin 8 faktörlü ve 2 seviyeli bir deney tam faktöriyel olarak yapıldığında  $2^8 = 256$  deney yapılması gerekir bunun 1/2 kesri yani 128 deney, yada 1/4 yani 64, yada 1/8 yani 32 deney ile yapılabilir. Deney sayısını kesirli olarak azaltmak tamamen araştırmacıların elindedir.

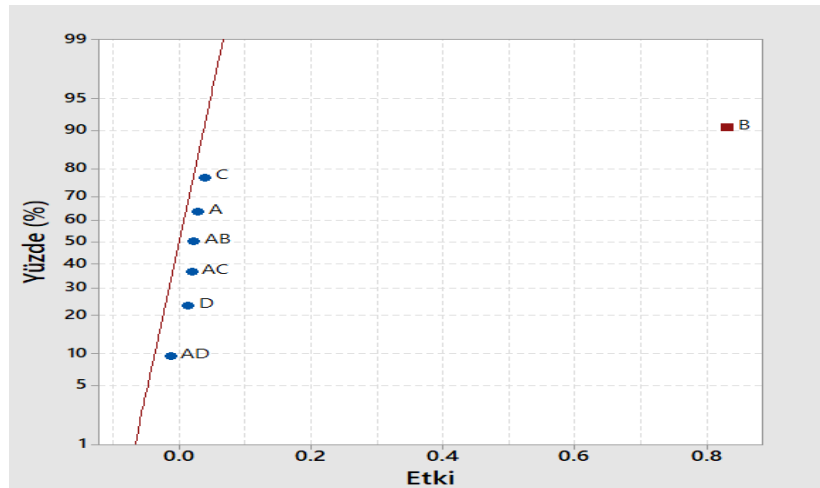
### ***Hesap tablosu yöntemiyle analiz***

Şirvancı (1997) hesap tablolarını şu şekilde açıklamıştır: “Hesap tabloları, deney tasarımı eğitiminin yaygınlaşması sonucu, fabrika ortamında hesaplamayı kolaylaştırmak amacıyla oluşturulmuştur. Örnek olarak L8 tablosu incelenmiştir. Bu tablo, deney sonuçlarının analizi için şu şekilde kullanılır. İlk olarak deney sonucu elde edilen veriler, “gözlem değeri” kolonuna işlenir. Gözlem kolonunun her satırındaki değer, o satırdaki boş hanelere kopya edilir. Daha sonra, her kolonun toplamı alınarak “toplam” satırı doldurulur. Her kolonun toplamı sayı satırındaki rakamlara bölünerek sonuç “ortalama” satırına işlenir. Son basamakta faktörlerin ve etkileşimlerin etki değerlerini bulmak için, her ana kolondaki (toplam 7 tane ana kolon var) ikinci kolonun ortalamasından birinci kolonun ortalaması çıkarılır ve sonuç “etki” satırına işlenir”(Şirvancı, 1997).

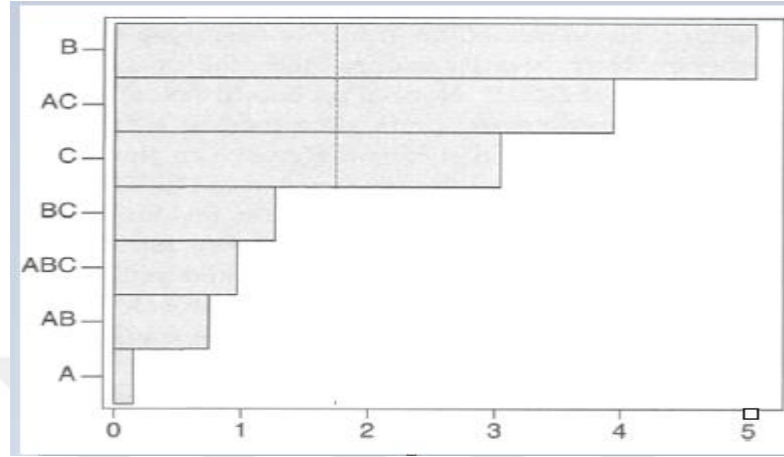
**Tablo 4.** Hesap tablosu örneği (Şirvanç 1997)

|          |        | A    |      | B    |      | C    |      | AB   |      | AC   |     | BC  |      | ABC  |      |
|----------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|
| Standart | Gözlem |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |     |      |      |      |
| Sıra     | Değeri | 1    | 2    | 1    | 2    | 1    | 2    | 1    | 2    | 1    | 2   | 1   | 2    | 1    | 2    |
| 1        | 25     | 25   |      | 25   |      | 25   |      | 25   |      | 25   |     | 25  |      | 25   |      |
| 2        | 21     | 21   |      | 21   |      |      | 21   |      | 21   | 21   |     | 21  |      |      | 21   |
| 3        | 44     | 44   |      |      | 44   | 44   |      | 44   |      |      | 44  | 44  |      |      | 44   |
| 4        | 43     | 43   |      |      | 43   |      | 43   | 43   |      | 43   |     |     | 43   | 43   |      |
| 5        | 38     |      | 38   | 38   |      | 38   |      | 38   |      | 38   |     |     | 38   |      | 38   |
| 6        | 31     |      | 31   | 31   |      |      | 31   | 31   |      |      | 31  | 31  |      | 31   |      |
| 7        | 40     |      | 40   |      | 40   | 40   |      |      | 40   | 40   |     | 40  |      | 40   |      |
| 8        | 36     |      | 36   |      | 36   |      | 36   |      | 36   |      | 36  |     | 36   |      | 36   |
| TOPLAM   | 278    | 133  | 145  | 115  | 163  | 147  | 131  | 156  | 122  | 142  | 136 | 136 | 142  | 139  | 139  |
| SAYI     | 8      | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4   | 4   | 4    | 4    | 4    |
| ORTALAMA | 34,75  | 33,3 | 36,3 | 28,8 | 40,8 | 36,8 | 32,8 | 39   | 30,5 | 35,5 | 34  | 34  | 35,5 | 34,8 | 34,8 |
| ETKİ     |        | 3    |      | 12   |      | -4   |      | -8,5 |      | -1,5 |     | 1,5 |      | 0    |      |
| SIRA     |        | 6    |      | 7    |      | 2    |      | 1    |      | 3    |     | 5   |      | 4    |      |

Normal olasılık grafiği; performans karakteristiğine etkisi olan ve olmayan faktör ve/veya etkileşimlerin ortalama etkilerinin karşı gelen olasılıkları temelinde ölçekli bir grafik kağıdı üzerinde gösterilmesidir. Ortalama sıfır olan bir dağılım için gözlem değerlerinin bir çizgi üzerinde olduğu varsayılır. Normal olasılık grafiğini, her bir faktörün ortalama etkileri ve ilgili etkileşimler belirlenir. Normal olasılık grafiğini üzerindeki etkiler düz çizgiden çok uzaksa, verilerin önemli etkisi olduğu düşünülür. Normal olasılık grafiğın verileri ortalama sıfıra dağıtılsa veya aynı hatta düşerse, bu önemsiz etkiler olarak kabul edilir (Antony 2014). Normal olasılık grafiği Şekil 12’de verilmiştir. Örnek olarak normal olasılık grafiğinden B’nin istatistiksel olarak etkisinin büyük olduğu görülmektedir.

**Şekil 12.** Normal olasılık grafiği

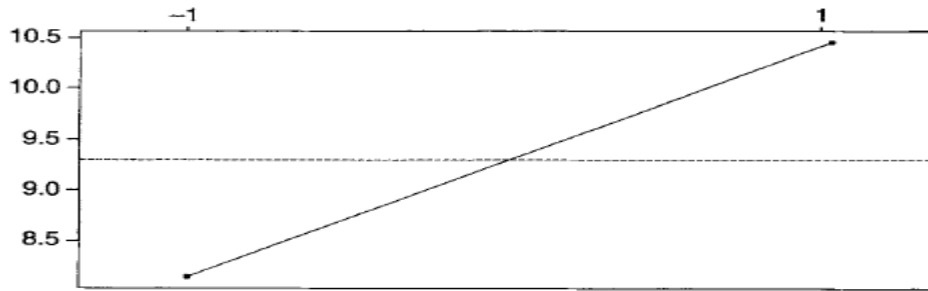
Pareto grafiği; faktör etkisi ve bunların etkileşim etkisinin belirlenmesini sağlar. Şekil 13 gösterdiği gibi, B ve C faktörlerinin ve AC etkileşiminin en önemli olduğunu göstermektedir. Minitab programı, bir hata terimi olduğunda faktörlerin standartlaştırılmış etkilerinin mutlak değerini görüntüler. Normal olasılık grafiği ile pareto grafiğindeki bulguları kontrol etmek her zaman iyi bir uygulamadır (Antony 2014).



**Şekil 13.** Pareto grafiği

Şekil 14 gösterildiği gibi ana etkiler grafiği, bir tasarım parametresinin veya proses değişkeninin her seviyesindeki ortalama yanıt değerlerinin bir grafiğidir. Ana etkinin işareti ve büyüklüğü aşağıdaki gibidir:

- Ana etkinin işareti, etkinin yönünü söyler, Örneğin: ortalama yanıt değeri artırması veya azalması.
- Büyüklük etkisinin gücünü gösterir (Montgomery 2017).



**Şekil 14.** Ana etkiler grafiği

### Taguchi tasarımı

Taguchi tasarımı, Dr.Taguchi tarafından üretilen ürünlerin kalitesini artırmak için geliştirilen ve yakın bir zamanda mühendisliğe uygulanan istatistiksel bir yöntemdir. Taguchi tasarımını aşağıdaki avantajları sahiptir: deneysel değişkenlerin kolay tanımlanması, deney sayısını azalması ve sonuçların değerlendirme işleminin kolay olmasıdır. Çok parametrelili

çalışmalarda, analizdeki adımlar için SN değeri (signal to noise ratio) kullanılır. SN analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı grubu belirler (Bement 1989).

Elde edilen herhangi bir ürünün kalitesi ölçümün niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır (Rosa *et al.* 2009)

**Sistem tasarımı:** Bu adımda tüm malzemeler değerlendirilir, ayrıca mevcut teknolojik yenilikler araştırılır ve sistemde kullanılmasının fizibilitesi yapılır. Bu adımda amaç, minimum maliyetle en iyi ürün tasarımı ve maksimum müşteri memnuniyetidir.

**Parametre tasarımı:** Bu adımda, üretilecek ürünün veya geliştirilecek ürünün özelliklerini optimize etmek için üretimde kullanılan parametreler iyileştirilmelidir. Parametreler için en iyi seviyeler seçilir. Bu adımda, parametreleri bloke ederken, taguchi tarafından geliştirilen ortagonal diziler kullanılır. Ayrıca gürültü oranı (S/N Sinyal/görüntülü) analizi de hesaplanabilir.

**Tolerans tasarımı:** Tolerans tasarımında parametre belirleme çalışmaları sonucu istenilen hedefe ulaşılamadığı durumda yapılan ilave çalışmalardan ibarettir. Bu aşamada gözlenen değerlerden faydalanılarak ürünün hedef değerden sapma göstermesinden kaynaklanan kayıplar bulunur ve bu sapmalar azaltılır.

Çok parametrelili çalışmalarda, analizdeki adımlar için S/N oranı (signal to noise ratio) kullanılır. S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı grubu belirler (Lazic 2006).

Elde edilen herhangi bir ürünün kalitesi ölçümün niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır (Antony 2014).

- **Nominal değer daha iyi**

$SN_N$  değerlerin aşağıdaki denklem 2.26 kullanılarak matematiksel olarak hesaplanabilir:

$$SN_N = -10 \log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)^2 \right) \quad (2.26)$$

- **Daha küçük daha iyi**

Taguchi, yanıt için hedef değerın sıfır olması halinde daha küçük daha iyi durumu olarak tanımlanmıştır.  $SN_L$  değerin aşağıdaki denklem 2.27 matematiksel olarak hesaplanabilir:

$$SN_S = -10 \log_{10} \left( \sum_{i=1}^n \left( \frac{Y_i}{n} \right)^2 \right) \quad (2.27)$$

- **Daha büyük daha iyi**

Burada, daha küçük daha iyi durumunda olduğu gibi  $y_i$  yerine  $1/y_i$  kullanılarak bir yol izlenir.  $SN_L$  oranları aşağıdaki denklem 2.28 matematiksel olarak hesaplanabilir:

$$SN_L = -10 \log \sum_{i=1}^n (\frac{1}{y_i^2})/n \quad (2.28)$$

Yukarıdaki denklemlerde;  $n$  tekrar edilen deney sayısı,  $y$  performans değeridir. Bir proste amaç maksimum değere ulaşmak ise,  $SN_i$  değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa, bu durumda  $SNs$ 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

### **Çok kriterli karar verme yöntemi**

Çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemleri, 1960'lı yıllarda karar vermeye yardımcı olacak bir takım araçların gerekli görülmesiyle geliştirilmeye başlanmıştır. Karar verme farklı alternatiflerin seçilmesi için, yönetim kademesinde bulunanların en önemli ve zor görevlerinden biridir. Karar verme, sadece bilgiyi kullanarak değil, aynı zamanda gelişmiş karar verme tekniklerinin yardımıyla gerçekleştirilmelidir. Dolayısıyla doğru kararların alınması rekabetçi ortamda avantaj kazanmak için gereklidir. Ayrıca bu karar verme sürecine birden fazla amaç ve kriter de dâhil olmaktadır. Bu yüzden işletmelerin önemli kararlarını verirken, bütün kriterleri göz önünde bulunduran çok kriterli karar verme yöntemlerin kullanmaları yararlarına olacaktır (Soner and Önüt 2006).

Karar analiz yöntemleri için genel olarak 3 temel grup vardır:

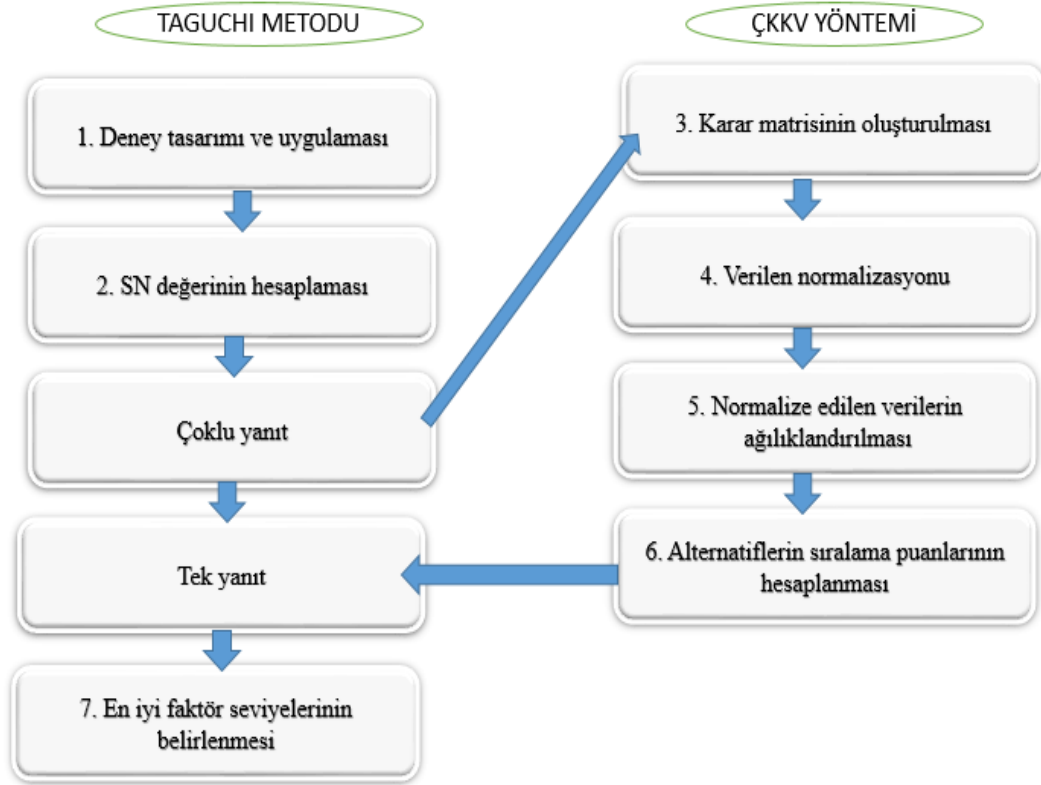
- Tek amaçlı karar verme,
- Karar destek sistemleri,
- Çok kriterli karar verme.

ÇKKV yöntemleri, var olan somut ve soyut ölçütlere veya niteliklere göre, ilgili yöntem ve proseslerle seçeneklerin en iyi olanını sıralamak, sınıflandırmak ya da seçmek için kullanılmaktadır (Özbek 2017). ÇKKV, genellikle birbiri ile çelişen kriterler olması durumunda alternatifler arasından seçim yapmayı içerir ve karar problemi matris şeklinde ifade edilir (Lai and Hwang 1994). ÇKKV yöntemleri, çoklu performans yanıtlarını tek bir tepkiye dönüştürmek için Taguchi yöntemiyle birleştirilir. Böylece, problem tek yanıt iyileştirme problemi haline gelir.

Bu tez kapsamında en çok kullanılan çok kriterli karar verme yöntemleri olan; multi objective optimazyon on the basis of ration analysis (MOORA) ve technique for order

preference by similarity to ideal solution (TOPSIS), taguchi optimizasyon sonuçları ile bütünleştirilecektir. TOPSIS ve MOORA yöntemleri ile taguchi optimazyonu birlikte uygulanarak edilen sonuçlar tek'e indirgenmesi ve optimum şartlara sahip olan deney belirlenecektir.

Şekil 15'te taguchi yöntemlerinin genel prosedürünü adım 1, 2 ve 7'de göstermektedir. Adım 3 ve 6, ÇKKV yönteminin genel uygulama adımlarına atıfta bulunur.



Şekil 15. ÇKKV yöntemleri tabanlı Taguchi yöntemi uygulama prosedürü

### **MOORA yöntemi**

MOORA yöntemi, Brauers ve Zavadskas tarafından 2006 yılında ortaya konulmuştur. MOORA yöntemi, farklı öngörülerin gruplandırılmasına dayanmaktadır. Bu yöntem çeşitli ve karmaşık problemlerin çözümünde uygun kararları alabilmek için kullanılmaktadır. Yöntemle ulaşılan sonuçlar her bir karar seçeneği için ölçülebilir değerler ortaya koymaktadır. En iyi karar seçeneğinin belirlenmesi için elde edilen sonuçlar, karar seçeneklerinin karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle MOORA yöntemi, karar seçeneklerini sıralama ve seçmede etkili bir araç niteliği taşımaktadır. MOORA yönteminde tüm etkenler hesaplanır ve tüm ölçütler dikkat alınmalıdır (Özbek 2017).

### **MOORA yönteminin adımları**

**Adım 1:** Uygun taguchi deney tasarımı ile deneylerin uygulanması ve deney sonuçlar elde edilir.

**Adım 2:** Amaca uygun SN değerleri hesaplanır

**Adım 3:** Karar matrisinin oluşturulması. Adım 2’de hesaplanan SN değerleri kullanılarak karar matrisi tablosu oluşturulur.

$$X_{ij} \begin{bmatrix} X_{11} & \cdots & X_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{m1} & \cdots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n \quad (2.29)$$

**Adım 4:** Normalizyon işlemi: karar matrisi için vektör normalizasyonu eşitlik 2.30’da belirtilmiştir.

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij}}{\left[ \sum_{i=1}^m X_{ij}^2 \right]^{1/2}} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (2.30)$$

**Adım 5:** Matrisin normallize edilmesi: matrisin normalleştirilmesi ölçütlerin maksimizasyon ya da minimizasyon yönlü olup olmadığına bakılmaksızın eşitlik 2.31’de kullanılarak yapılır.

$$y_i = \sum_{j=1}^g X_{ij}^* - \sum_{j=g+1}^n X_{ij}^* \quad (2.31)$$

$X_{ij}^*$ , seçeneğin j. amaca göre normalleştirilmiş performans değerini verir.

**Adım 6:** Ağırlıklandırılmış normalize matris eşitlik 2.32’de kullanılarak yapılır.

$$y_i = \sum_{j=1}^g w_j X_{ij}^* - \sum_{j=g+1}^n w_j X_{ij}^* \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (2.32)$$

g, maksimize edilecek amaçların sayısını,  $y_i$  ise sıralamasına göre birinci sıradaki seçenek en uygun seçenek olarak belirlenir.

### **TOPSIS yöntemi**

TOPSIS yöntemi, Başlangıçta Hwang ve Yoon 1981 tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Daha sonra, 1987’da Yoon ve Hwang yeniden geliştirilmiş ve birçok alanda uygulama imkânı bulmuş çok ölçütü karar verme yöntemidir (Chen 2010). Topsis yöntemi pozitif ideal çözüm ve negatif ideal çözüm olmak üzere iki temel noktaya dayanmaktadır. TOPSIS yöntemi ile tüm seçeneklerin pozitif ideal çözüm ve negatif ideal çözüme olan uzaklıkları hesaplanmaktadır. Topsis yönteminde çözüme ulaşırken, alternatifler arasından pozitif ideal çözüme en yakın, negatif ideal çözüme ise en uzak olan nokta dikkate alınır (Özbek 2017). Bu noktaları belirlemek için aşağıdaki denklemler (2.33 ve 2.34) kullanılır:

Pozitif ideal çözüm,

$$A^* = (v_1^*, v_2^*, \dots, v_n^*) \quad (2.33)$$

Burada;

$v_i^*$  Tüm mevcut alternatifler arasında en iyi olanıdır.

Negatif ideal çözüm,

$$A^- = (v_1^-, v_2^-, \dots, v_n^-) \quad (2.34)$$

Burada;

$v_i^-$  Tüm mevcut alternatifler arasında en kötü olanıdır.

Pozitif ideal çözüm (PİS) ve negatif ideal çözüm (NİS) olmak üzere iki temel noktaya dayanmaktadır PİS'e en yakın mesafe ve NİS'e en uzak mesafedeki seçeneği belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu yöntemde tüm verilerin PİS ve NİS'e olan uzaklıkları hesaplanır ve PİS'e en yakın NİS'e ise en uzak mesafede olan karar seçeneği en iyi karar olarak kabul edilir. Topsis yöntemi karışık algoritmalar ve matematiksel modeller içermeyen basit bir teknik olmasıyla ve aynı zamanda sonuçların kolay yorumlanabilmesi ve kolay anlaşılabilmesiyle diğer yöntemlere üstünlük sağlamıştır.

#### ***TOPSIS yönteminin adımları***

Aşağıda TOPSIS yöntemiyle taguchi yönteminin bütünleşik uygulama adımları verilmektedir.

**Adım 1:** Uygun taguchi deney tasarımı ile deneylerin uygulanması ve deney sonuçlarının alınması.

**Adım 2:** Amaca uygun SN değerlerinin hesaplanması

**Adım 3:** Karar matrisinin oluşturulması. Adım 2'de hesaplanan SN değerleri kullanılarak karar matrisi tablosu oluşturur.

$$X_{ij} \begin{bmatrix} X_{11} & \dots & X_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{m1} & \dots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n \quad (2.35)$$

**Adım 4:** Normalizyon işleminin karar matrisi için vektör normalizasyonu eşitlik 2.36'da belirtilmiştir.

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij}}{[\sum_{i=1}^m X_{ij}^2]^{1/2}} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (2.36)$$

**Adım 5:** Ağırlıklı karar matrisinin  $V_{ij}$  oluşturulması. Öncelikle değerlendirme faktörlerine ilişkin ağırlık değerleri  $W_i$  belirlenir. Daha sonra  $A_{ij}$  matrisinin her bir sütunundaki elemanlar ilgili  $W_i$  değeri ile çarpılarak ağırlıklı karar matrisi,  $V_{ij}$ , Eşitlik 2.37’de oluşturulur.

$$V_{ij} = \begin{bmatrix} w_1 r_{11} & w_2 r_{12} & \cdots & w_n r_{1n} \\ w_1 r_{21} & w_2 r_{22} & \cdots & w_n r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_1 r_{m1} & w_2 r_{m2} & \cdots & w_n r_{mn} \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

**Adım 6:** Eşitlik 2.38 ve 2.39 göre, positif ideal ( $A^*$ ) ve negatif ideal ( $A^-$ ) alternatifler şu şekilde belirlenir:

$$A^* = \{(\max v_{ij} | j \in J), (\min v_{ij} | j \in J')\} \quad (2.38)$$

$$A^- = \{(\max v_{ij} | j \in J), (\min v_{ij} | j \in J')\} \quad (2.39)$$

**Adım 7:** Pozitif ideal çözüm ve negatif ideal çözüm, her bir alternatifin uzaklığının hesaplanması ise positif ideal ayırım ( $S_i^*$ ) ve negatif ideal ayırım ( $S_i^-$ ) ölçüsü olarak adlandırılmaktadır. PİÇ ‘e uzaklığı  $S_i^*$  (2.40) numaralı ve NİÇ’den uzaklığı ise  $S_i^-$  (2.41) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$S_i^* = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^*)^2} \quad (2.40)$$

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^-)^2} \quad (2.41)$$

**Adım 8:** Aşağıdaki eşitlik 2.42, kullanarak son ideal çözüme olan göreceli yakınlık değerini hesaplanır:

$$C_i^* = \frac{S_i^-}{S_i^- + S_i^*} \quad (2.42)$$

Burada:

$C_i^*$ ; Değeri  $0 \leq C_i^* \leq 1$  aralığında değer alır ve  $C_i^* = 1$  ilgili karar noktasının ideal çözüme,  $C_i^* = 0$  ilgili karar noktasının negatif ideal çözüme mutlak yakınlığını gösterir.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler HCl, NaOH, KCl, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fenolftalein ve metil oranj indikatörü MERCK firmasından temin edilmiştir. Bipolar membranlı elektrodializ sistemi, elektrodializde kullanılan membran ve spacerlar ise, PCCell GmbH firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hücre ve spacer özellikleri Tablo 5, 6, 7 ve 8’de gösterilmiştir.

**Tablo 5.** Kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri (PCCell GmbH)

|                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| Hücre tipi                       | ED 64-004             |
| Hücre karakteristiği             | ED/EDBM               |
| Etkili membran alanı             | 64 cm <sup>2</sup>    |
| Membran boyutu                   | 11cm x 11cm           |
| Hücre kalınlığı                  | 0,5 mm                |
| İşleme boyu                      | 8 cm                  |
| Nominal akış / hücre             | 8 L/h                 |
| Birim başına membranlar          | 60 max paça           |
| Etkili membran alanı / birim max | 0,38 m <sup>2</sup>   |
| Anot                             | Titanyum, MMO kaplama |
| Katot                            | Titanyum, MMO kaplama |

**Tablo 6.** Hücre yapımında kullanılan malzemeler (PCCell GmbH)

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

**Tablo 7.** Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı (PCCell GmbH)

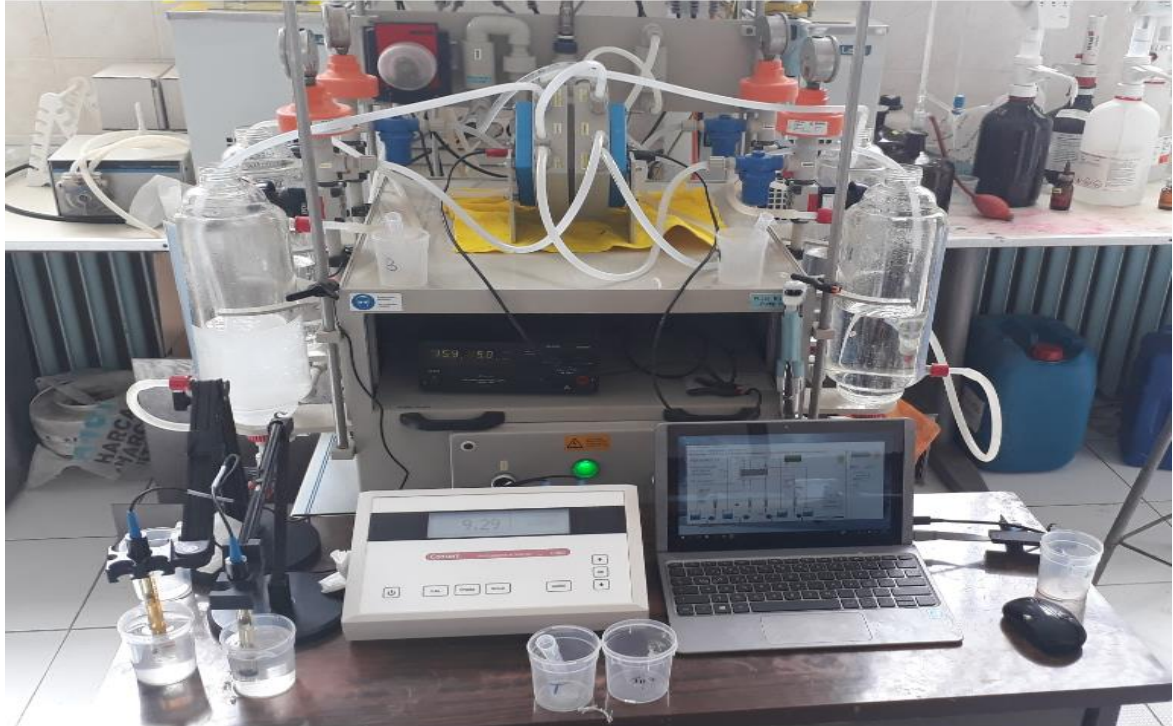
|                     |                                                                         |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Membran boyutu      | 110 mm x 110 mm                                                         |
| Aktif membran alanı | 64x5 cm <sup>2</sup>                                                    |
| Membran boşluk      | Elektrot - membran: 1 mm, hücreleri üzerinde: 0,5 mm                    |
| Membranlar sayısı   | 16 adet (5 adet anyon değişim, 5 adet kation değişim ve 6 adet bipolar) |
| Akım konnektörleri  | 4 mm fiş: ca. 5A max                                                    |
| Proses uzunluğu     | 80 mm                                                                   |

**Tablo 8.** Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell GmbH)

|                                        | PC Acid 60-ED 64004 Anyon değişim         | Standart Seri PC SK-ED 64-004 Katyon değişim |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Genel kullanım                         | Monovalen Asit (HCl/HNO <sub>3</sub> /HF) | Standart desalination tuzdan arındırma       |
| Membran tipi                           | Kuvvetli alkalin amonyum                  | Kuvvetli asidik sülfonik asid                |
| Aktarım numarası                       | >0,95                                     | >0,95                                        |
| KCl (0,1 / 0,5 N)                      | 55                                        |                                              |
| Acid (0.7/3 N)                         |                                           |                                              |
| Direnç / ( $\Omega\text{cm}^2$ )       | ~ 2                                       | ~ 2,5                                        |
| Su içeriği ağırlıkça %                 | ~ 7                                       | ~ 9                                          |
| İyon değişim kapasitesi                |                                           |                                              |
| Kuvvetli bazik (meq/g):                | ca 1,14                                   | n/a                                          |
| Zayıf bazik (meq/g):                   | ca 0,45                                   |                                              |
| Çekme mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> ) | 4 - 5                                     | 4-5                                          |
| Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )             | 160-200                                   | 160-200                                      |
| Takviye                                | Polyester                                 | Polyester                                    |
| Sevk edilen iyonik form                | Cl <sup>-</sup>                           | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 |

### Deney seti

Bipolar membran elektrodializ sistemi, deney seti, pompalama seti ve kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı, pH ve hücreden oluşmaktadır. Deney seti Şekil 16'da verilmiştir.

**Şekil 16.** Deney düzeneği

Pompalama seti ve kontrol panel: 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 ve Şekil 17 ve 18’de verilmiştir.

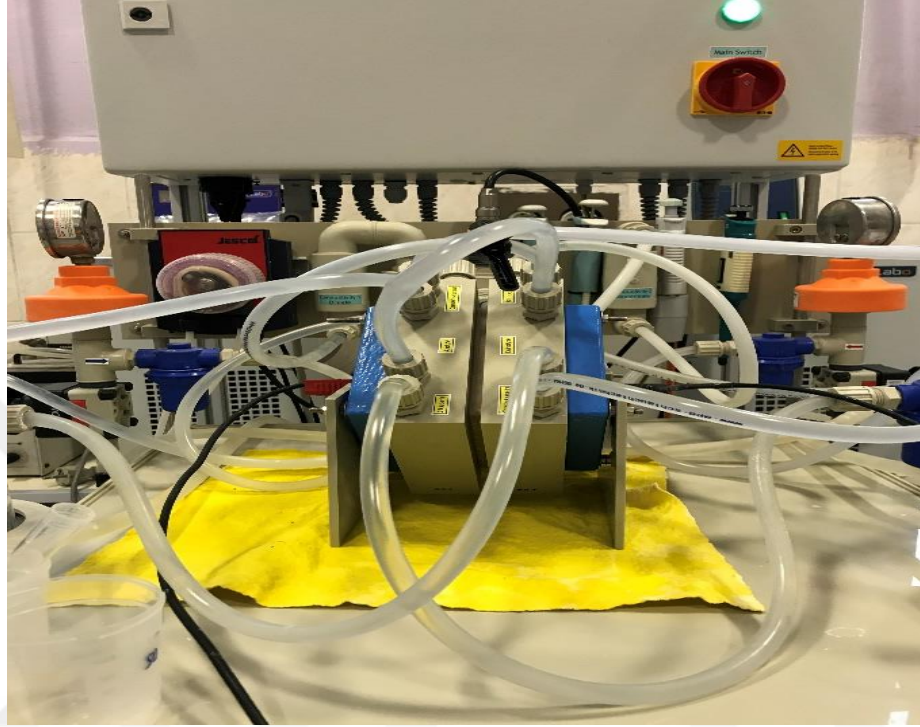


Şekil 17. Pompalama seti

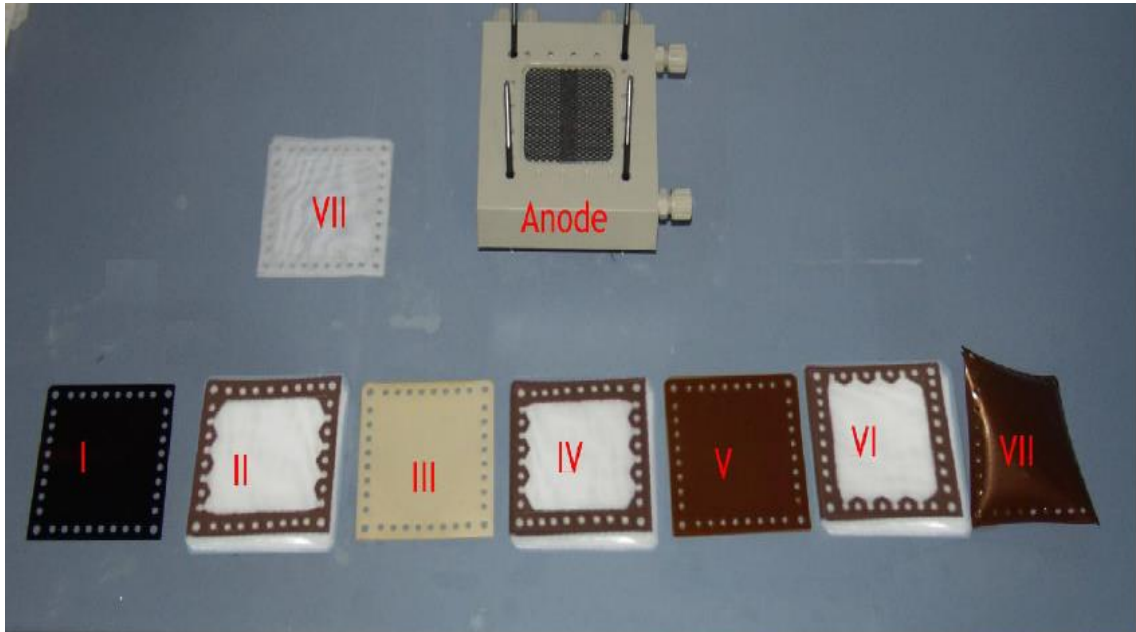


Şekil 18. Kontrol paneli

Hücre; katot, anot, anyon değıştirici (AD), katyon değıştirici (KD), bipolar membran (BM) ve spacerlardan oluşmaktadır. Hüce içerisinde 5 AD, 5 KD ve 6 BM ve 17 spacer kullanarak 17 kompartman oluşturulmaktadır. Bunlardan 5 tanesi tuz (besleme), 5-tanesi asit, 5-tanesi baz ve 2 tanesi elektrolit içindir. Hücre ve bileşenleri şekil 19 ve 20’de verilmiştir.



Şekil 19. Hücre

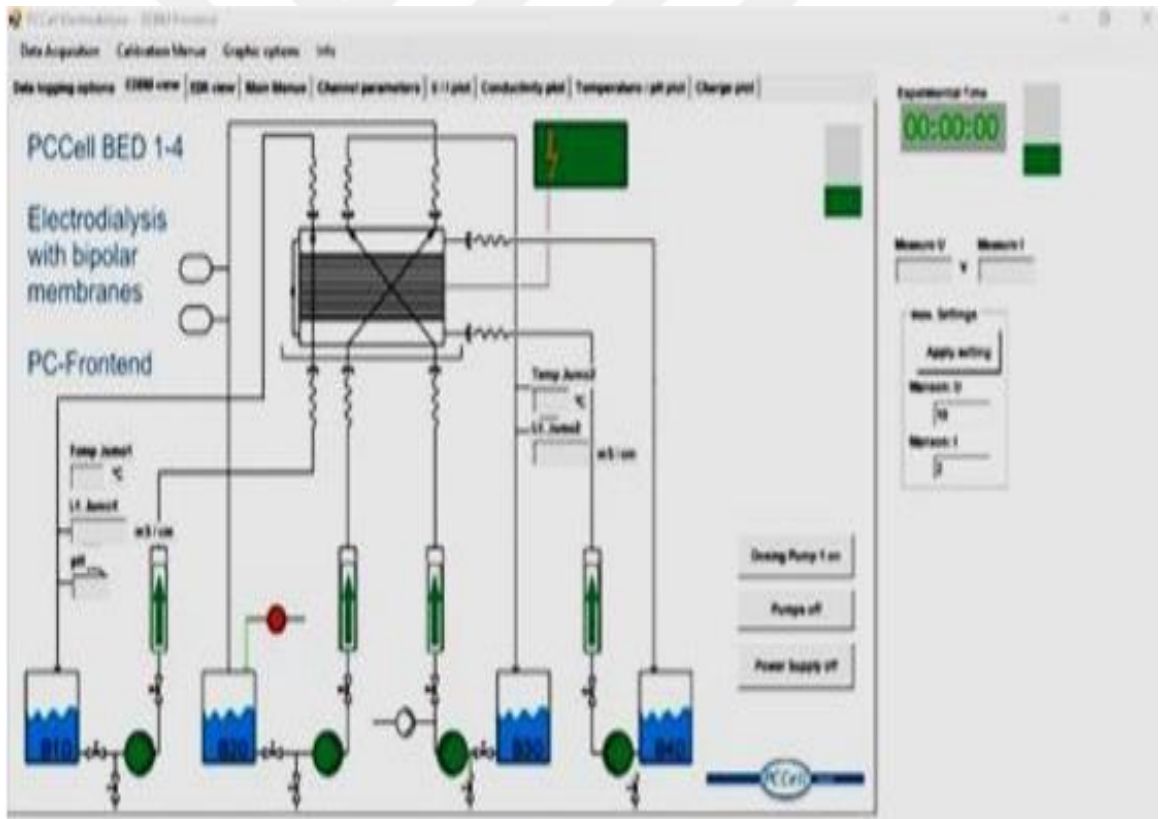


Şekil 20. PCCell ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi (I katyon değışim end membran, II asit spacer, III anyon değışim membran, IV baz spacer, V katyon değışim membran, VI bipolar membran, VII end spacer) (PCCell GmbH)

Sisteme gerekli enerjiyi sağlayabilmek için kullanılan doğru akım güç kaynağı ve software görüntüsü Şekil 21 ve 22’de verilmiştir.



Şekil 21. Doğru akım güç kaynağı



Şekil 22. Software ekran görüntüsü (PCCell GmbH)

pH değerin ölçümek için Şekil 23’te verilen multimetre kullanılmıştır. Çözeltilerde asit ve baz oranı pH seviyesini verir.



**Şekil 23.** Multimetre cihazı-pH ölçümü

### **Analizler**

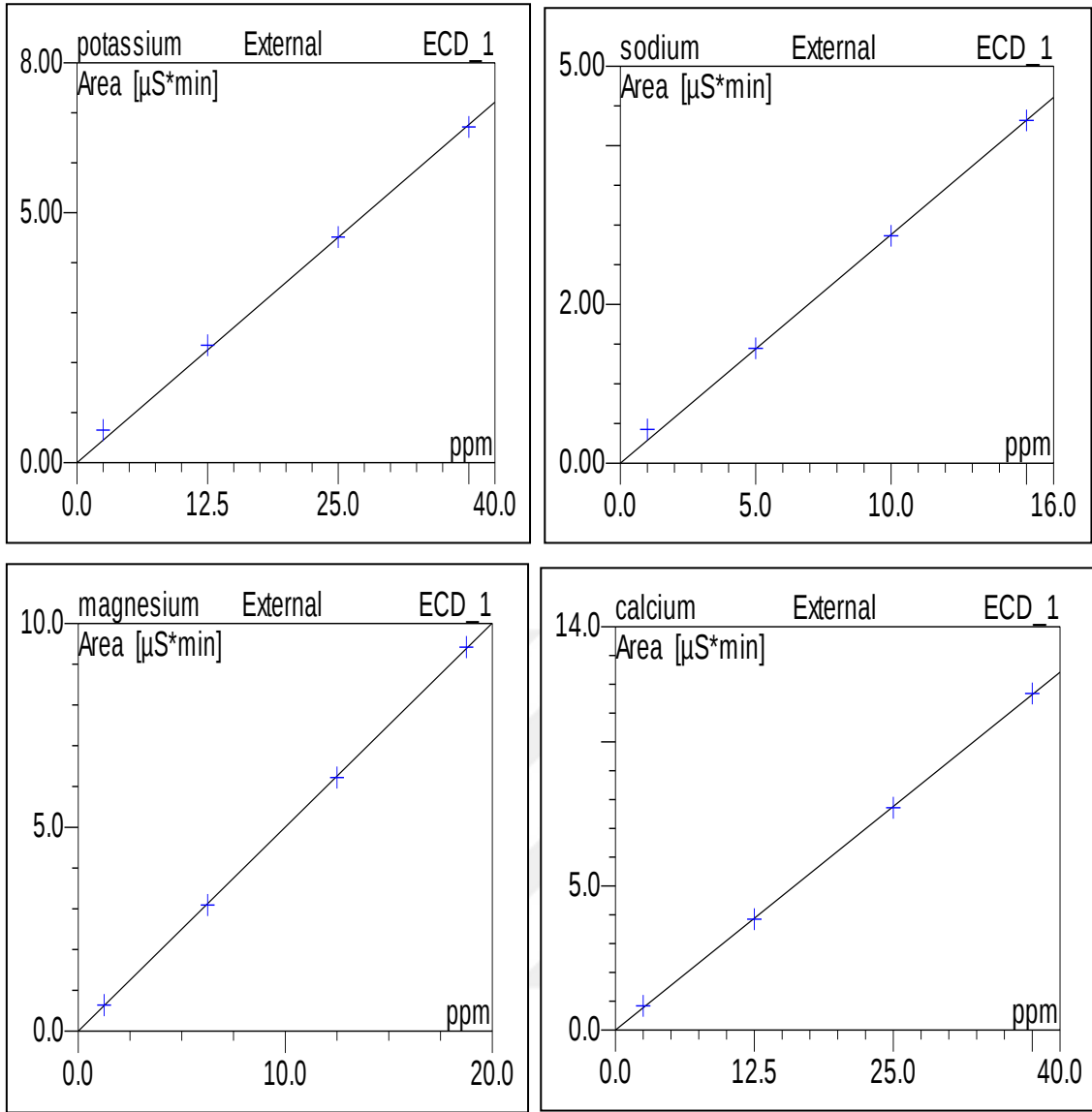
#### ***Kasyon analizi***

Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan iyon kromatograf (Thermo Dionex ICS 1100) ile potasyum, sodium, magnezyum ve kalsiyum analizleri için kullanılmıştır ve Şekil 24 verilmiştir. Analiz için kullanılan iyon kromatografi cihazları, ppm mertebesinde belirli bir ölçüm aralığına sahiptir.



**Şekil 24.** Kasyon analizi için iyon kromatograf (Thermo Dionex ICS 1100)

Potasyum, sodium, magnezyum ve kalsiyum kalibrasyon eğrisi Şekil 25'te verilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre numuneler okunur.



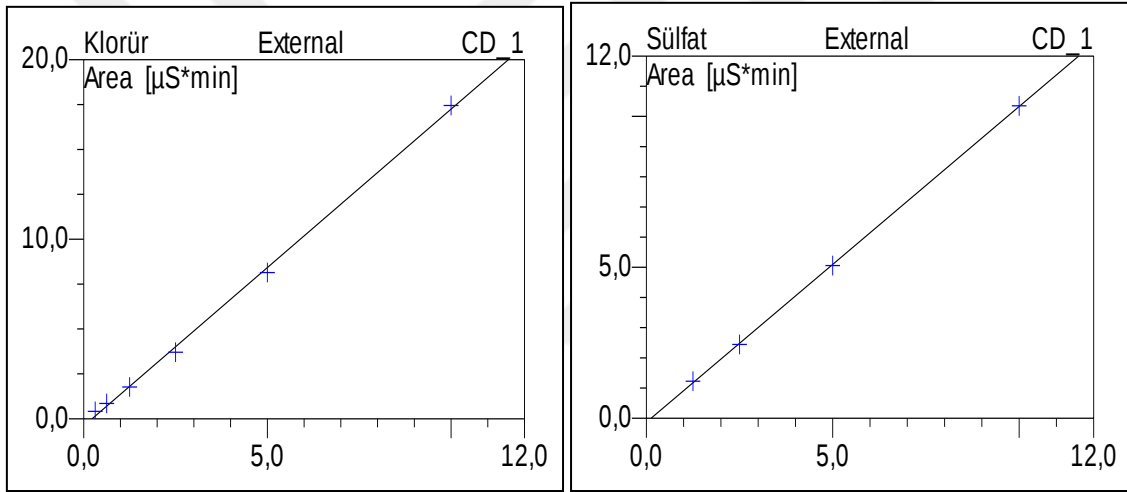
Şekil 25. Potasyum, sodium, magnezyum ve kalsiyum için kalibrasyon eğrileri

### ***Anyon analizi***

Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan iyon kromatograf (Thermo Dionex ICS 3000) ile klörür, sulfat analizleri için kullanılmıştır ve Şekil 26'da verilmiştir. Bu cihazda ppm mertebesinde belirli bir ölçüm aralığına sahiptir. Her bir anyon için ayrı ayrı kalibrasyon eğrisi çizilir. Klörür ve sulfat kalibrasyon eğrisi Şekil 27'de verilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre numuneler okunur.



**Şekil 26.** Anyon analizi için iyon kromatograf (Thermo Dionex ICS 3000)



**Şekil 27.** Klörür ve sülfat için kalibrasyon eğrileri

## Yöntem

### Elektrokimyasal yöntem

Çalışmada elektrokimyasal yöntemi kullanılmaktadır. Bipolar membranlı bir elektrodializ hücresine Şekil 28 uygulanan elektriksel alan ile meydana gelen olaylar aşağıdaki gibi özetlenebilir: Elektrotlarda, aşağıdaki denkleme 3.1 ve 3.2 katodik ve anodik reaksiyonları gerçekleşir:

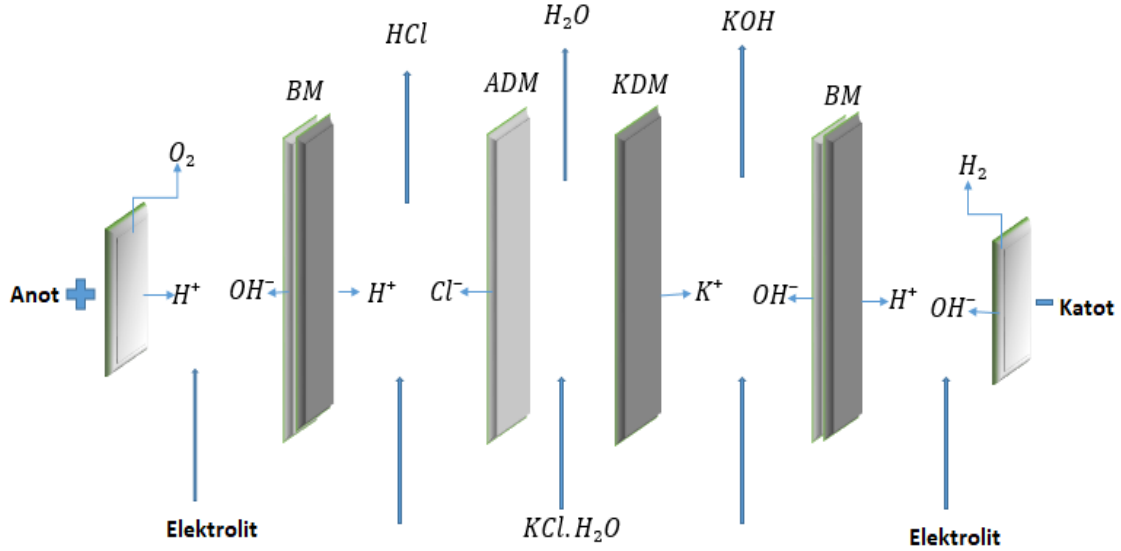
Katodik reaksiyon



Anodik reaksiyonu

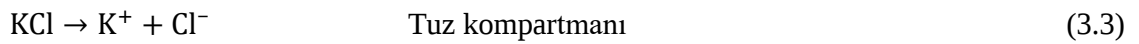


Bipolar membran, bir katyon değiştirici tabaka, bir anyon değiştirici tabaka ve bu iki tabaka arasında yer alan ara yüzeyden oluşmaktadır. BM içerisine difüzlenen su molekülleri hem uygulanan elektriksel alan ve hem de membranın katalitik etkisiyle, BM'nın ara yüzeyinde  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarına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

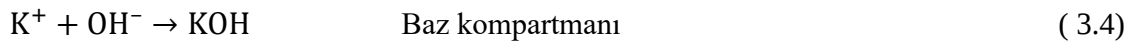


**şekil 28.** Bipolar membranlı elektrodializ hücrede membranların dizilişi

Denklem 3.3'te gösterildiği gibi katyon ve anyon değiştirici membranlar, elektrik alan etkisi ile iyonları uygun kompartmanlara yönlendirir. Besleme akımındaki tuz, sulu ortamda iyonlaşır.



Denklem 3.4'te gösterildiği gibi besleme kompartmanlarında potasyum iyonları katyon değiştirici membrandan taşınarak BM'nın anyon değiştirici tarafından gelen  $OH^-$  iyonları ile birleşerek baz oluştururlar.



Denklem 3.5'te gösterildiği gibi besleme kompartmanlarında klorür iyonları da anyon değiştirici membranlardan taşınarak BM'nın katyon değiştirici tarafından gelen  $H^+$  iyonları ile birleşerek asit oluştururlar:



Toplam hücre reaksiyonu aşağıdaki denklem 3.6'da 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 kompartmanlarda oluşur. Asit kompartmanında HCl elde edilirken baz kompartmanında KOH ve tuz kompartmanında ise büyük ölçüde iyonlarından arındırılmış seyreltik tuz çözeltisi elde edilir.

Bipolar membranlı elektrodializ prosesi için performans kriterleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Üretilen asit ve baz miktarı eşitlik 3.7'e göre hesaplandı:

$$C = \frac{n_t}{V_t} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \quad (3.7)$$

$n_t$  : Herhangi bir andaki asit ya da bazın mol miktarı,  $V_t$ : herhangi bir andaki asit ya da baz hacmi.

- Ürün temelli tuz dönüşümü eşitlik 3.8'e göre hesaplandı:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{C_t - C_0}{C_{\text{Top}}} \times 100 \quad (3.8)$$

$C_t$ : Herhangi bir andaki asit ya da baz konsantrasyonu (mol/L),  $C_0$ : Başlangıçta asit ya da baz tankındaki asit, ya da baz konsantrasyonu (mol/L),  $C_{\text{Top}}$ : Besleme çözeltisindeki tuzun tamamen ürüne dönüştüğünde elde edilecek asit ve baz konsantrasyonu (mol/L).

- Akım verimi ( $\eta$ ) eşitlik 3.9' e göre hesaplandı;

$$\eta = \frac{z(C_t - C_0)VF}{NIt} \times 100 \quad (3.9)$$

$c_t$ ; herhangi bir andaki baz konsantrasyonu (mol/L),  $c_0$ ; baz tankındaki başlangıçtaki baz konsantrasyonu (mol/L),  $V$ ; Herhangi bir zamanda KOH hacmi (L),  $F=96,485 \text{ C/mol}$ ,  $N$ ; Hücre sayısı,  $I$ ; Akım (A),  $t$ ; deney süresi (dk).

- Elektrodializ hücrede enerji tüketimi eşitlik 3.10 e göre hesaplandı;

$$E = \frac{\int_0^t U.I.dt}{60.M.(C_t.V_t - C_0.V_0)} \quad (3.10)$$

$U$ : Potansiyel fark(volt),  $I$ : Akım (amper),  $dt$ : deney süresi (dk),  $M$ : bazın veya asidin moleküler ağırlığı,  $C_t$ : herhangi bir andaki baz konsantrasyonu (mol/L),  $V_t$ : herhangi bir andaki asit ya da baz hacmi.  $C_0$ : Başlangıçta asit ya da baz tankındaki asit, ya da baz konsantrasyonu (mol/L),  $V_0$ : Başlangıç asit ya da baz hacmi.

- Ürün saflığı

Her bir deney sonunda asit tankında HCl ve su, baz tankında KOH ve su, tuz tankında ise su dışındaki tüm kimyasallar safsızlık olarak tanımlanmıştır.

### **Elektrodiyaliz deney protokolü**

Deneyler bipolar membranlı beş odalı elektrodiyaliz hücresinde kesikli akış modunda yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Hücre içerisindeki elektrotlar titanyum kaplamadır. Çalışmada her biri  $64\text{ cm}^2$  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:

- Termostatlar istenilen sıcaklığa ayarlanır ve çözeltiler tanklara yüklenerek çözeltilerin istenen sıcaklığa ulaşması için beklenir.
- Bilgisiyardan 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 doğru 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.

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 sırasında belirli zamanlarda baz asit ve tuz tanklarından numuneler alınarak asit konsantrasyonu, baz konsantrasyonu ve klorür tayini kimyasal yöntemle belirlenmiştir. Deney sonunda ise tuz, baz, asit ve elektrolit tanklarından ayrı ayrı numuneler alınarak anyon ve katyon analizleri yapıldı. Ayrıca deneylerin başlangıcında ve sonunda basınçölçerler vasıtasıyla her bir tankın basınç düşüşü ölçülmüştür.

### **KOH konsantrasyon tayini**

Tayini yapılacak baz çözeltisi 1ml'lik bir erlene alınır ve seyreltilir, üzerine 3-5 damla metil oranj indikatörü damlatılır. Büretten belirli bir normalitede HCl çözeltisi damlatılarak renk sarıdan kırmızıya dönüşür. Harcanan asit konsantrasyonu büretten okundu. Baz konsantrasyonları HCl çözeltisi ile yapılan titrasyonlarla belirlendi.

### **HCl konsantrasyon tayini**

İlk önce NaOH tayini yapıldı. Bunun için belirli bir molaritede HCl çözeltisi hazırlandı. %36,5 luk yoğunluğu 1,189g/ml olan HCl'den 2,1ml alınarak, içinde az miktarda su içeren 250ml'lik balon jojeye 250ml'ye çizgisine kadar saf suyla tamamlandı. Teoride bu çözeltinin molaritesi 0,1 dir ama HCl primer standart bir madde olmadığından Na<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> ile ayarlama gerçek molaritesini bulma işlemi yapıldı. Daha sonra da ayarlanmış HCl çözeltisi ile NaOH molaritesi ayarlandı ve bu şekilde fenol ftalein indikatarü yardımıyla HCl çözeltilerinin konsantrasyonları NaOH ile yapılan titrasyonları ile belirlendi.

### **Klorür konsantrasyon tayini**

İlk başta potasyum kromat indikatör (5%) hazırlandı. Bunun için 5g potasyum kromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) 100ml saf suda çözdürüldü. Daha sonra gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>) molaritesi ayarlandı. Bunun için cam kapaklı tartım kabına 20g AgNO<sub>3</sub> alınıp, kapaksız olarak 100–110°C'de 1 saat kadar etüvde ısıtıldıktan sonra desikatörde soğutuldu. Soğutulan maddeden 0,1mg duyarlılıkta 19,4g kadar gümüş nitratı tarttıktan sonra 1L' lik balon jeje çizgisine kadar saf suyla dolduruldu. Böylece 0,1M gümüş nitrat çözeltisi elde edildi. Teoride bu çözeltinin normalitesi 0,1 dir, ama AgNO<sub>3</sub> çözeltisi primer standart bir madde olmadığından NaCl çözeltisi ile ayarlama (gerçek normalitesini bulma işlemi) yapıldı. Klorür konsantrasyonu belirlemek için tuz çözeltisi belli bir miktarda erlene alınıp ve seyreltildi. Üzerine 1mL potasyum kromat indikatörü (%5) eklendi. Büretten ayarlanan gümüş nitrat çözeltisi ile dolduruldu. Çözeltinin rengi kiremit kırmızısına dönene kadar işlem sürdürüldü. Klörür konsantrasyonu eşitlik 3.12 kullanılarak hesaplandı:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad (3.12)$$

## ARAŞTIRMA ve TARTIŞMA

Bu çalışmada KCl tuz çözeltisi anyon değişim, katyon değişim ve özel bir membran türü olan bipolar membranların kullanıldığı bir elektrodializ hücresinde elektrodializi ile potasyum hidroksit, hidroklorik asit üretimi, ürün içerisindeki safsızlıkları ve enerji tüketimi incelenmiştir. Çalışma üç aşamada olarak planlandı. Bu tez kapsamında birinci aşama kesirli faktöriyel deney tasarımı ile proses üzerinde etkin olan parametreler belirlendi. Deneylerde KOH ve HCl üretimi üzerine uygulanan akım yoğunluğu, başlangıç tuz konsantrasyonu, başlangıç (asit ve baz) konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonun etkileri araştırılmıştır. İkinci aşamada Taguchi deney tasarımı ile KCl'den KOH ve HCl üretimi için optimum şartları araştırılmıştır. Üçüncü aşamada ise Taguchi optimizasyonu temelli için optimum şartlar belirlenmesidir. Farklı performans kriterleri ile parametlerin belirlenmesi çok kriterli karar verme kullanılmıştır.

### Kesirli Faktöriyel Tasarımı Analizi

Bu aşamada kesirli faktöriyel tasarımı ile bipolar membran elektrodializ ile potasyum klorür çözeltisinden potasyum hidroksit ve hidroklorik asit üretimini etkileyen faktörler belirlendi. Kesirli faktöriyel tasarımı gerçekleştirmek için değişken olarak 4 parametre seçilmiş ve 2 düzeyde bir deney planı test edilmiştir. KOH ve HCl üretimini etkileyen parametreleri belirlemek için kesirli faktöriyel  $2^{4-1}$  deney planı kullanılmıştır. Proses dört ana faktörün fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu faktörler, başlangıç asit ve baz konsantrasyonları, başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonudur. Elektrodializ işleminde, performansı üzerine etkili olabilecek faktörlerin seviyeleri Tablo 9'da verilmiştir. Deney planı ise Tablo 10'da verilmiştir. Deney verilerinden elde edilen performans kriterleri Tablo 11'de verilmiştir. Deney sonuçları Minitab 18 programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

**Tablo 9.** Parametreler ve düzeyleri

| Faktörler                                | Sembol | Alt düzey (-1) | Üst düzey (+1) |
|------------------------------------------|--------|----------------|----------------|
| Akım yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> )      | A      | 0,0312         | 0,0781         |
| Başlangıç tuz konsantrasyonu ( g/L)      | B      | 20             | 90             |
| Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (M) | C      | 0,05           | 0,1            |
| Elektrolit konsantrasyonu(M)             | D      | 0,05           | 0,1            |

**Tablo 10.** Deney planı ( $2^{4-1}$ )

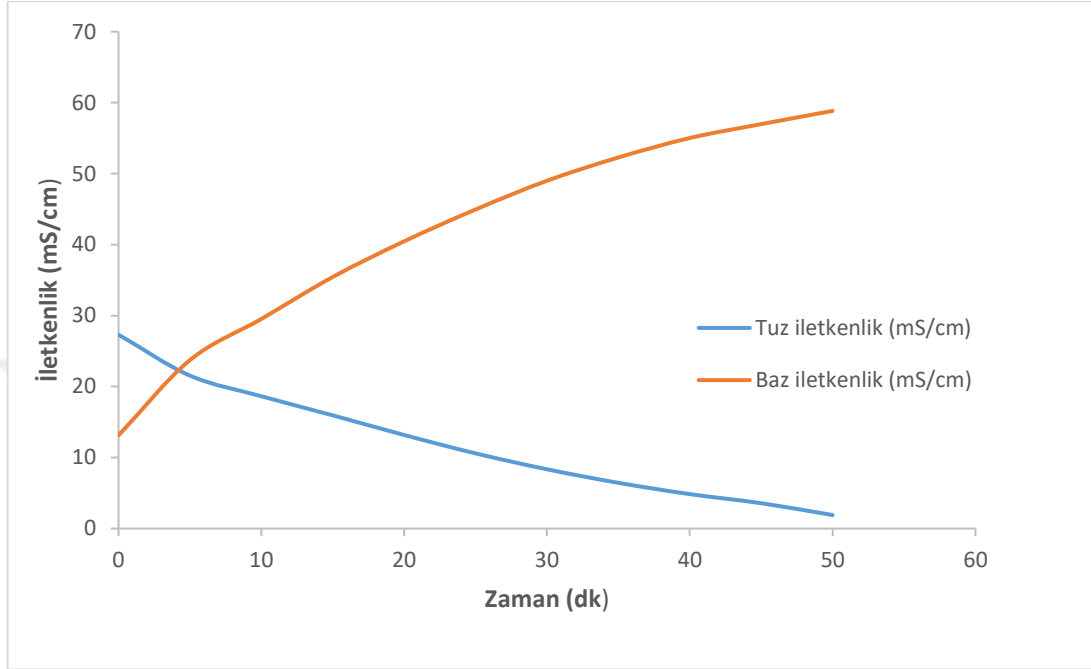
| Deney numarası | Akım yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> ) | Başlangıç tuz kons (g/L) | Başlangıç asit ve baz kons (M) | Elektrolit kons (M) |
|----------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1              | 0,0312                              | 20                       | 0,05                           | 0,05                |
| 2              | 0,0781                              | 20                       | 0,05                           | 0,1                 |
| 3              | 0,0312                              | 90                       | 0,05                           | 0,1                 |
| 4              | 0,0781                              | 90                       | 0,05                           | 0,05                |
| 5              | 0,0312                              | 20                       | 0,1                            | 0,1                 |
| 6              | 0,0781                              | 20                       | 0,1                            | 0,05                |
| 7              | 0,0312                              | 90                       | 0,1                            | 0,05                |
| 8              | 0,0781                              | 90                       | 0,1                            | 0,1                 |

**Tablo 11.** Deney verilerinden elde edilen performans kriterleri

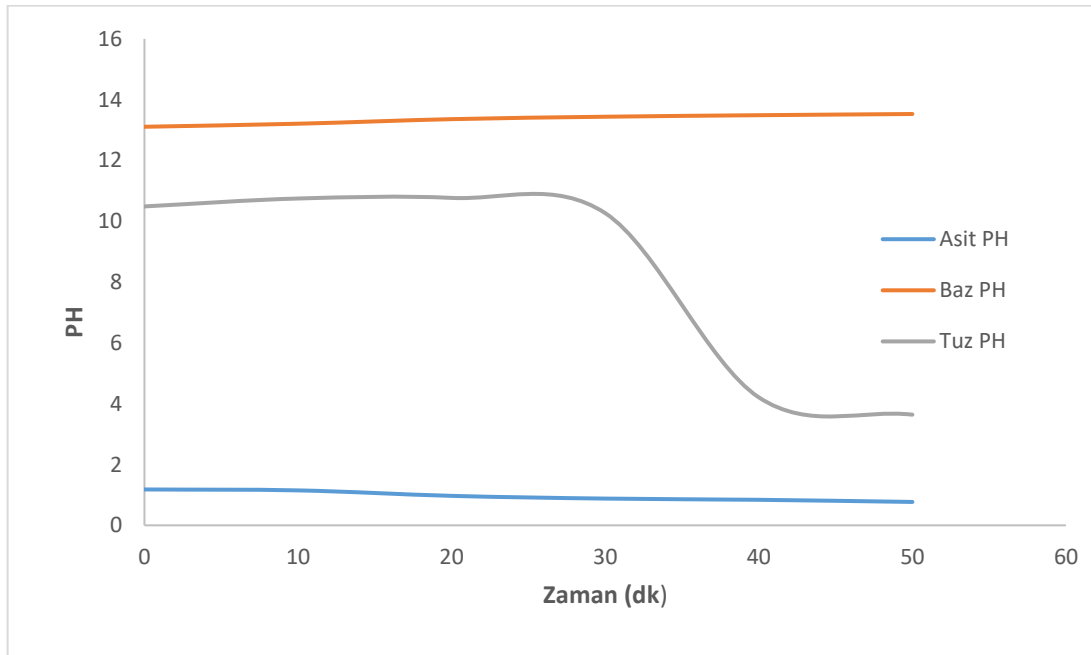
| Deney numarası | C <sub>Asit</sub> (M) | C <sub>Baz</sub> (M) | Dönüşüm asit (%) | Dönüşüm baz (%) | Akım verimi asit (%) | Akım verimi baz (%) | Enerji tüketimi baz kwatt. h/kg | Enerji tüketimi asit kwatt. h/kg |
|----------------|-----------------------|----------------------|------------------|-----------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1              | 0,253                 | 0,250                | 87               | 84              | 80                   | 78                  | 1,48                            | 2,67                             |
| 2              | 0,270                 | 0,268                | 88               | 80              | 84                   | 82                  | 1,99                            | 2,87                             |
| 3              | 1,090                 | 0,960                | 77               | 74              | 80                   | 70                  | 1,83                            | 2,83                             |
| 4              | 1,107                 | 1,061                | 83               | 75              | 74                   | 71                  | 1,93                            | 2,92                             |
| 5              | 0,301                 | 0,296                | 82               | 77              | 71                   | 67                  | 1,62                            | 2,37                             |
| 6              | 0,312                 | 0,303                | 88               | 78              | 84                   | 79                  | 2,05                            | 2,90                             |
| 7              | 1,083                 | 1,051                | 78               | 73              | 75                   | 70                  | 1,95                            | 2,92                             |
| 8              | 1,163                 | 1,033                | 82               | 77              | 76                   | 67                  | 2,15                            | 2,96                             |

Şekil 29 incelendiğinde tuz çözeltisinin iletkenliğinin yaklaşık 2 mS/cm değerine düştüğü görülmektedir. Bu durum tuz çözeltisi iyonlarının büyük bir bölümünün transfer olduğu anlamına gelmektedir. Aynı şekilde baz çözeltisinin iletkenliğinde prosesleme süresi ile arttığı görülmektedir. Şekil 29 proses süresince baz üretildiğini göstermektedir. Şekil 30 incelendiğinde, tuz çözeltisinin, baz çözeltisinin ve asit çözeltisinin pH 'larını göstermektedir. Tuz çözeltisinin pH'sının deney başlangıcında 10 civarında olduğu ve 30. dakikadan sonra tuz pH'sının düşmeye başladığı görülmektedir. Deney sonunda ise bu değer yaklaşık 4 olmuştur. Bunun nedeni asit kompartmanından tuz kompartmanına difüzyonla ortak iyon taşınımı olarak açıklanabilir. Bu etki literatürde tünel etkisi olarak bilinen ve H<sup>+</sup> iyonun mobilitesinden kaynaklanan olgudur (Rottiers *et al.* 2014). Şekil 30'da baz

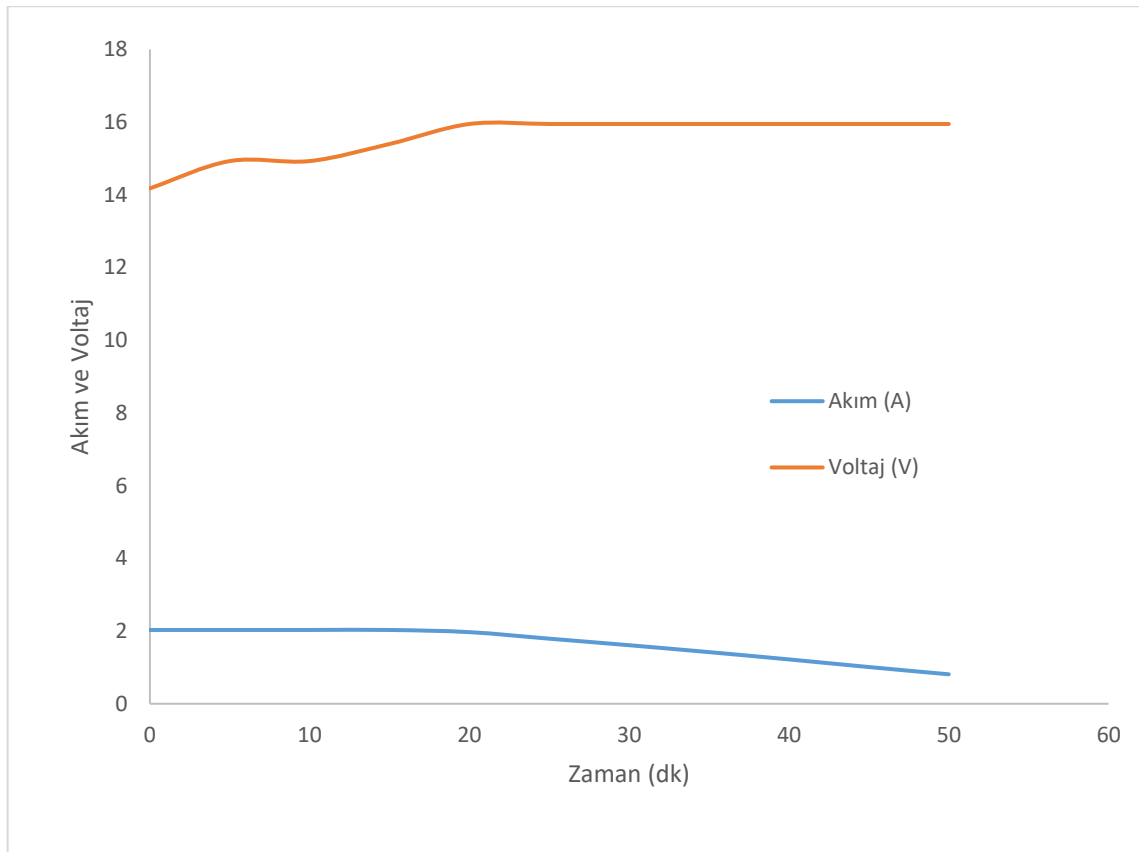
çözeltisinin pH'sının deney başlangıçta 13,1 olduğu ve deney müddetince baz oluşumuyla birlikte arttığı görülmektedir. Aynı zamanda asit çözeltisinin pH'sının başlangıçta 1,18 olduğu ve deney süresince asit oluşumuyla birlikte düştüğü görülmektedir. Şekil 31'de akım ve voltaj düşüşünün zamanla değişimini göstermektedir. Akım artması ile akım yoğunluğu artmakta bu durum migrasyon ile iyon göçünün artmasına neden olmaktadır (Strathman 1994).



**Şekil 29.** Deney koşulları: sıcaklık, 25°C; akım yoğunluğu 0,0312 A/cm<sup>2</sup>; besleme, tuz ve baz akış hızı, 15 L/h; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,05 M HCl ve 0,05 M KOH; elektrolit akış hızı, 100 L/h; başlangıç tuz konsantrasyonu, 20g/L KCl.



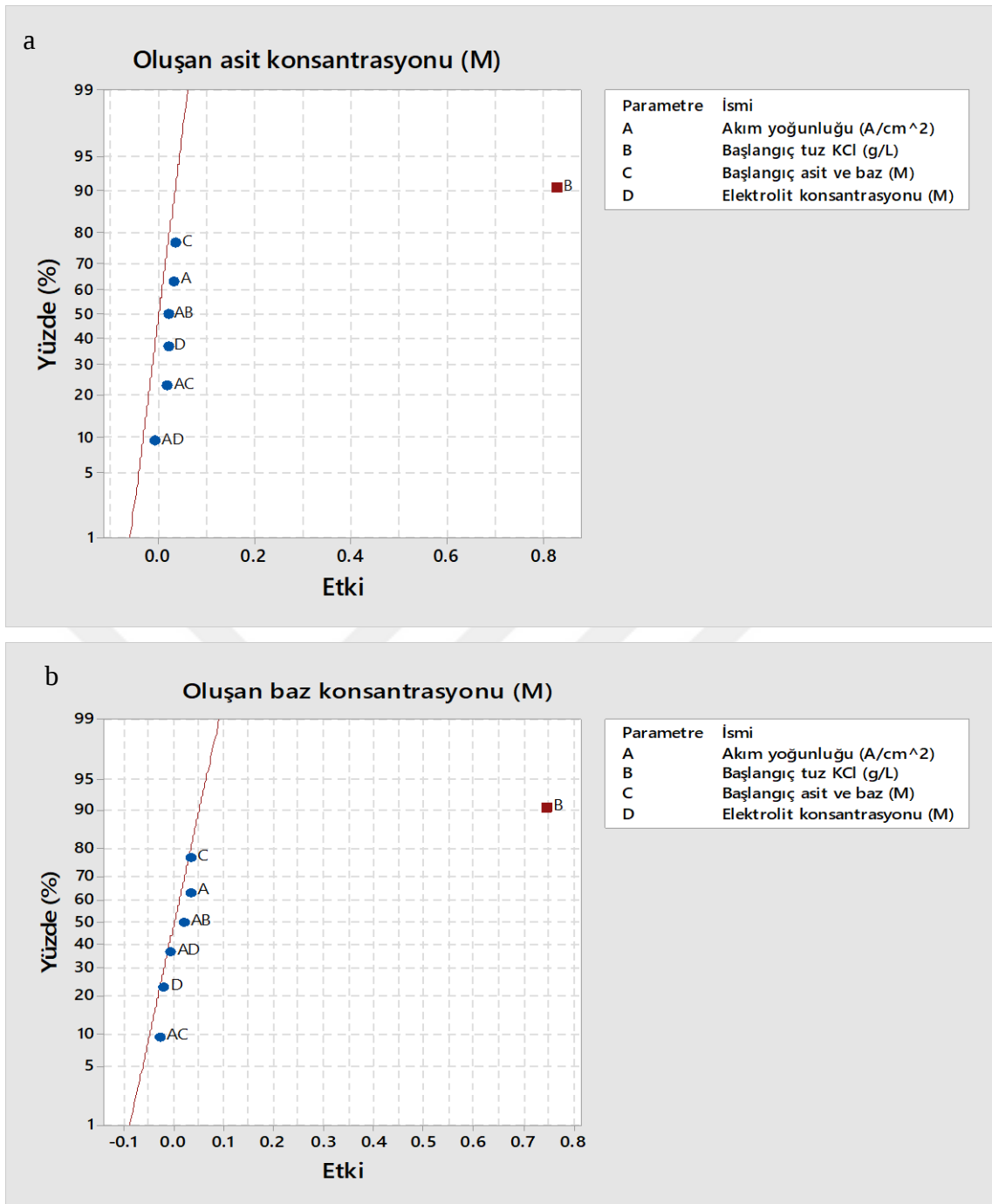
**Şekil 30.** Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım yoğunluğu, 0,0312 A/cm<sup>2</sup>; besleme, tuz ve baz akış hızı, 15 L/h; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,05 M HCl ve 0,05 M KOH; elektrolit akış hızı, 100 L/h; başlangıç tuz konsantrasyonu, 20g/L KCl.



**Şekil 31.** Deney koşulları: Sıcaklık, 25°C; akım yoğunluğu 0.0312 A/cm<sup>2</sup>; besleme, tuz ve baz akış hızı, 15 L/h; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, 0,05M HCl ve 0,05M KOH; elektrolit akış hızı, 100 L/h; başlangıç tuz konsantrasyonu, 20g/L KCl.

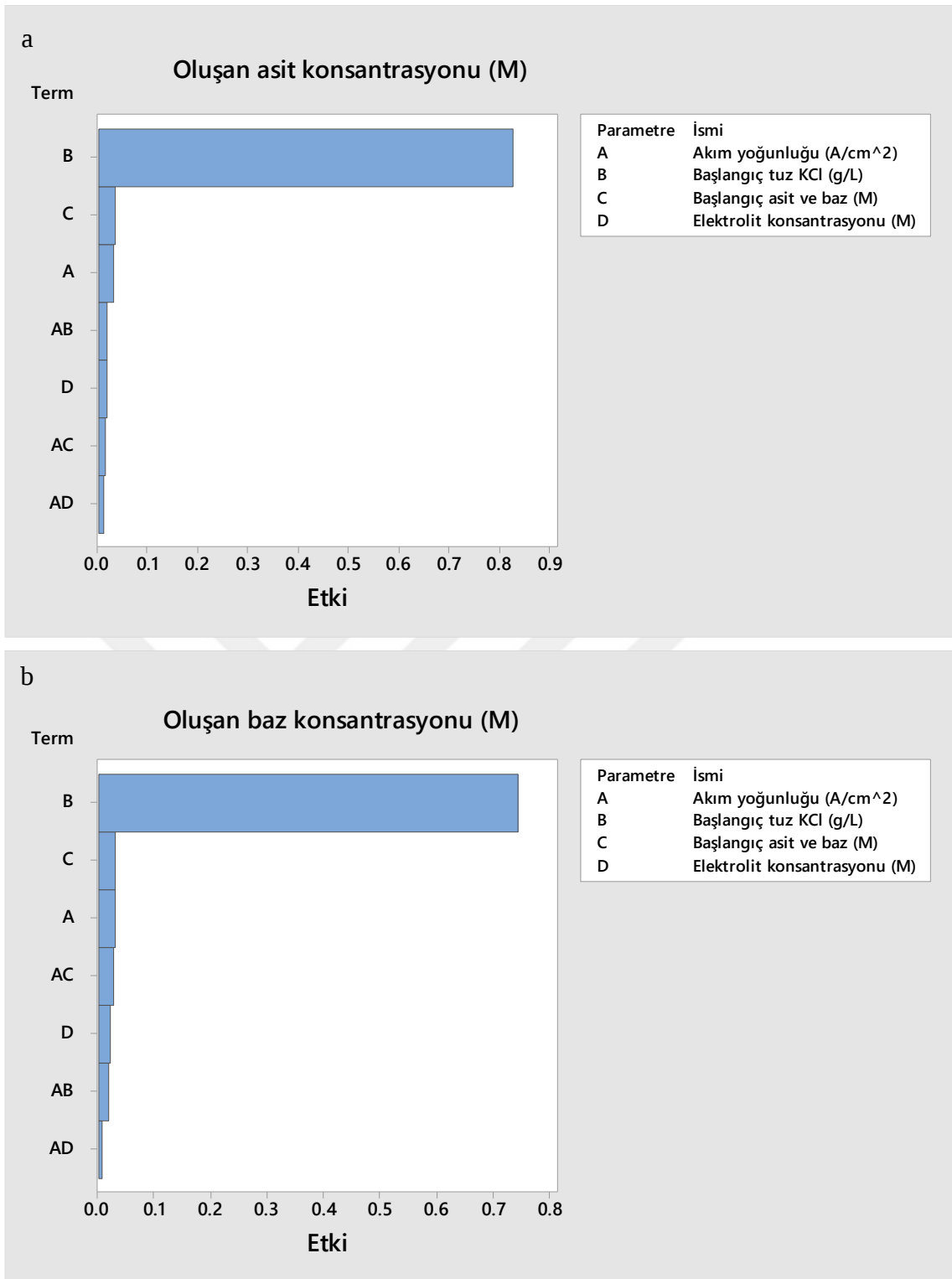
#### **Proses parametrelerinin oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine etkisi**

Oluşan asit ve oluşan baz konsantrasyonu eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan veriler Tablo 11’de verilmiştir. Performans kriterleri üzerine parametlerin etkisinin belirlenmesi için hem normal olasılık hem de pareto grafikleri Minitab 18 programı ile oluşturdu. Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için normal olasılık ve pareto grafikleri Şekil 32 ve 33’te verilmiştir.



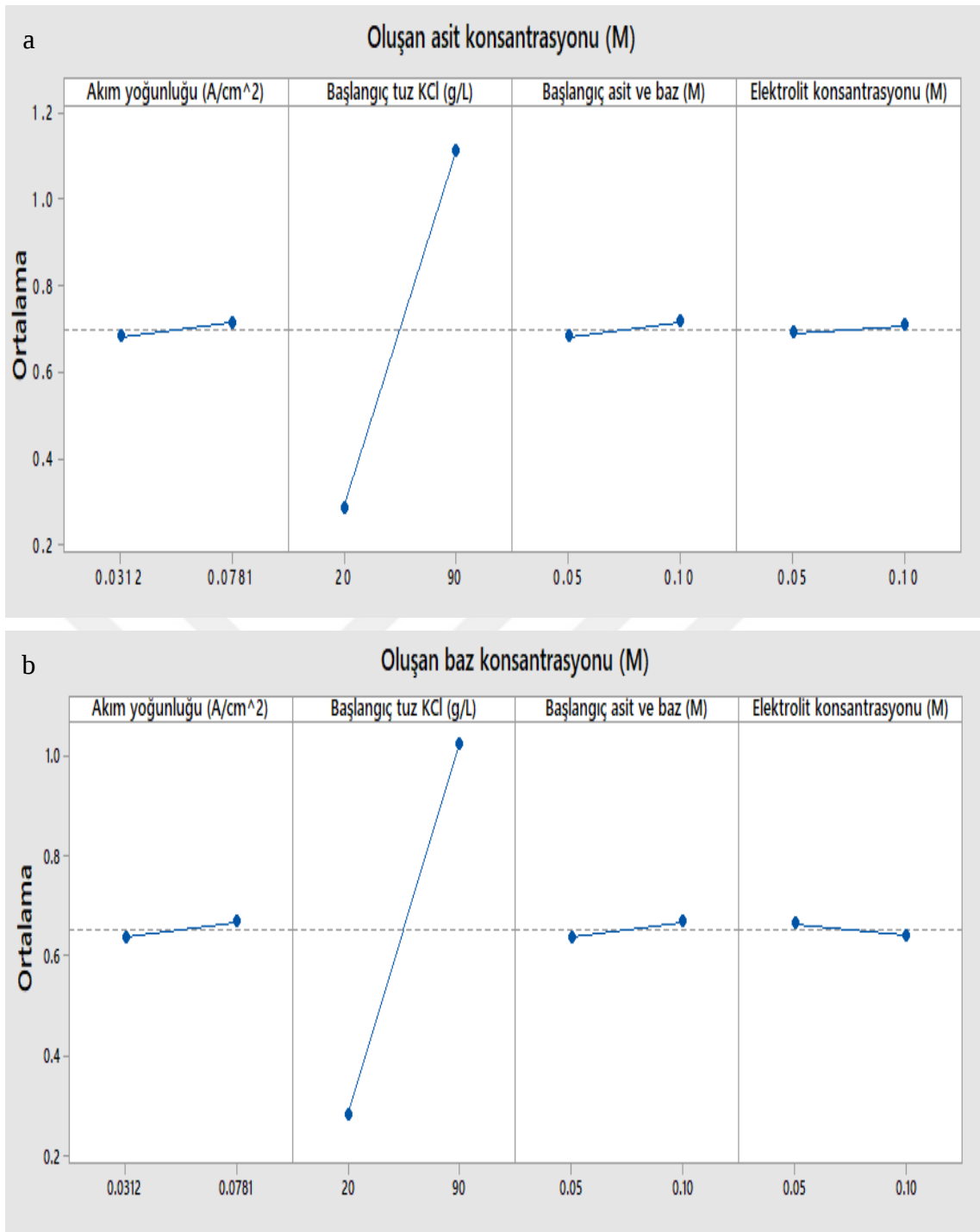
**Şekil 32.** Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için normal olasılık grafiği

Şekil 32 (a-b) oluşan asit ve baz konsantrasyonu için incelenen kriterlerden başlangıç tuz konsantrasyonu normal olasılık grafiğinden en etkin kriter olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu, başlangıç (asit ve baz) konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonu kriterlerin önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.



**Şekil 33.** Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için pareto grafiği

Şekil 33 (a-b) oluşan asit ve baz konsantrasyonu için incelenen kriterlerden başlangıç tuz konsantrasyonu pareto grafiğinden en etkin kriter olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu, başlangıç (asit ve baz) konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonu kriterlerin önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.



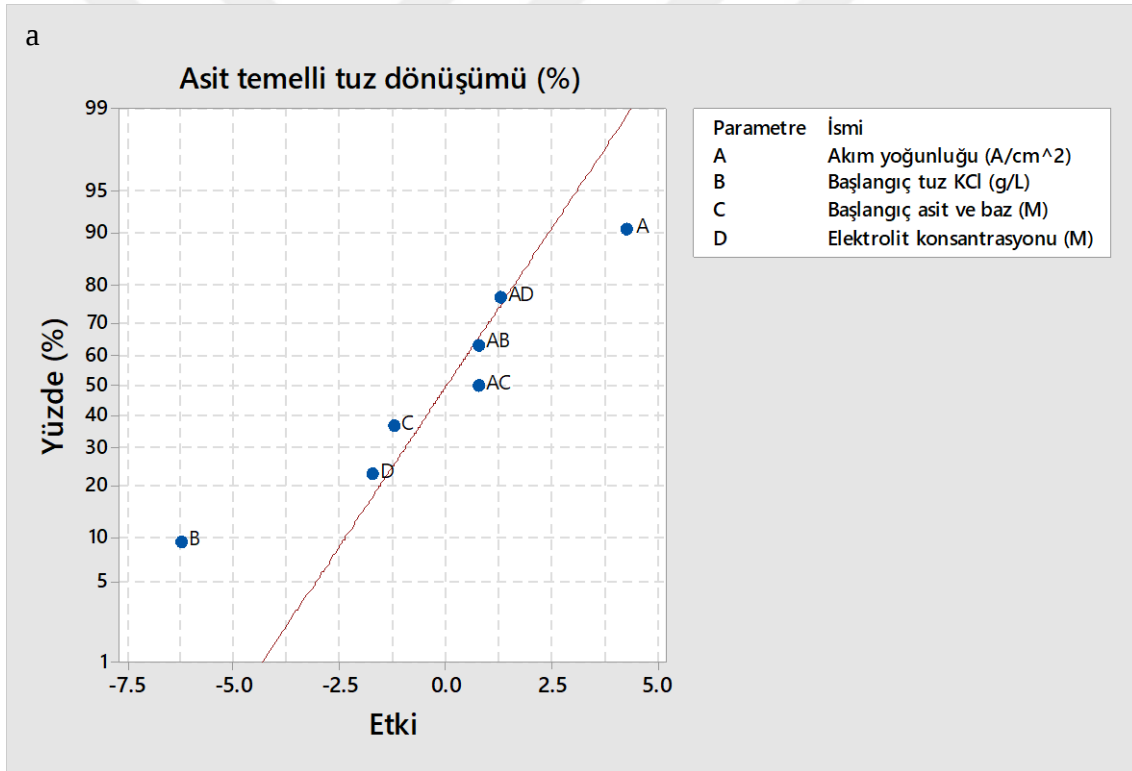
**Şekil 34.** Oluşan asit ve baz konsantrasyonu için ana etki grafiği

Şekil 32-34 incelendiğinde, oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine en büyük etkiyi başlangıç tuz konsantrasyonunun oluşturduğu tespit edilmiştir. Şekillerden diğer parametlerin oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine önemli bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça baz ve asit oluşumunun arttığı beklenen bir durumdur (Wei *et al.* 2012). Prosesleme sürecinin başlangıç kısımlarında üretim hızı proseslemenin sonuna doğru yavaşlamaktadır.

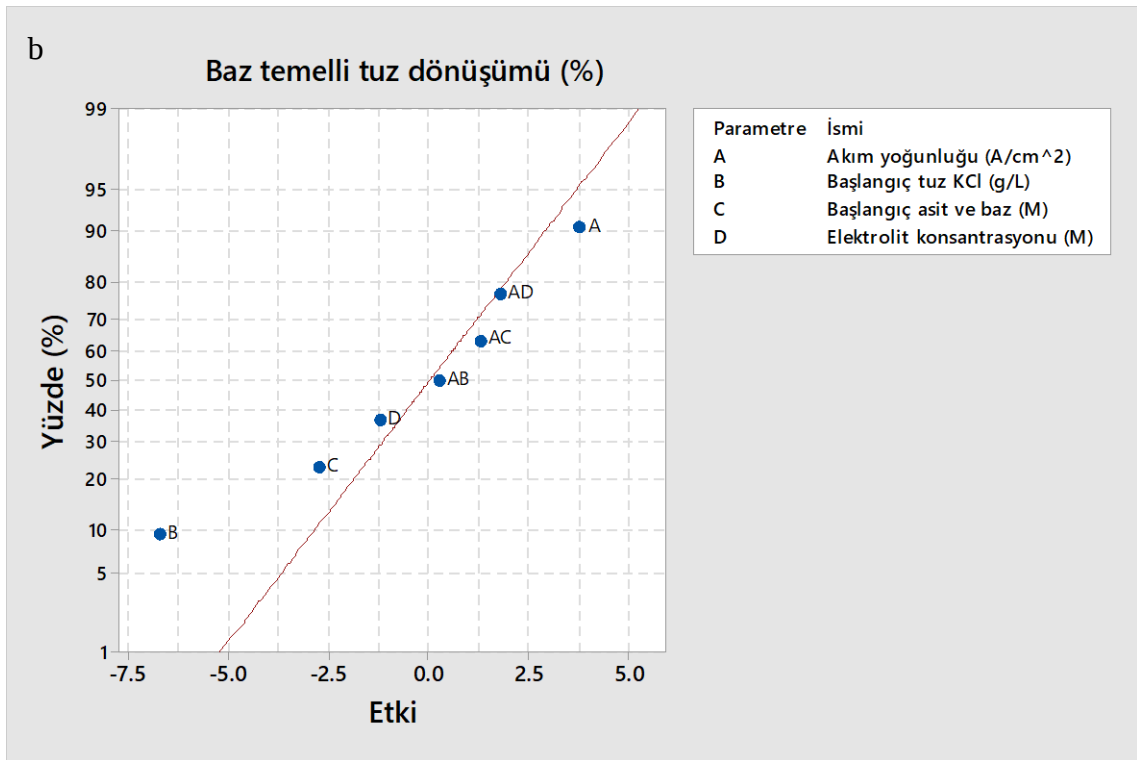
Ana etki grafiğine göre, bir faktörün düşük seviyedeki yanıt değerleri ile yüksek seviyedeki değerleri arasındaki fark yüksek olduğunda faktör önemli olarak kabul edilmektedir (El-Taweel and Haridy 2014). Şekil 34 (a-b) incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonunu, BMED prosesinde oluşan asit ve baz konsantrasyonları etkileyen en önemli faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç aynı zamanda normal olasılık grafiği ve pareto grafiğinden elde edilen sonuçları da doğrulamaktadır. Şekil 34'tan diğer üç parametrenin oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine etkin olmadıkları görülmektedir.

#### Proses parametrelerinin asit ve baz temelli tuz dönüşümü üzerine etkisi

Asit ve baz temelli tuz dönüşümü eşitlik 3.8 ile hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler Tablo 11'de verilmiştir. asit ve baz temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkilerini belirlemek için normal olasılık, pareto ve ana etkiler grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikleri Şekil 35, 36 ve 37'de verilmiştir.

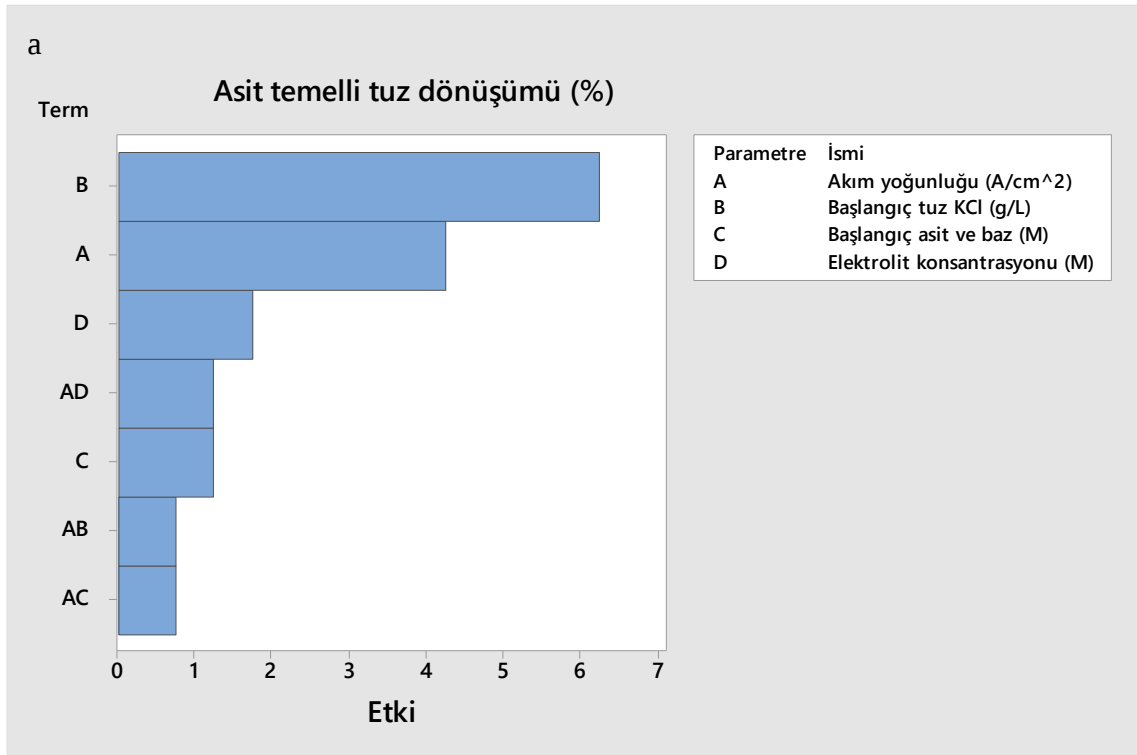


Şekil 35. Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için normal olasılık grafiği

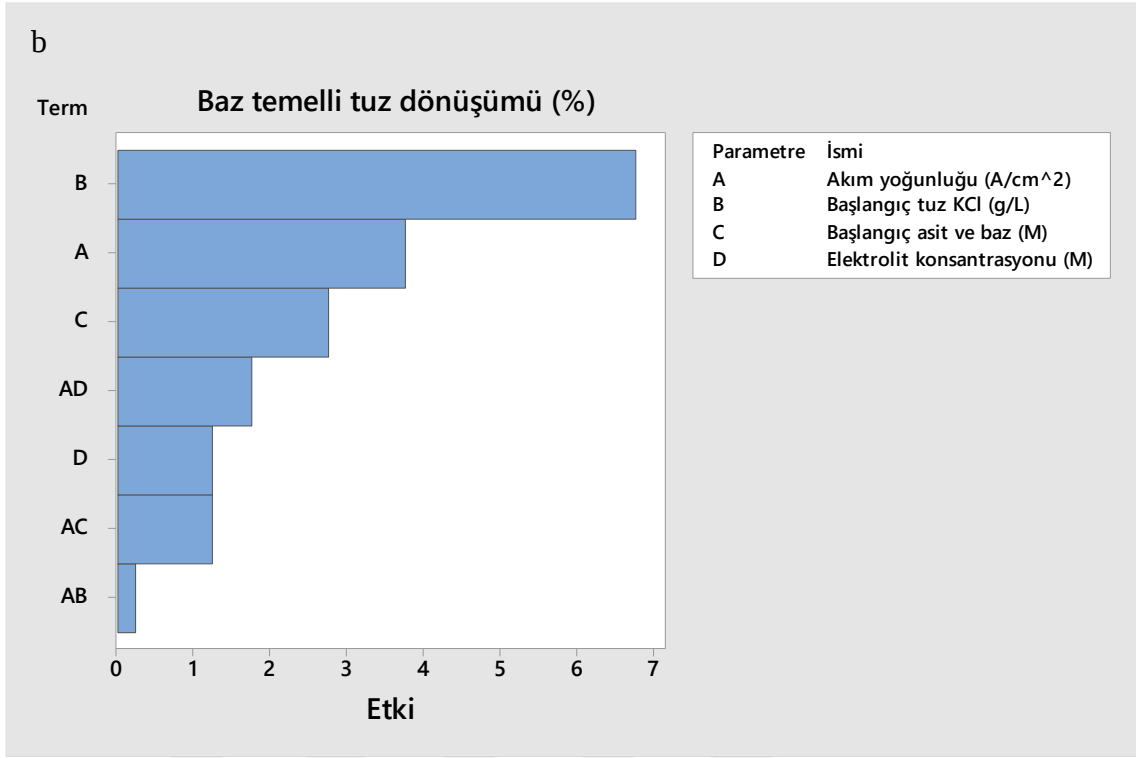


**Şekil 35.** Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için normal olasılık grafiği (devamı)

Şekil 35 (a-b) asit ve baz temelli tuz dönüşümü için incelenen kriterlerden başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu normal olasılık grafiğinden en etkin kriter olduğu görülmektedir. Başlangıç (asit ve baz) konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonu kriterlerin önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.

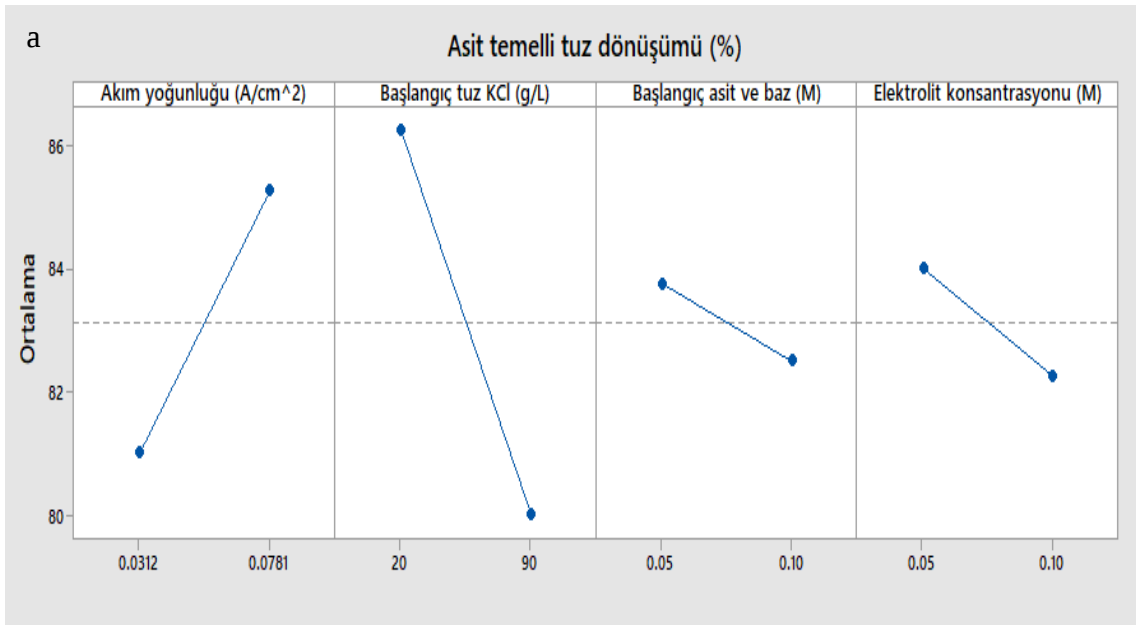


**Şekil 36.** Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için pareto grafiği

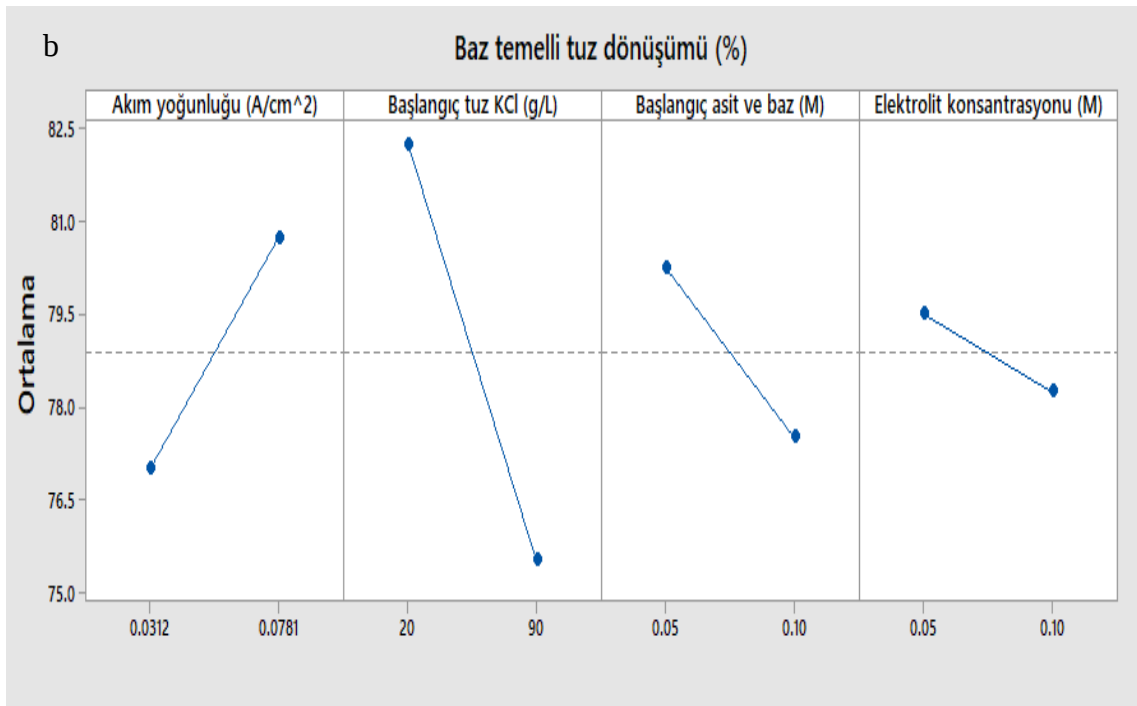


Şekil 36. Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için pareto grafiği (devamı)

Şekil 36 (a-b) asit ve baz temelli tuz dönüşümü için incelenen kriterlerden başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu normal olasılık grafiğinden en etkin kriter olduğu görülmektedir. Başlangıç asit, baz konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonu kriterlerin önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.



Şekil 37. Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için ana etki grafiği

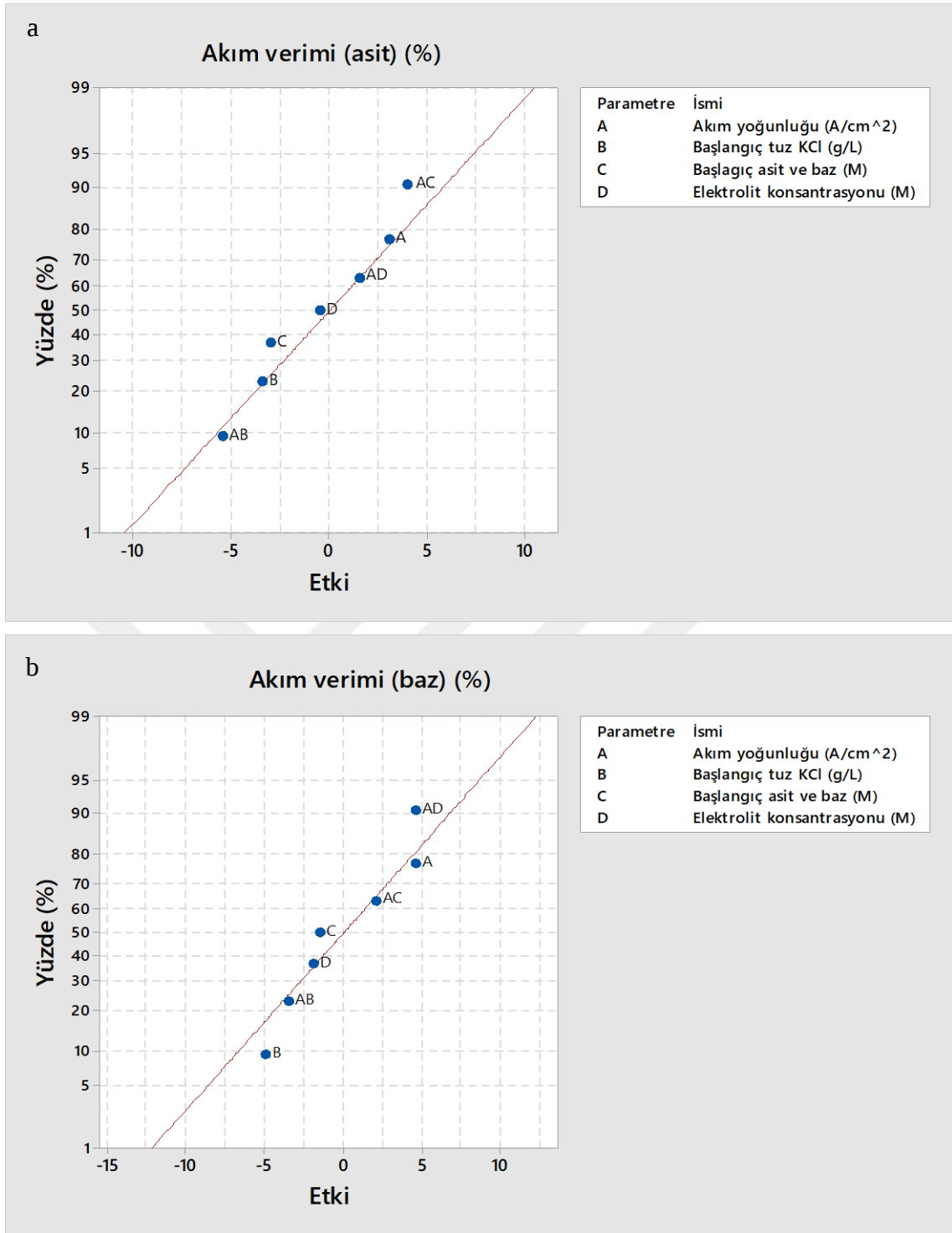


**Şekil 37.** Asit ve baz temelli tuz dönüşümü için ana etki grafiği (devamı)

Şekil 35-37 incelendiğinde, asit ve baz temelli tuz dönüşümü üzerine en büyük etkiye sahip olan parametrelerin başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu olduğu tespit edilmiştir. Asit ve baz temelli tuz dönüşümü akım yoğunluğunun artmasıyla artmış başlangıç tuz konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Yani başlangıç tuz konsantrasyonu artışı asit ve baz dönüşümü üzerine olumsuz yönde bir etkinliğe sahiptir. Artan başlangıç tuz konsantrasyonu ile eş iyon geçişleri artmış her ne kadar oluşan asit ve baz konsantrasyonları artmışsa da bu eş iyon geçişleri asit ve baz kompartımanlarında nötrleşmeye sebep olarak ürün dönüşümünü azaltmıştır (Li *et al.* 2016). Artan akım yoğunluğu migrasyonla membranlardan iyon göçünün hızlanmasını sağlayarak prosesleme süresinin kısalmasına ve deney sonlarına doğru ters yönde iyonların difüzyonu engeller. Ve bu durumlar asit ve baz dönüşümü üzerine pozitif yansır.

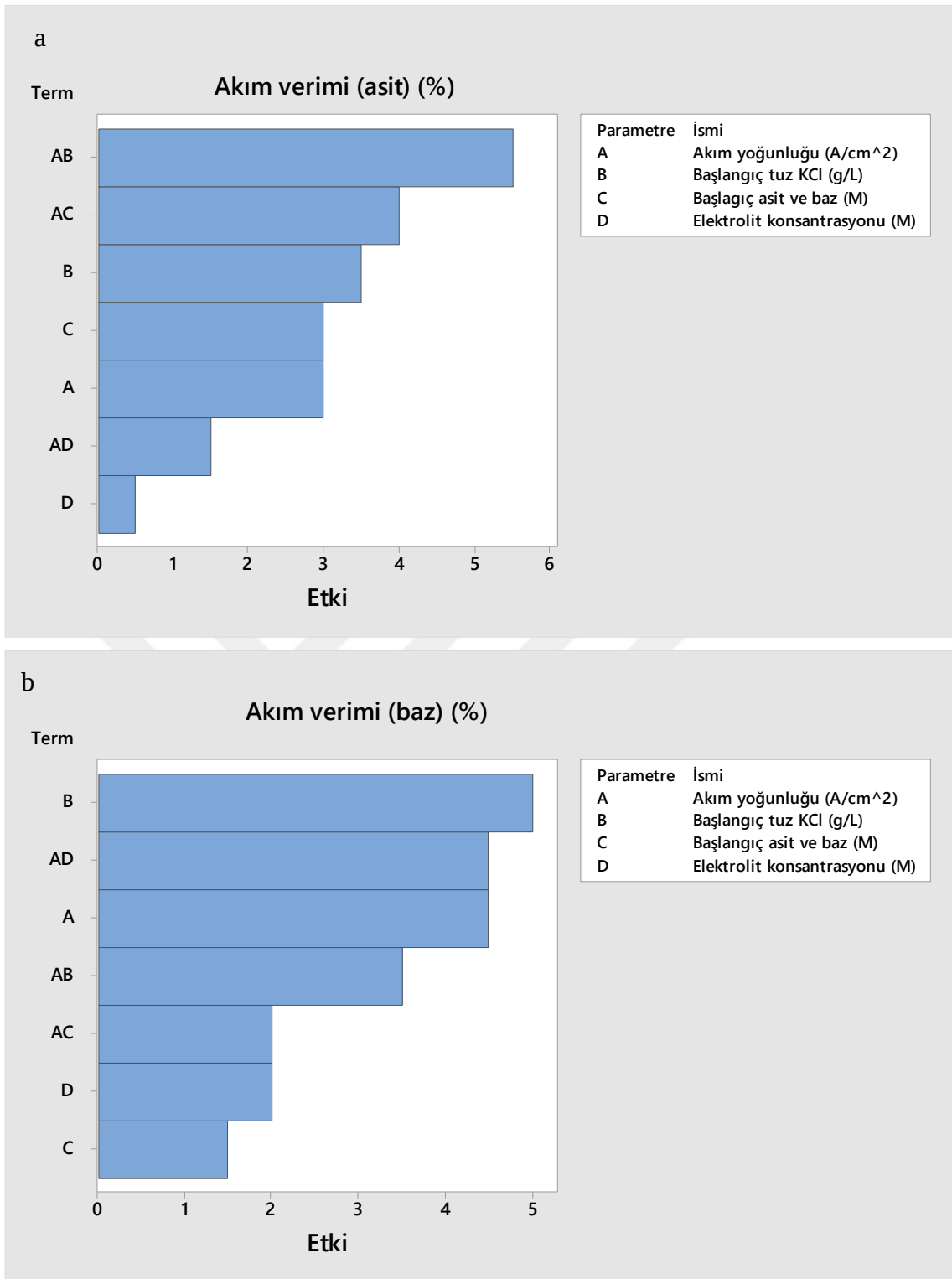
#### Proses parametrelerinin akım verimi (asit ve baz) üzerine etkisi

Akım verimi (asit ve baz) eşitlik 3.9'a göre hesaplandı. Hesaplanan akım verimi Tablo 11'de verilmiştir. Akım verimi (asit ve baz) üzerine parametrelerin etkisinin belirlenmesi için normal olasılık, pareto ve ana etki grafiği oluşturdu. Oluşturan grafikleri Şekil 38, 39 ve 40'ta verilmiştir.



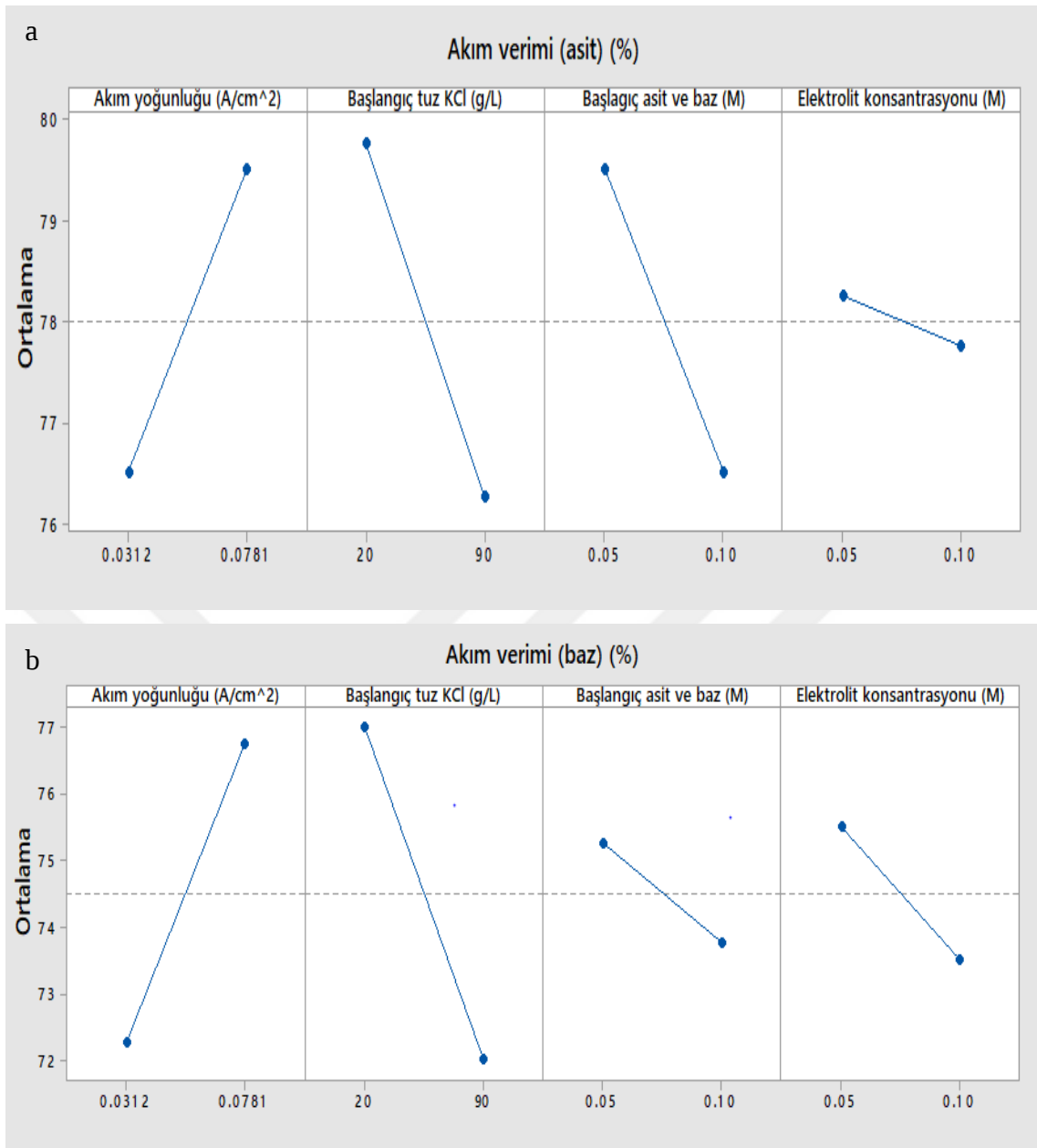
**Şekil 38.** Akım verimi (asit ve baz) için normal olasılık grafiği

Şekil 38 (a-b) akım verimi (asit ve baz) üzerine parametrelerin hem bireysel hem de bileşik olarak etkin oldukları görülmektedir. Akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonunun, akım yoğunluğu ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonunun bileşik etkilerinin hem asit hem de baz için akım verimi görülmüştür. Ayrıca başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu bireysel olarak etkin oldukları görülmektedir.



**Şekil 39.** Akım verimi (asit ve baz) için pareto grafiği

Şekil 39 (a-b) akım verimi (asit ve baz) üzerine parametrelerin hem bireysel hem de bileşik olarak etkin oldukları görülmektedir. Akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonunun, akım yoğunluğu ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonunun bileşik etkilerinin hem asit hem de baz için akım verimi görülmüştür. Ayrıca başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu bireysel olarak en etkin oldukları görülmektedir.

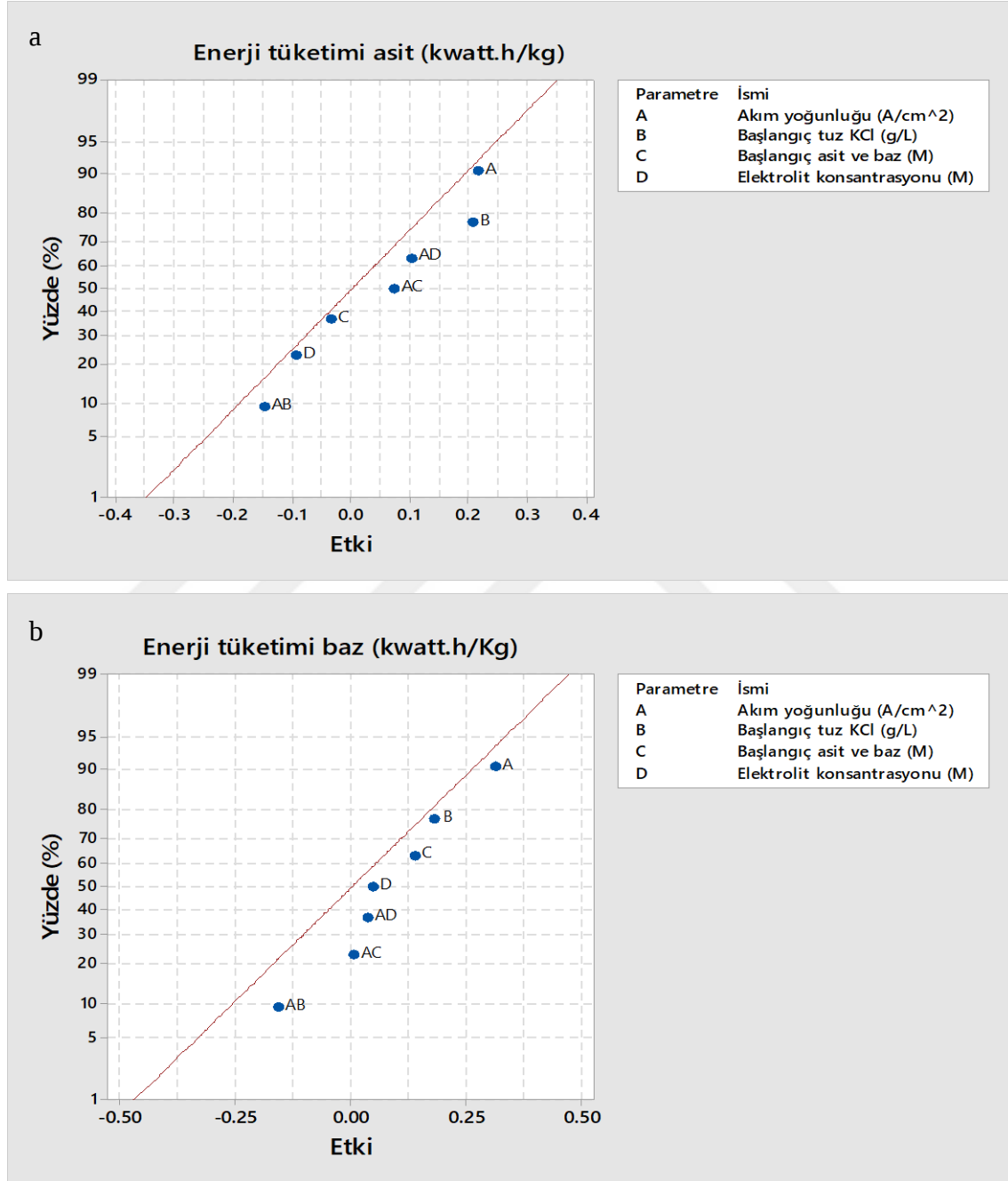


**Şekil 40.** Akım verimi (asit ve baz) için ana etkiler grafiği

Şekil 38-40 incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonunu ve akım yoğunluğun akım verimi performansını etkileyen en önemli faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Artan başlangıç tuz konsantrasyonu ile akım verimi azaldığı görülmektedir. Tuz konsantrasyonun artması prosesleme süresinin artışına neden olur. Uzun prosesleme süreleri difüzyon akımları ile ortak iyon taşınımını ve deney sonlarına doğru ters yönde iyonların difüzyonuna pozitif katkı sunmaktadır. İstenmeyen iyonların difüzyonla taşınımı akım verimini azaltır. Ayrıca artan akım yoğunluğu ile prosesleme süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. Difüzyon nedeni ile membranlardan katyon ve anyonların sızması akım verimliliğinin azalmasına neden olur (Tongwen 2002). Yüksek akım verimliliği ile bipolar membrandan prosesi ile yüksek asit ve baz üretilebilir (Mazrou *et al.* 1998).

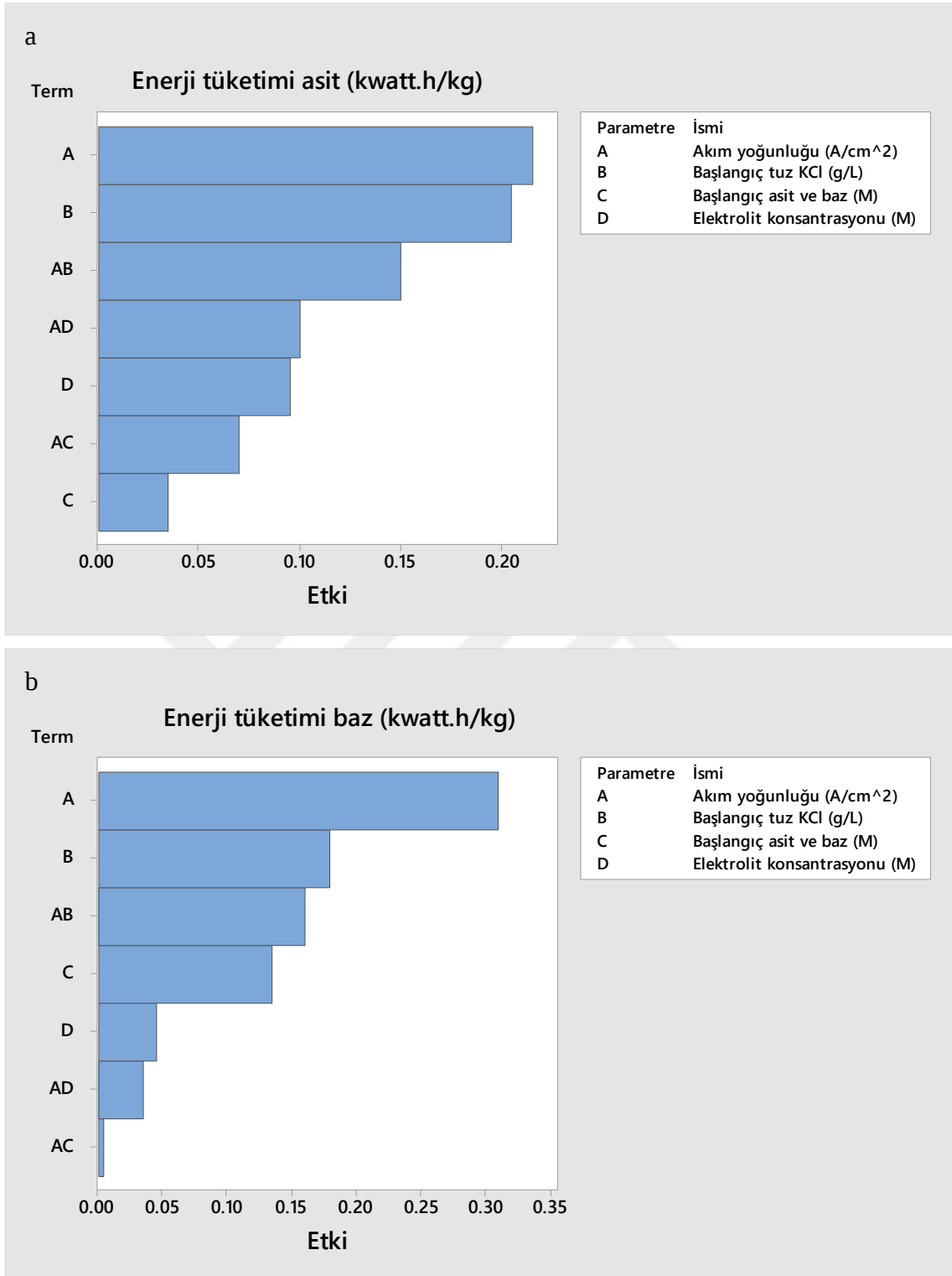
### Proses parametrelerinin elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine etkisi

Elektrodializ hücrede tüketilen enerji eşitlik 3.10'a göre hesaplandı. Hesaplanan enerji tüketimi Tablo 11'de verilmiştir. Elektrodializ hücrede enerji tüketimi üzerine parametrelerin etkisinin belirlenmesi için normal olasılık, pareto ve ana etki grafiği oluşturdu. Oluşturan grafikleri Şekil 41, 42 ve 43'te verilmiştir.



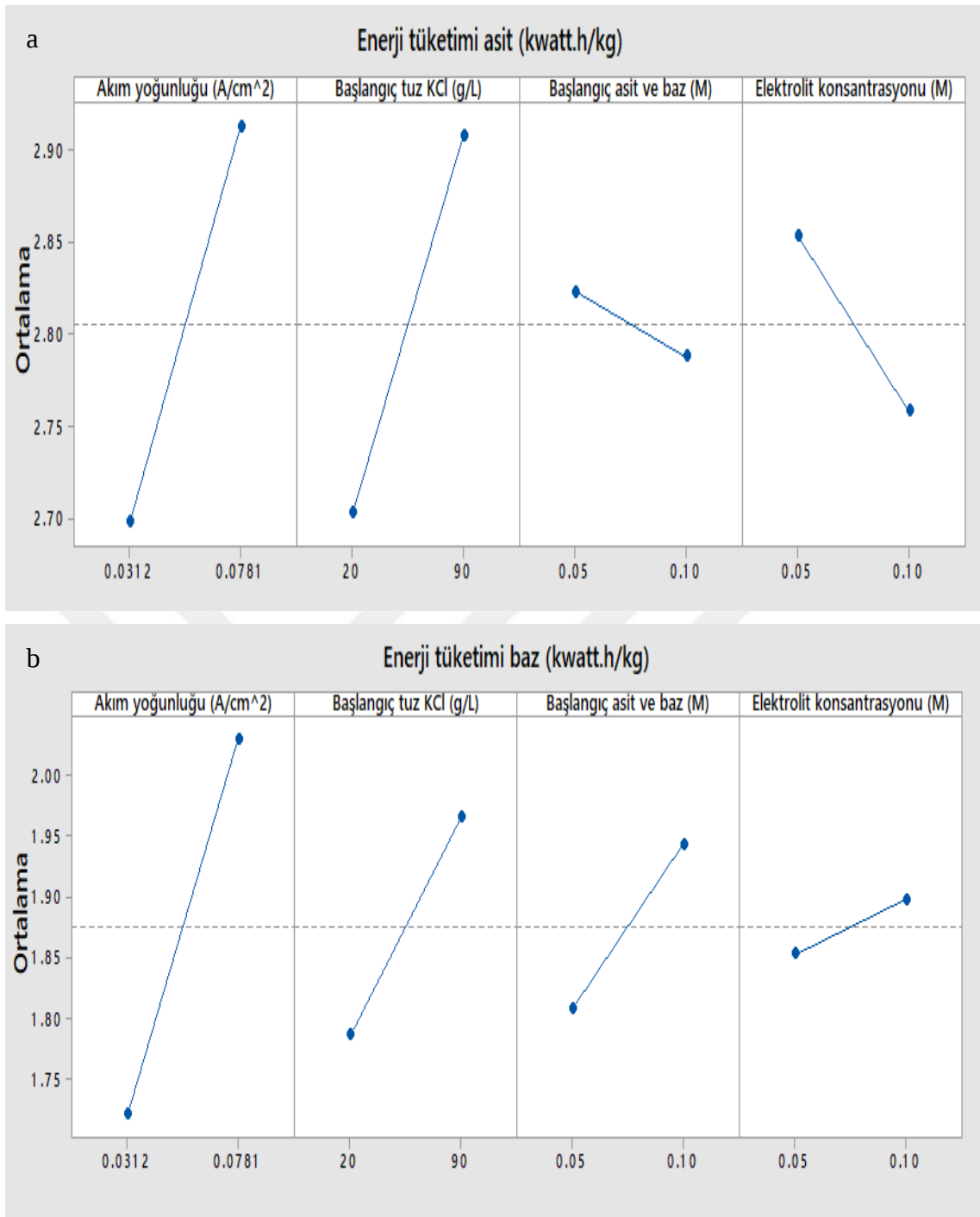
**Şekil 41.** Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için normal olasılık grafiği

Şekil 41 (a-b) elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine parametrelerin hem bireysel hem de bileşik olarak etkin oldukları görülmektedir. Akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonunun bireysel olarak etkin oldukları ve her iki parametrelerin bileşik olarak etkin oldukları görülmektedir.



**Şekil 42.** Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için pareto grafiği

Şekil 42 (a-b) elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine parametrelerin hem bireysel hem de bileşik olarak etkin oldukları görülmektedir. Akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonun bireysel olarak etkin oldukları ve her iki parametrelerin bileşik olarak etkin oldukları görülmektedir.



**Şekil 43.** Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için ana etki grafiği

Şekil 41-43 incelendiğinde, elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine en büyük etkiye sahip olan parametrelerin akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Tuz konsantrasyonu arttıkça desalinasyon için gerekli olan süre artmış ve bununla birlikte prosesin sonlarına doğru asit ve baz tanklarıyla tuz tankı arasında oluşan konsantrasyon gradyeni artışı sebebiyle proses yavaşlamış ve bu da enerji tüketimi artışına sebep olmuştur (Li *et al.* 2016). Elektrodializ hücrede enerji tüketimi üzerine en etkili faktörün akım yoğunluğu olduğu Şekil 43'ten görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimi arttığı görülmektedir. Her ne kadar akım yoğunluğu arttıkça prosesleme süresi

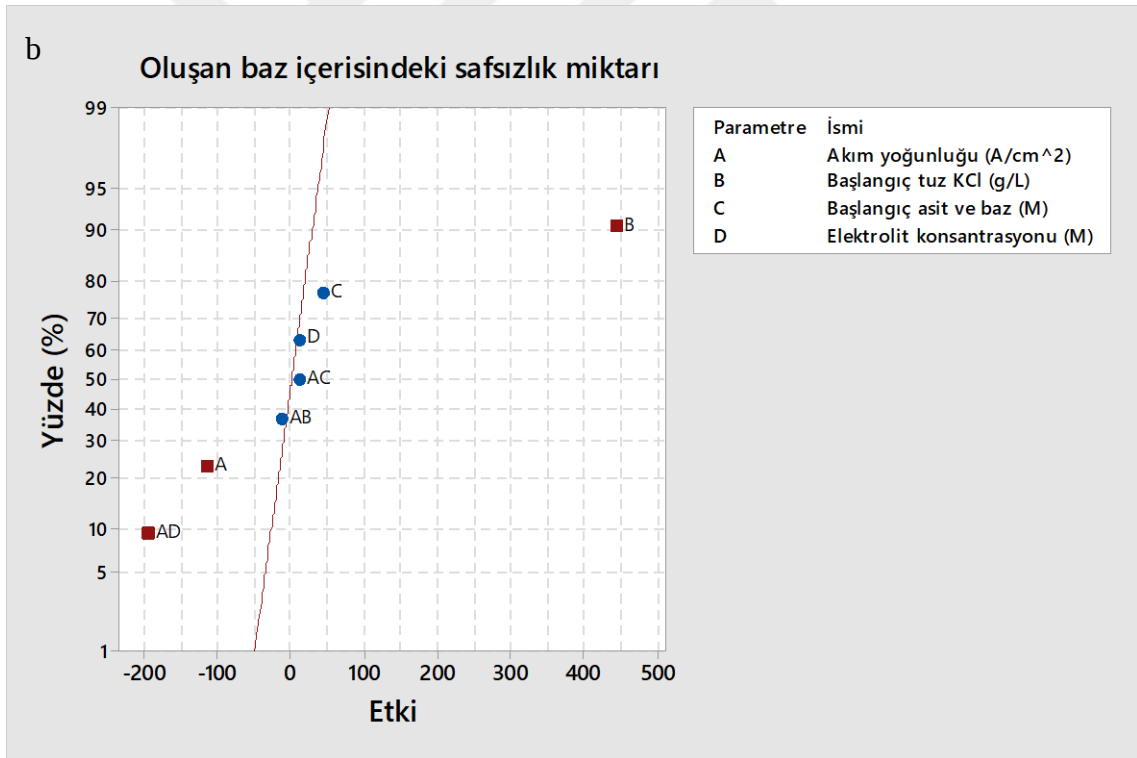
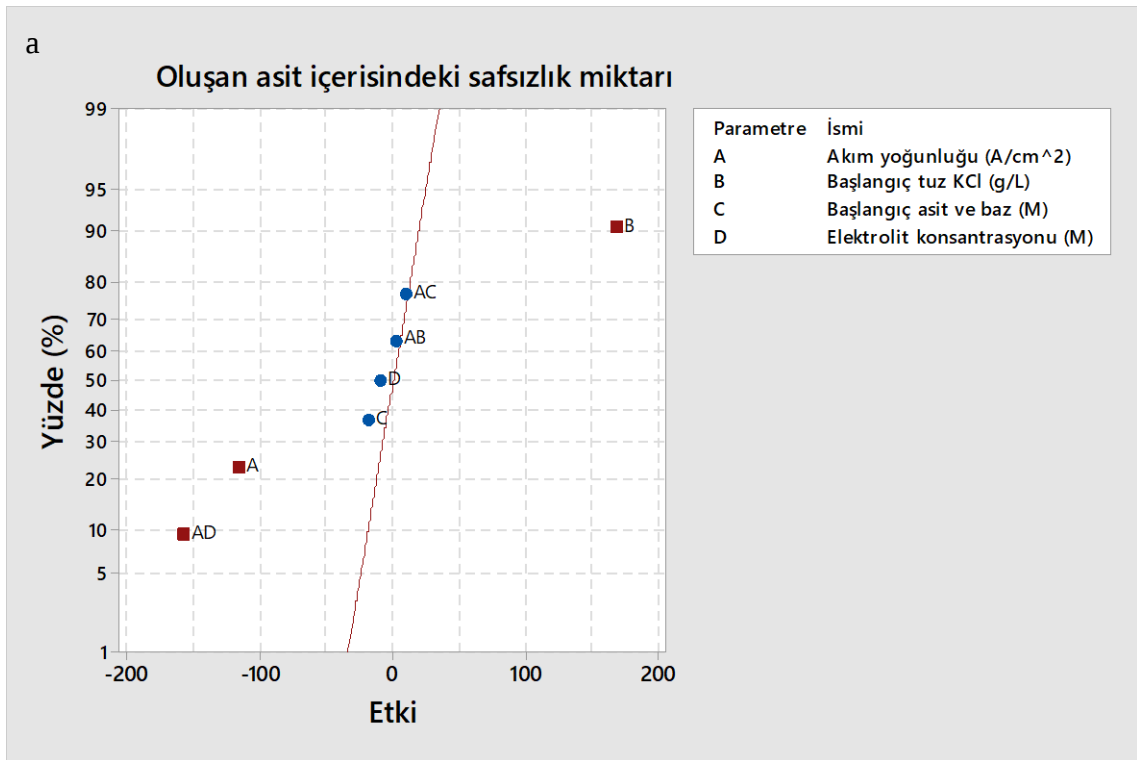
kılsalsa da BMED prosesinin temel sürücü kuvveti olan akım yoğunluğunu arttırmak ister istemez enerji tüketimini arttıracaktır (Wilhelm *et al.* 2001; Yang *et al.* 2014). Artan akım yoğunluğu hücrede tüketilen enerji üzerine bileşik bir etkiye sahiptir. Artan akım yoğunluğu migrasyonla iyonların trans membran akılarını artırarak prosesleme süresinin kısalmasına neden olur. Bu enerji tüketiminin azalmasına neden olur. Artan akım yoğunluğunun diğer etkisi artan akım ve bunu karşılayacak potansiyelin artması hücrede tüketilen enerjinin artışı ile sonuçlanacaktır. Başlangıç asit ve baz konsantrasyonunun enerji tüketimini azaltacak yönde olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir. Düşük başlangıç asit ve baz konsantrasyonu proseslemenin başlangıcında asit ve baz kompartmanlarının yüksek elektriksel direnç göstermelerine neden olacaktır. Bu da prosesleme süresinin uzamasına ve enerji tüketimin artmasına neden olmaktadır. Son olarak katolit ve anolit kompartmanların da kullanılan elektrolit konsantrasyonu artışının da enerji tüketiminin azalması yönün de olumlu etki oluşturduğu söylenebilir. Bu kompartmanlarda artan elektrolit konsantrasyonu iletkenliği artmasına neden olmaktadır. Bu da katot ve anod'da gerçekleşen reaksiyonu hızlarına pozitif yansiyarak enerji tüketimine etki oluşturur.

#### Proses parametrelerinin ürün içerisindeki safsızlıkları üzerine etkisi

Deneylerde her deney için asit, baz ve tuz içeresindiklerin analizleri Tablo 12'de verilmektedir. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerine parametlerin etkisinin belirlenmesi için normal olasılık, pareto ve ana etki grafiği oluşturdu. Oluşturan grafikleri Şekil 44, 45 ve 46'da verilmiştir.

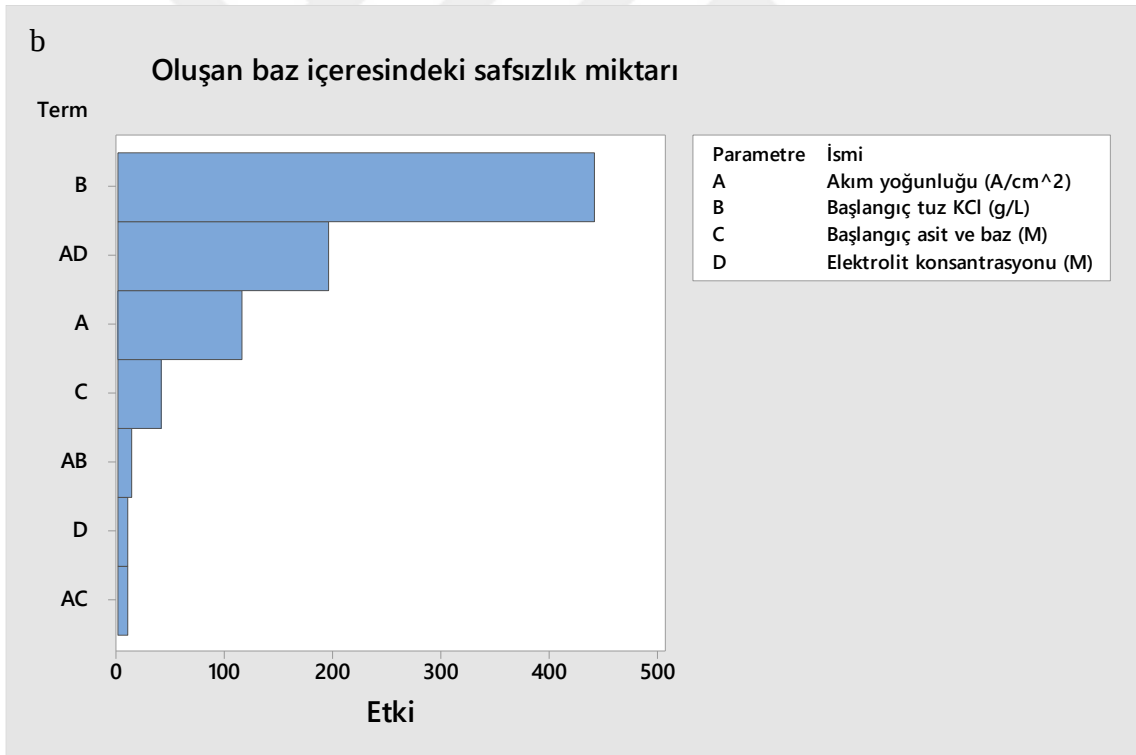
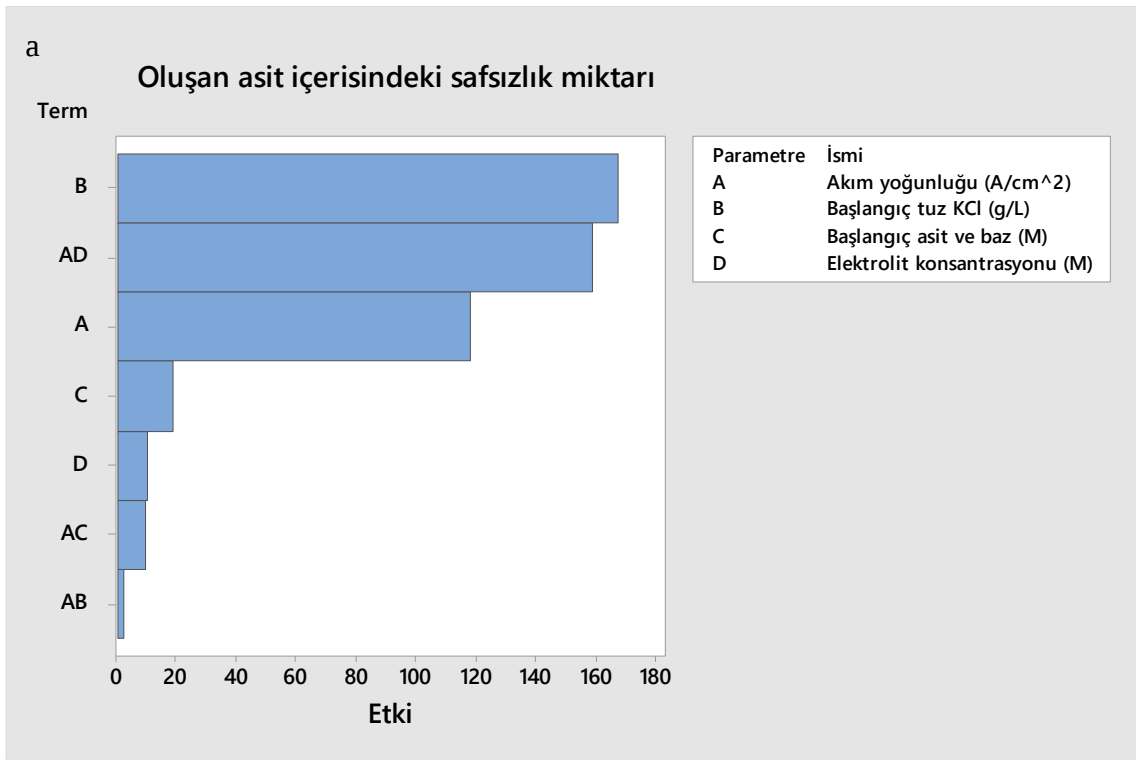
**Tablo 12.** Başlangıç tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri

| Deney numrası | Akım yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> ) | Tuz KCl (g/L) | Asit tankı     |                 | Baz tankı      |                 | Tuz tankı      |                 |
|---------------|-------------------------------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|               |                                     |               | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> |
| 1             | 0,0312                              | 20            | 420            | 9531            | 11523          | 316             | 851            | 936             |
| 2             | 0,0781                              | 20            | 280            | 12569           | 14391          | 216             | 802            | 900             |
| 3             | 0,0312                              | 90            | 734            | 40061           | 42937          | 980             | 1010           | 426             |
| 4             | 0,0781                              | 90            | 619            | 43637           | 44070          | 830             | 1000           | 519             |
| 5             | 0,0312                              | 20            | 540            | 9020            | 13158          | 555             | 766            | 724             |
| 6             | 0,0781                              | 20            | 440            | 10928           | 14929          | 453             | 811            | 737             |
| 7             | 0,0312                              | 90            | 557            | 40248           | 45117          | 805             | 727            | 321             |
| 8             | 0,0781                              | 90            | 440            | 43646           | 50812          | 695             | 851            | 379             |



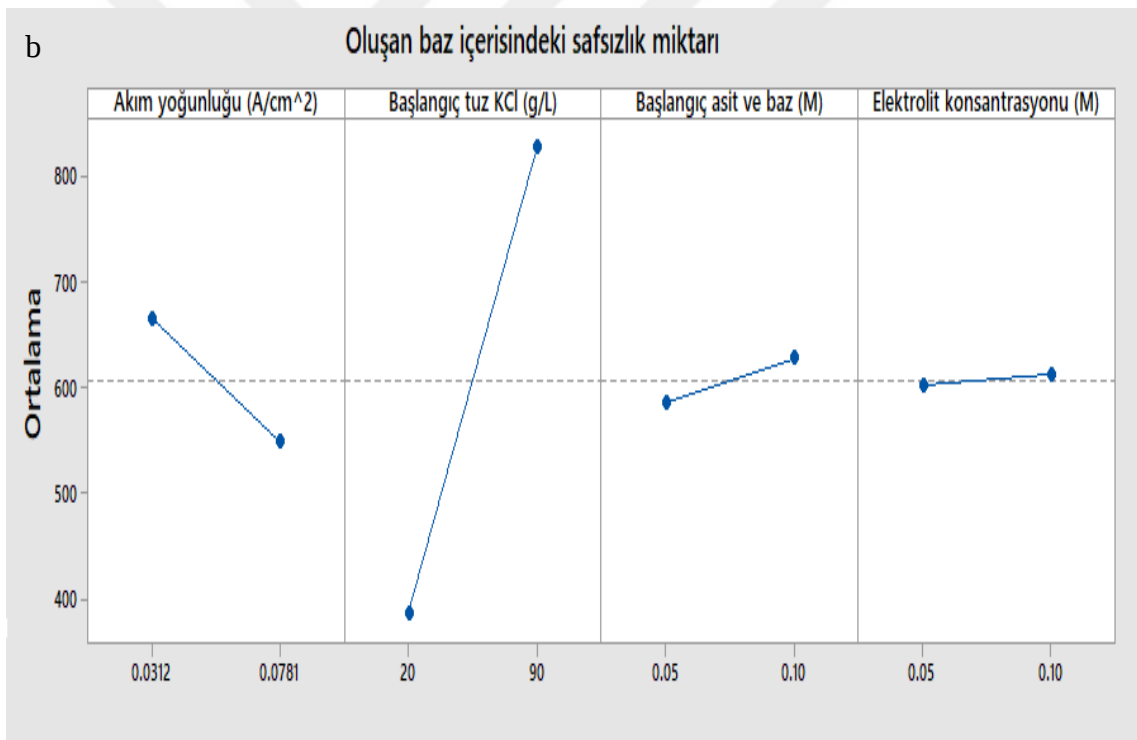
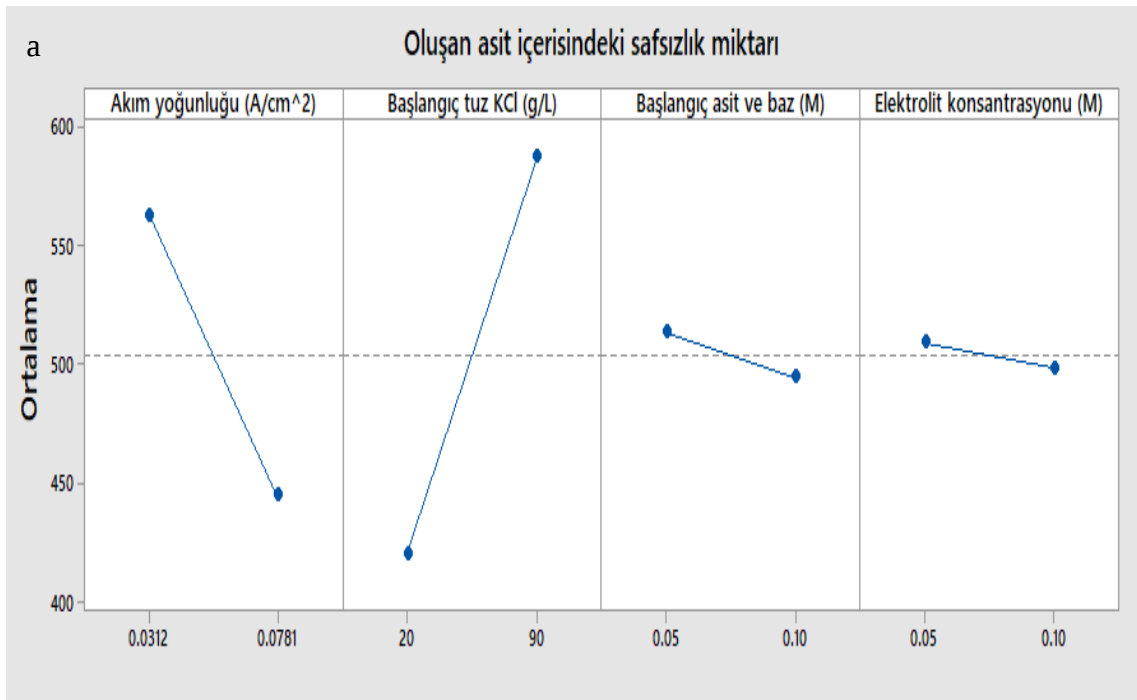
Şekil 44. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için normal olasılık grafiği

Şekil 44 (a-b) oluşan içerisindeki asit ve baz safsızlık miktarı üzerine başlangıç tuz konsantrasyonunun ve akım yoğunluğu bireysel olarak etkin oldukları ve akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu bileşik olarak etkin oldukları ve diğer parametrelerin etkin olmadıkları görülmektedir.



**Şekil 45.** Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için pareto grafiği

Şekil 45 (a-b) oluşan içerisindeki asit ve baz safsızlık miktarı üzerine başlangıç tuz konsantrasyonunun ve akım yoğunluğu bireysel olarak etkin oldukları ve akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu bileşik olarak etkin oldukları ve diğer parametrelerin etkin olmadıkları görülmektedir.



**Şekil 46.** Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için ana etki grafiği

Şekil 44-46 incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonunu ve akım yoğunluğu ürün içerisindeki safsızlık miktarı performansını etkileyen en önemli faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça asit, baz ve tuz çözeltisi içerisindeki safsızlık miktarının arttığı görülmektedir. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça prosesleme süresi artmaktadır. Prosesleme süresinin artması komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımının artmasına neden olacaktır.

Yapılan analiz sonuçlarında asit tankında potasyum ve baz tankında klor iyonlarının olduğu tespit edilmiştir. Yani ortak iyonların difüzyonla baz kompartmanına transfer olarak baz tankında KCl kiriliği oluşturmuşlardır. Akım yoğunluğun ürün saflığı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Akım yoğunluğu arttıkça, asit ve baz miktarının arttığı, prosesleme süresinin azaldığı, komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımı azalarak ürün saflığının artmasına neden olduğu tespit edilmiştir (Li *et al.* 2016).

### Optimizasyon Çalışmaları

Kesirli faktöriyel tasarımı ile proses performans kriterleri üzerine proses parametrelerinin etkileri incelendi. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça, oluşan asit ve baz miktarının arttığı, prosesleme süresinin arttığı, komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımından dolayı ürün saflığının azaldığı, tuz ve asit kompartmanlarına transfer olmasından dolayı oluşan asit ve baz miktarının azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça, asit ve baz miktarının arttığı, ürün temelli tuz dönüşümünün arttığı, prosesleme süresinin azaldığı, komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımı azalarak ürün saflığının artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Kesirli faktöriyel tasarımda sadece faktörlerin anlamlı olup olmadığı elde edilebilir. Bu çalışmada kesirli faktöriyel tasarım kullanılarak hangi faktörlerin anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Anlamlı bulunan bu faktörlerin hangi seviyelerinin tercih edileceği sonucuna ise taguchi yöntemi ile karar verilmiştir. Potasyum klorür çözeltisi ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında proses performansı üzerine etkili olacak faktörler ve çalışılacak seviyeleri Tablo 13'te verilmiştir. Deney çalışma koşullarının belirlenmesi için 3 faktör ve 4 seviyeli bir deney planı kullanılmıştır. Deney planı Tablo 14'te verilmiştir. Deney planında verilen her bir deney, farklı zaman ve sırada 2 kez tekrarlanmıştır.

Optimizasyon çalışmaları için performans istatistiği olarak ürün asit ve baz temelli tuz dönüşümü, oluşan asit ve baz konsantrasyonu, akım verimi (asit ve baz), enerji tüketimi ve ürün safsızlığı olarak seçilmiştir.

**Tablo 13.** Faktörler ve seviyeleri

| Faktörler                           | Sembol | Seviye 1 | Seviye 2 | Seviye 3                       | Seviye 4 |
|-------------------------------------|--------|----------|----------|--------------------------------|----------|
| Tuz konsantrasyonu (g/L)            | A      | 100      | 125      | 150                            | 200      |
| Akım yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> ) | B      | 0,0312   | 0,0468   | 0,0625                         | 0,0781   |
| Elektrolit türü (M)                 | C      | NaOH     | KOH      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KOH      |

**Tablo 14.** Deney planı  $L_{16}^{4^3}$ 

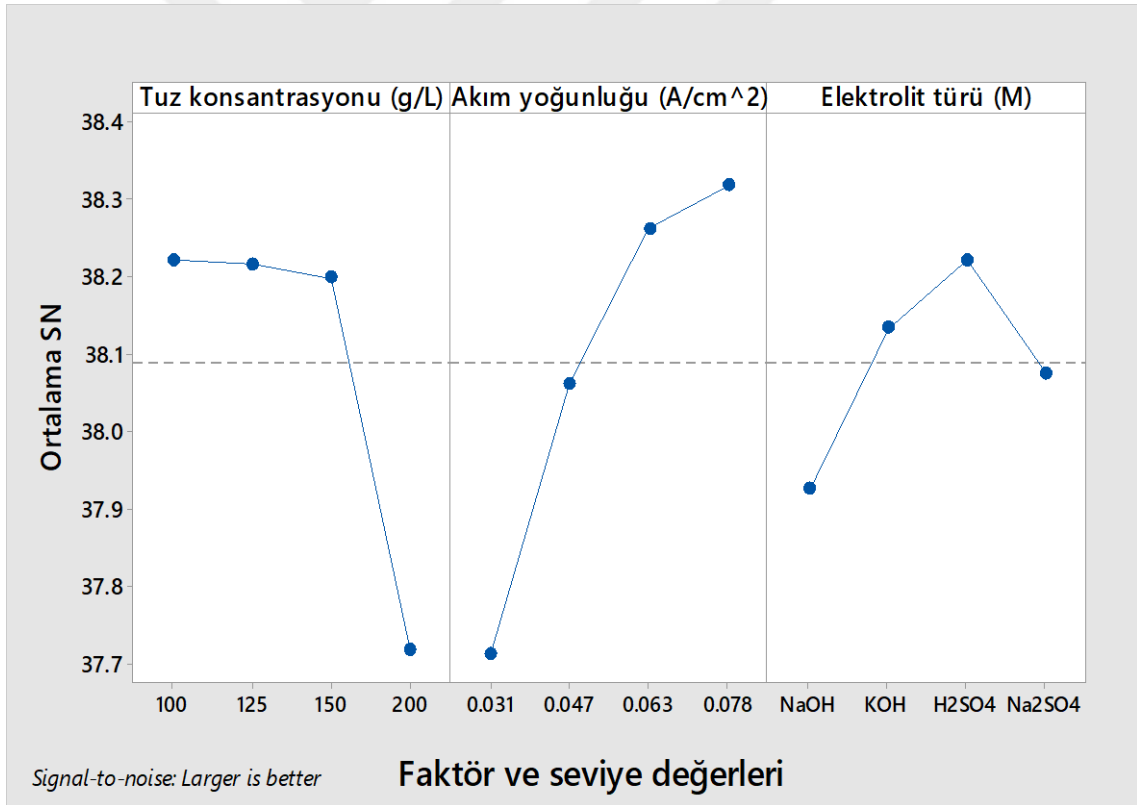
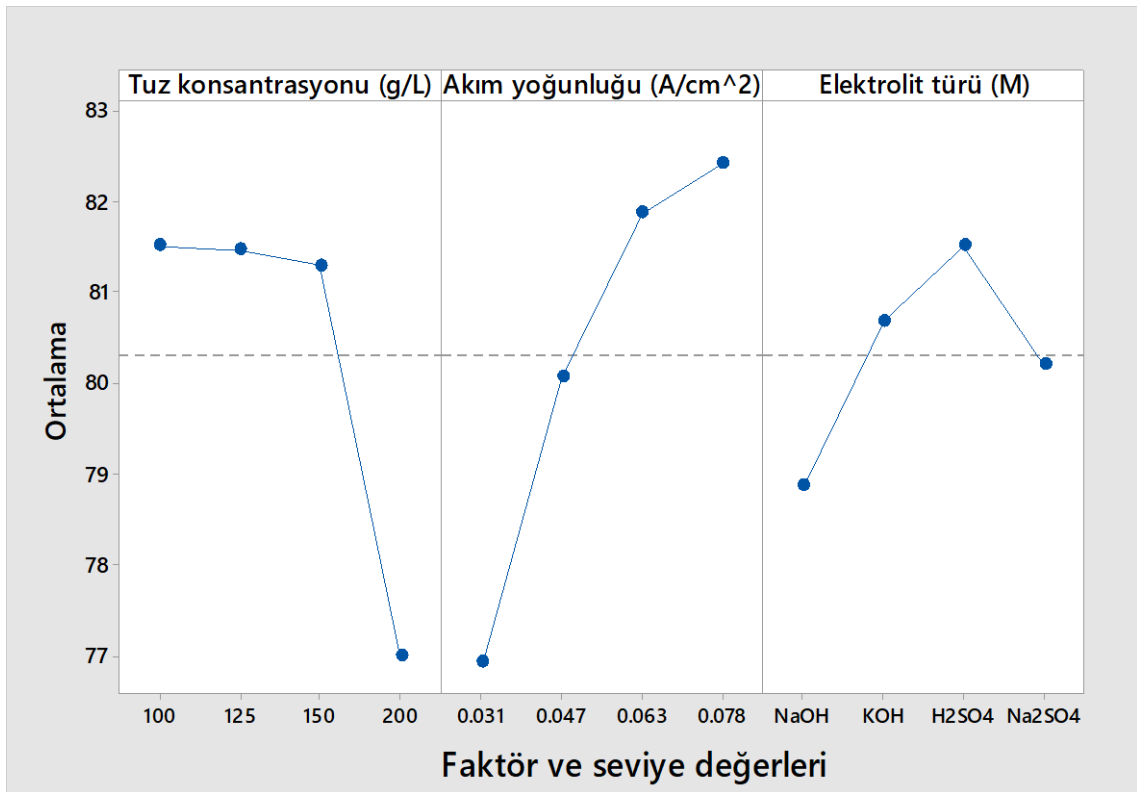
| Deney numarası | A | B | C | Tuz Konsantrasyonu (g/L) | Akım yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> ) | Elektrolit türü (M)             |
|----------------|---|---|---|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1              | 1 | 1 | 1 | 100                      | 0,0312                              | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 2              | 1 | 2 | 2 | 100                      | 0,0468                              | NaOH                            |
| 3              | 1 | 3 | 3 | 100                      | 0,0625                              | KOH                             |
| 4              | 1 | 4 | 4 | 100                      | 0,0781                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| 5              | 2 | 1 | 2 | 125                      | 0,0312                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| 6              | 2 | 2 | 1 | 125                      | 0,0468                              | KOH                             |
| 7              | 2 | 3 | 4 | 125                      | 0,0625                              | NaOH                            |
| 8              | 2 | 4 | 3 | 125                      | 0,0781                              | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 9              | 3 | 1 | 3 | 150                      | 0,0312                              | KOH                             |
| 10             | 3 | 2 | 4 | 150                      | 0,0468                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| 11             | 3 | 3 | 1 | 150                      | 0,0625                              | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 12             | 3 | 4 | 2 | 150                      | 0,0781                              | NaOH                            |
| 13             | 4 | 1 | 4 | 200                      | 0,0312                              | NaOH                            |
| 14             | 4 | 2 | 3 | 200                      | 0,0468                              | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 15             | 4 | 3 | 2 | 200                      | 0,0625                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| 16             | 4 | 4 | 1 | 200                      | 0,0781                              | KOH                             |

### Ürün temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi

Bu amaç fonksiyonu için yani asit ve baz temelli tuz dönüşümleri  $SN_L$  değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Deney planında her bir deney için dönüşümler eşitlik 3.6 ya göre hesaplanarak Tablo 15'te verilmiştir. Asit ve baza temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkilerini belirlemek için Şekil 47 ve 48'de verilen grafikler minitab 18 software programında oluşturuldu.

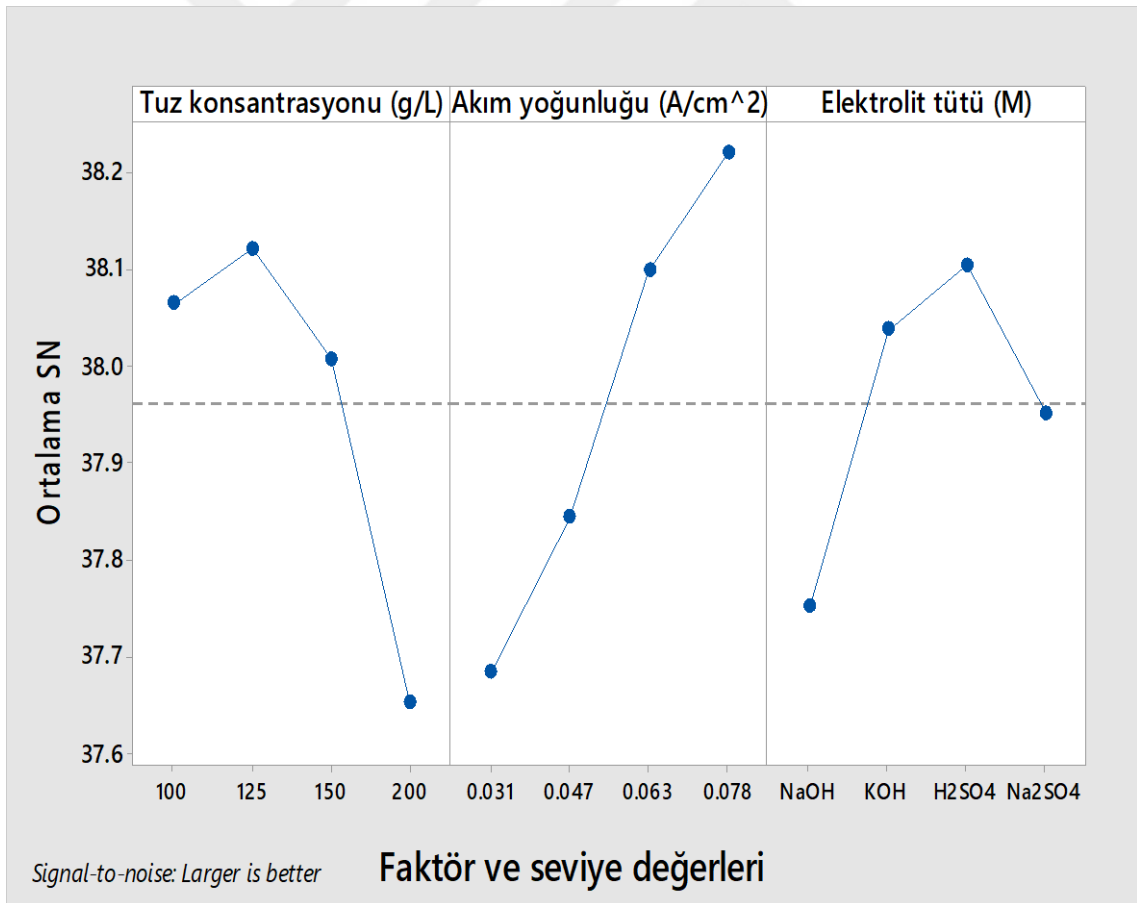
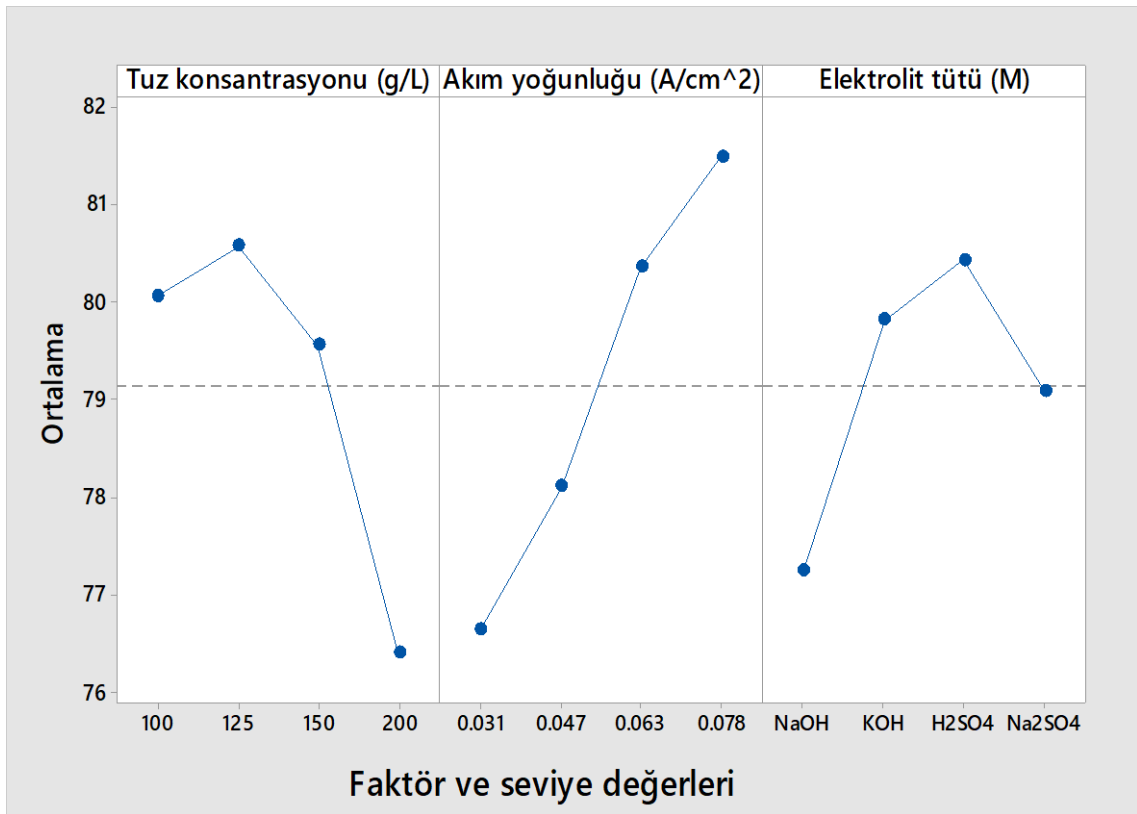
**Tablo 15.** İki tekrarlı asit ve baz temelli tuz dönüşümü ve  $SN_L$  değerleri

| Deney no | Faktörler ve seviyeleri |   |   | Proses süresi (dakika) |     | Ölçüm        |    |             |    | Performans istatistiği |              |
|----------|-------------------------|---|---|------------------------|-----|--------------|----|-------------|----|------------------------|--------------|
|          | A                       | B | C | 1                      | 2   | Dönüşüm asit |    | Dönüşüm baz |    | $SN_L$ (asit)          | $SN_L$ (baz) |
| 1        | 1                       | 1 | 1 | 242                    | 250 | 80           | 78 | 78          | 80 | 37,95                  | 37,95        |
| 2        | 1                       | 2 | 2 | 200                    | 180 | 80           | 80 | 76          | 78 | 38,05                  | 37,73        |
| 3        | 1                       | 3 | 3 | 134                    | 133 | 83           | 82 | 82          | 81 | 38,35                  | 38,23        |
| 4        | 1                       | 4 | 4 | 110                    | 106 | 84           | 85 | 84          | 82 | 38,53                  | 38,35        |
| 5        | 2                       | 1 | 2 | 317                    | 315 | 79           | 78 | 78          | 79 | 37,90                  | 37,90        |
| 6        | 2                       | 2 | 1 | 233                    | 218 | 83           | 82 | 82          | 81 | 38,33                  | 38,22        |
| 7        | 2                       | 3 | 4 | 193                    | 210 | 82           | 81 | 79          | 79 | 38,20                  | 37,96        |
| 8        | 2                       | 4 | 3 | 185                    | 160 | 83           | 84 | 83          | 83 | 38,44                  | 38,40        |
| 9        | 3                       | 1 | 3 | 385                    | 380 | 77           | 79 | 75          | 78 | 37,86                  | 37,64        |
| 10       | 3                       | 2 | 4 | 263                    | 260 | 83           | 82 | 82          | 79 | 38,30                  | 38,14        |
| 11       | 3                       | 3 | 1 | 230                    | 200 | 82           | 83 | 80          | 82 | 38,34                  | 38,17        |
| 12       | 3                       | 4 | 2 | 190                    | 175 | 82           | 83 | 79          | 81 | 38,30                  | 38,08        |
| 13       | 4                       | 1 | 4 | 553                    | 560 | 72           | 72 | 73          | 73 | 37,15                  | 37,24        |
| 14       | 4                       | 2 | 3 | 395                    | 370 | 74           | 77 | 74          | 72 | 37,57                  | 37,28        |
| 15       | 4                       | 3 | 2 | 285                    | 265 | 80           | 82 | 79          | 81 | 38,16                  | 38,03        |
| 16       | 4                       | 4 | 1 | 240                    | 235 | 79           | 80 | 80          | 80 | 38,00                  | 38,06        |



**Şekil 47.** Asit temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi

Asit temelli tuz dönüşümü üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit türü önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 47’den görülmektedir.



**Şekil 48.** Baz temelli tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi

Baz temelli tuz dönüşümü üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit türü önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 48’den görülmektedir.

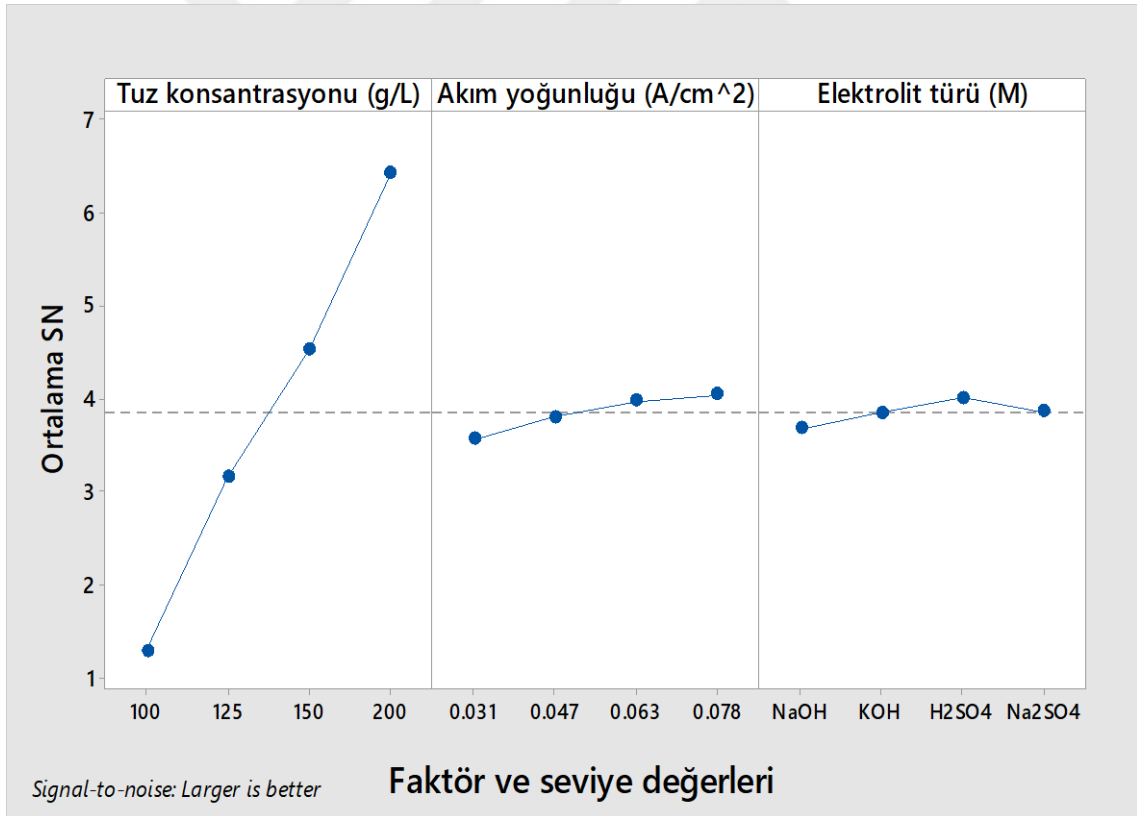
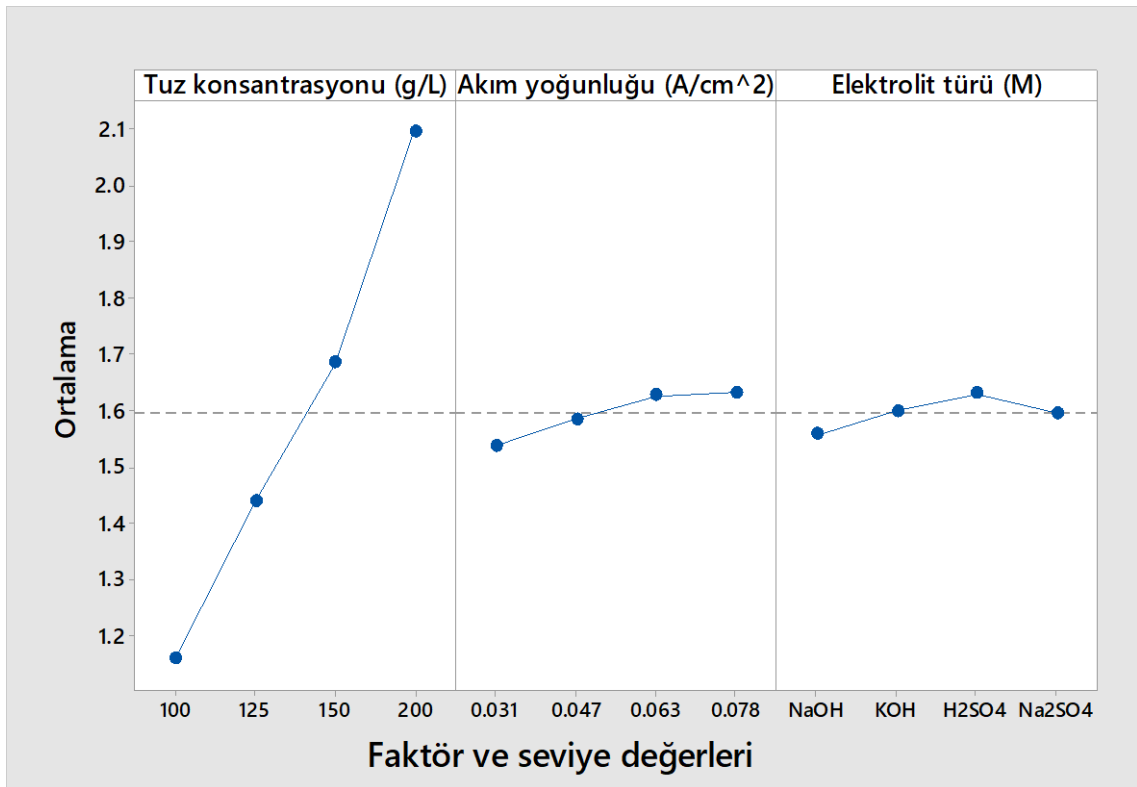
Bu şekiller incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça ürün temelli tuz dönüşümü hem asit hem de baz için azaldığı gözlenmiştir. Bunun ana nedenlerinden biri artan tuz konsantrasyonu ile prosesleme süresi artar. Prosesleme süresinin artması difüzyon ile ortak iyon taşınımının artmasına neden olur. Ayrıca Potasyum iyonları su molekülleri ile birlikte baz kompartmanına taşınır aynı anda klor iyonlarda su molekülleri ile asit kompartmanına taşınır. Prosesleme süresinin artması elektro ozmoz ile su moleküllerinin daha fazla asit ve baz kompartmanına taşınmasına neden olur. Buda ürün temelli tuz dönüşümünün azalmasına neden olur. Şekil 47 ve 48’den artan akım yoğunluğunun ürün temelli tuz dönüşümü üzerine önemli ve anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Artan akım yoğunluğu prosesleme süresinin azalmasına ve elektro ozmozdan dolayı su taşınımının azalmasına neden olur. Ayrıca artan akım yoğunluğu katyon ve anyon migrasyonunu artırır ve bipolar membranlarda hidronyum ve hidroksil üretim miktarının artmasına neden olur. Bu durumlar ürün temelli tuz dönüşümü artışına pozitif katkı sunar. Şekil 47 ve 48 elektrolit türünde ürün temelli tuz dönüşümü üzerine etkin olduğu görülmektedir. Dört farklı elektrolit kullanılmıştır. En etkili elektrolitin sülfat asidi ve KOH olduğu görülmektedir. Bunun ana nedeni aynı konsantrasyonda sülfat asidi ve KOH ’ın iletkenliğinin diğer elektrolitlerden büyük olması ile açıklanabilir. Asit temelli tuz dönüşümünü maksimum yapan çalışma koşulları; başlangıç tuz konsantrasyonu; 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: sülfat asidi şeklinde belirlenmiştir. Baz temelli tuz dönüşümünü maksimum yapan çalışma koşulları; başlangıç tuz konsantrasyonu; 125g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: sülfat asidi şeklinde belirlenmiştir. Şekil 4.19 ve 4.20’den hem asit hem de baz dönüşümü için iki farklı optimum koşul görülmektedir.

### **Oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkisi**

Bu amaç fonksiyonu için yani üretilen asit ve baz konsantrasyonu SN<sub>L</sub> değerlerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Deney planında her bir deney için oluşan asit ve baz konsantrasyonu eşitlik 3.1’e göre hesaplanarak Tablo 16’da verilmiştir. Oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkilerini belirlemek için Şekil 49 ve 50’de verilen grafikler minitab 18 software programında oluşturuldu.

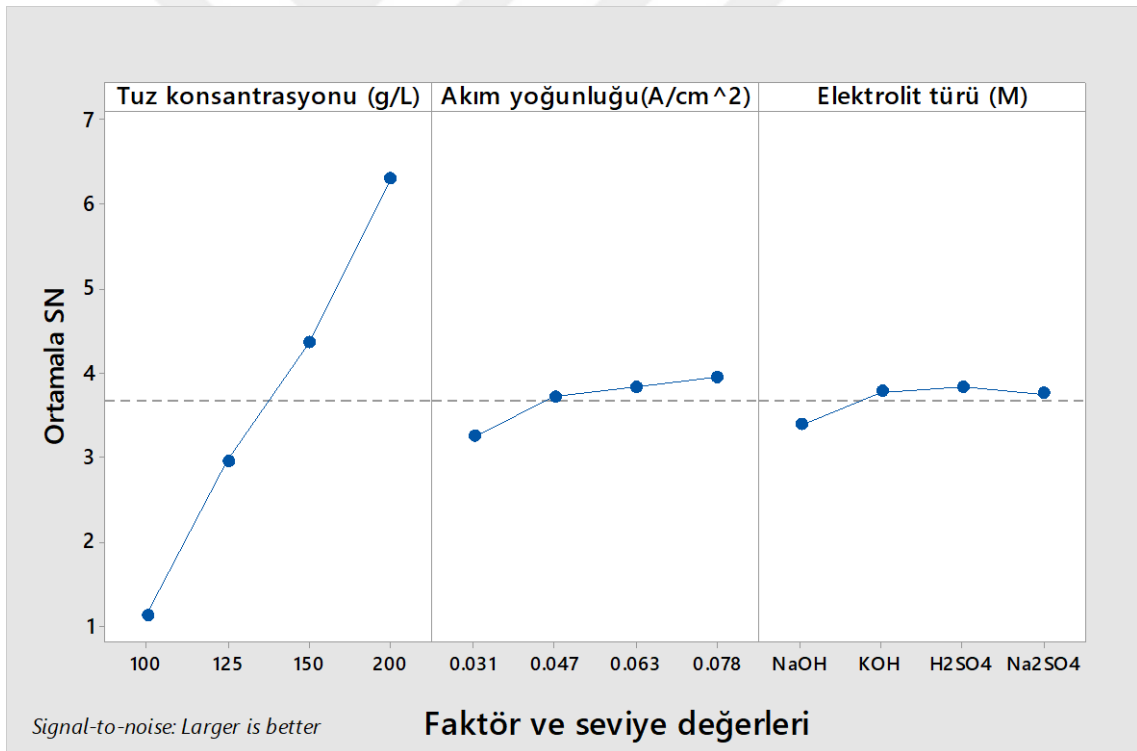
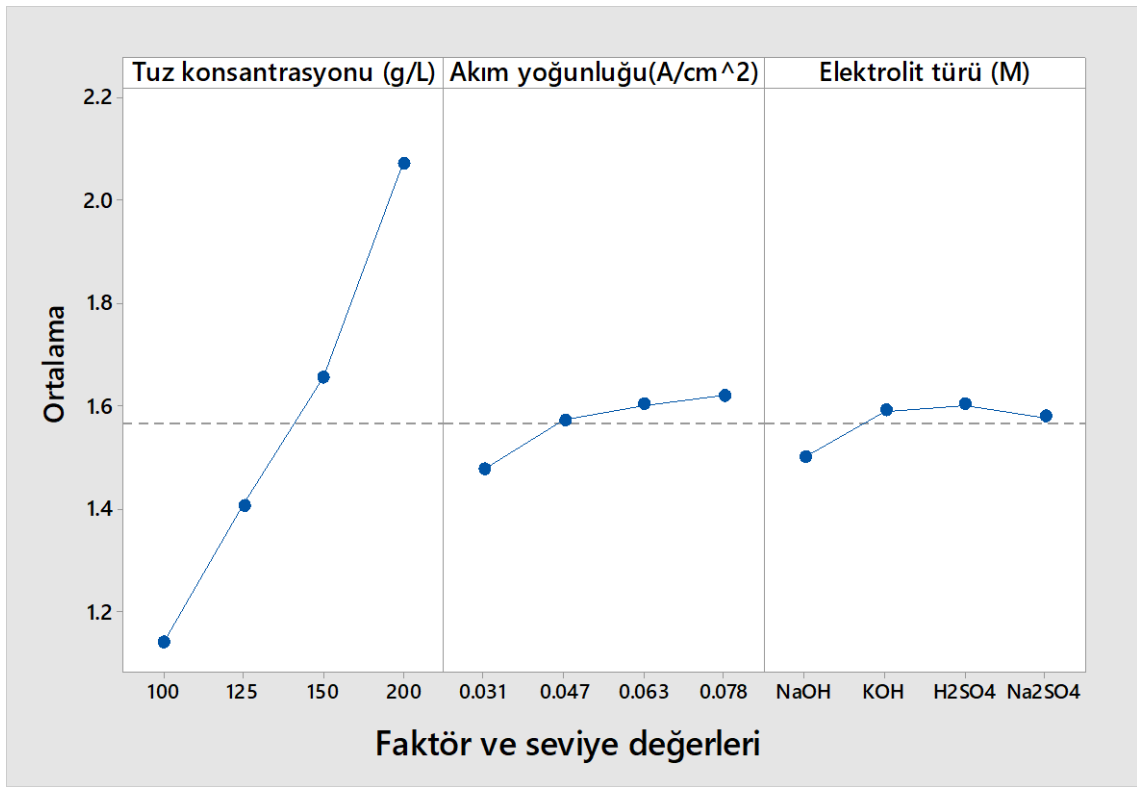
**Tablo 16.** İki tekrarlı oluşan asit baz konsantrasyonu ve SN<sub>L</sub> değerleri

| Deney no | Faktörler ve seviyeleri |   |   | Proses süresi (dakika) |     | Ölçüm                |      |                     |      | Performans istatistiği |                       |
|----------|-------------------------|---|---|------------------------|-----|----------------------|------|---------------------|------|------------------------|-----------------------|
|          | A                       | B | C | 1                      | 2   | Oluşan asit kons (M) |      | Oluşan baz kons (M) |      | SN <sub>L</sub> (asit) | SN <sub>L</sub> (baz) |
| 1        | 1                       | 1 | 1 | 242                    | 250 | 1,15                 | 1,14 | 1,11                | 1,14 | 1,17                   | 0,99                  |
| 2        | 1                       | 2 | 2 | 200                    | 180 | 1,14                 | 1,16 | 1,12                | 1,13 | 1,21                   | 1,05                  |
| 3        | 1                       | 3 | 3 | 134                    | 133 | 1,17                 | 1,16 | 1,15                | 1,15 | 1,30                   | 1,18                  |
| 4        | 1                       | 4 | 4 | 110                    | 106 | 1,19                 | 1,19 | 1,18                | 1,15 | 1,49                   | 1,31                  |
| 5        | 2                       | 1 | 2 | 317                    | 315 | 1,43                 | 1,41 | 1,37                | 1,37 | 3,02                   | 2,73                  |
| 6        | 2                       | 2 | 1 | 233                    | 218 | 1,45                 | 1,43 | 1,43                | 1,41 | 3,17                   | 3,06                  |
| 7        | 2                       | 3 | 4 | 193                    | 210 | 1,42                 | 1,41 | 1,39                | 1,38 | 3,03                   | 2,81                  |
| 8        | 2                       | 4 | 3 | 185                    | 160 | 1,48                 | 1,48 | 1,45                | 1,45 | 3,40                   | 3,21                  |
| 9        | 3                       | 1 | 3 | 385                    | 380 | 1,61                 | 1,64 | 1,56                | 1,61 | 4,21                   | 4,01                  |
| 10       | 3                       | 2 | 4 | 263                    | 260 | 1,72                 | 1,70 | 1,71                | 1,65 | 4,64                   | 4,49                  |
| 11       | 3                       | 3 | 1 | 230                    | 200 | 1,71                 | 1,72 | 1,66                | 1,71 | 4,69                   | 4,53                  |
| 12       | 3                       | 4 | 2 | 190                    | 175 | 1,69                 | 1,70 | 1,64                | 1,69 | 4,58                   | 4,44                  |
| 13       | 4                       | 1 | 4 | 553                    | 560 | 1,95                 | 1,98 | 1,83                | 1,82 | 5,87                   | 5,24                  |
| 14       | 4                       | 2 | 3 | 395                    | 370 | 2,05                 | 2,04 | 2,04                | 2,07 | 6,19                   | 6,27                  |
| 15       | 4                       | 3 | 2 | 285                    | 265 | 2,19                 | 2,22 | 2,17                | 2,22 | 6,88                   | 6,82                  |
| 16       | 4                       | 4 | 1 | 240                    | 235 | 2,17                 | 2,17 | 2,21                | 2,19 | 6,72                   | 6,84                  |



**Şekil 49.** Oluşan asit konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkisi

Oluşan asit konsantrasyonu üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 49'den görülmektedir.



**Şekil 50.** Oluşan baz konsantrasyonu üzerine parametrelerin etkisi

Şekil 50 oluşan baz konsantrasyonu üzerine en etkili parametrenin başlangıç tuz konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Diğer parametrelerin önemli bir etki oluşturmadığı söylenebilir. Şekil 49 ve 51 incelendiğinde, artan başlangıç tuz konsantrasyonu tuz kompartmanı ve komşu asit ve baz kompartmanları arasında transfer olan iyonların konsantrasyonu gradyanının artmasına neden olur. İyonlar baskın olarak çözeltiden membran yüzeyine difüzyonu ve elektriksel migrasyon ile taşınırlar. Artan başlangıç tuz konsantrasyonu

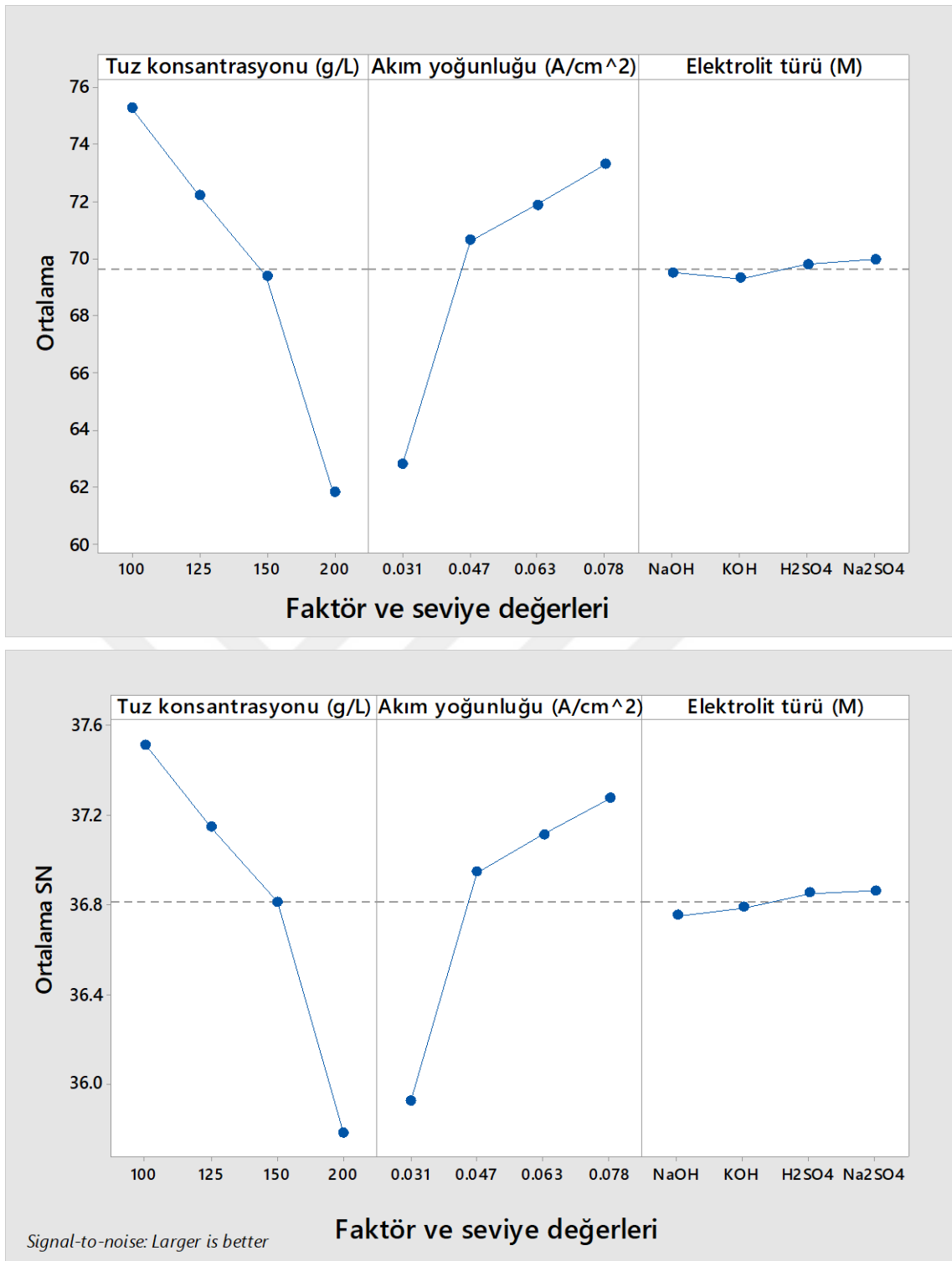
iyonların difüzyonu için gerekli olan kimyasal potansiyel farkının artışına neden olur. Ayrıca artan tuz konsantrasyonu iyonların elektriksel migrasyon ile taşınımına çarpan etkisi oluşturarak migrasyon ile iyon taşınım hızının artmasına neden olur. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça asit ve baz oluşumunun artması beklenen bir durumdur. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça prosesleme süresi artmaktadır. Prosesleme süresinin artması komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımına neden olacaktır. Diğer parametrelerin baz oluşumu üzerine önemli bir etki oluşturmadığı Şekil 49 ve 50’den görülebilir. Asit ve baz konsantrasyonu için optimum çalışma koşulları Şekil 49 ve 50’den belirlenebilir. Asit ve baz için  $SN_L$  değerlerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimum çalışma koşulları olarak belirlenebilir. Bu amaç fonksiyonu için optimum şartlar ürün temelli tuz dönüşümü için optimum değildir. Asit ve baz konsantrasyonu maksimum yapan koşullar: başlangıç tuz konsantrasyonu; 200g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup>, ve elektrolit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak görülmektedir. Hem asit hem de baz konsantrasyonu için aynı koşulların optimum olduğu görülmektedir.

#### Akımı verimi (asit ve baz) üzerine parametrelerin etkisi

Akım verimi (asit ve baz) eşitlik 3.9’e göre hesaplanarak Tablo 17’de verilmiştir. Bu amaç fonksiyonu için akım verimi (asit ve baz)  $SN_L$  değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Akım verimi (asit ve baz) için hesaplanan performans istatistiği üzerine parametrelerin davranışları Şekil 51 ve 52’de sunulmuştur.

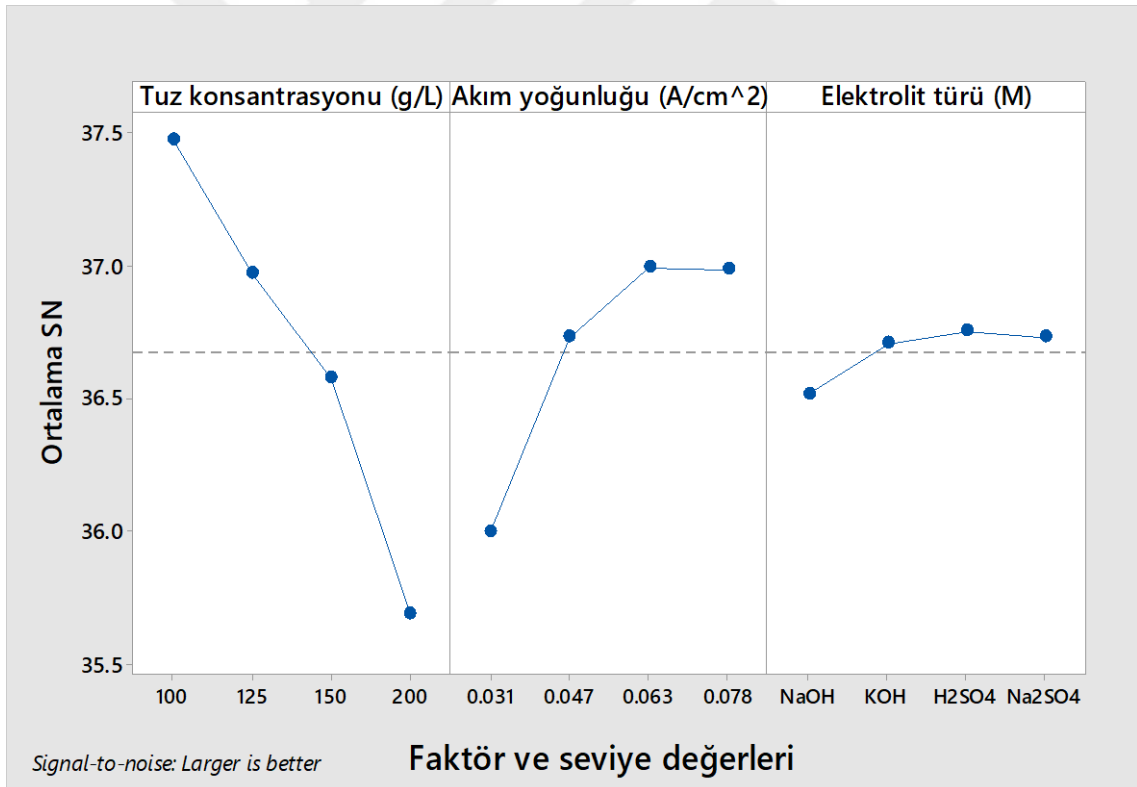
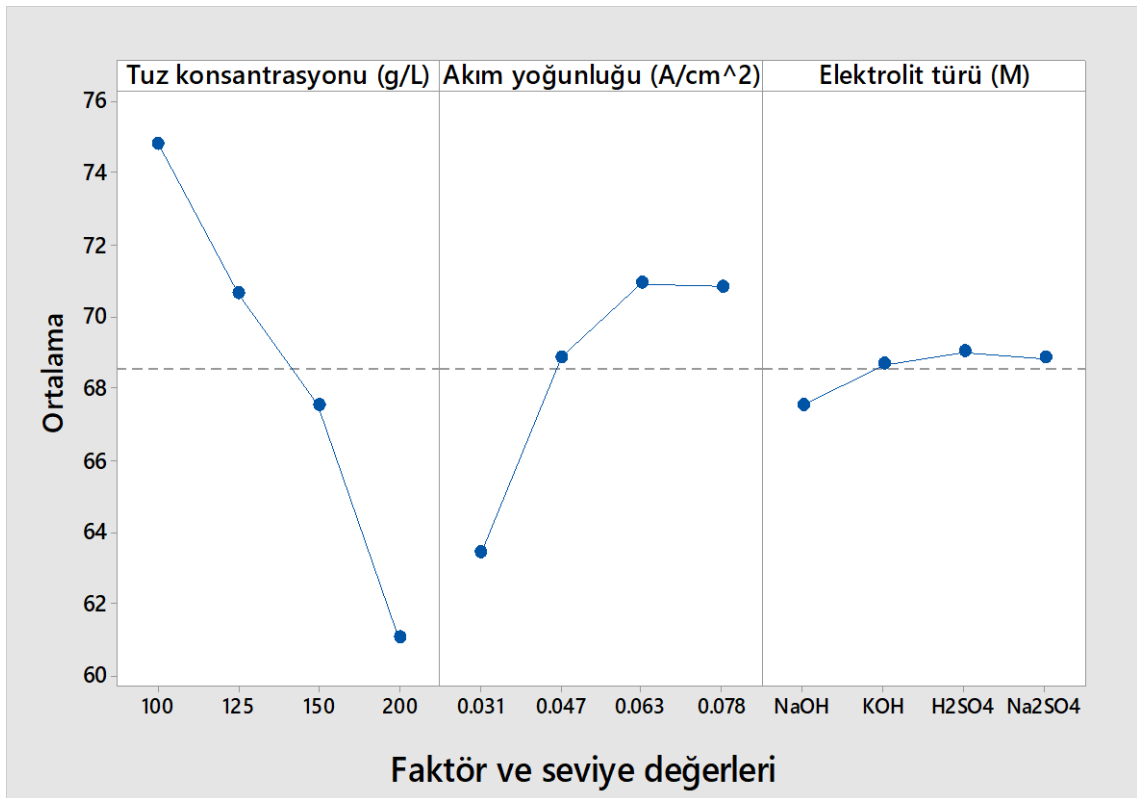
**Tablo 17.** İki tekrarlı akımı verimi (asit ve baz) ve  $SN_L$  değerleri

| Deney no | Faktörler ve seviyeleri |   |   | Ölçüm              |      |                   |    | Performans istatistiği |              |
|----------|-------------------------|---|---|--------------------|------|-------------------|----|------------------------|--------------|
|          | A                       | B | C | Akım verimi (asit) |      | Akım verimi (baz) |    | $SN_L$ (asit)          | $SN_L$ (baz) |
| 1        | 1                       | 1 | 1 | 68                 | 68   | 71                | 71 | 36,67                  | 37,01        |
| 2        | 1                       | 2 | 2 | 79                 | 78   | 75                | 76 | 37,86                  | 37,54        |
| 3        | 1                       | 3 | 3 | 77                 | 77   | 76                | 76 | 37,73                  | 37,62        |
| 4        | 1                       | 4 | 4 | 77                 | 78   | 77                | 77 | 37,80                  | 37,73        |
| 5        | 2                       | 1 | 2 | 65                 | 66   | 66                | 67 | 36,34                  | 36,44        |
| 6        | 2                       | 2 | 1 | 74                 | 70   | 72                | 70 | 37,09                  | 37,01        |
| 7        | 2                       | 3 | 4 | 75                 | 72   | 74                | 71 | 37,32                  | 37,21        |
| 8        | 2                       | 4 | 3 | 76                 | 80   | 73                | 73 | 37,83                  | 37,24        |
| 9        | 3                       | 1 | 3 | 64                 | 64   | 62                | 63 | 36,08                  | 35,87        |
| 10       | 3                       | 2 | 4 | 71                 | 69   | 71                | 67 | 36,91                  | 36,74        |
| 11       | 3                       | 3 | 1 | 72                 | 70   | 72                | 71 | 37,04                  | 37,05        |
| 12       | 3                       | 4 | 2 | 73                 | 72   | 69                | 67 | 37,22                  | 36,65        |
| 13       | 4                       | 1 | 4 | 54                 | 53   | 55                | 54 | 34,61                  | 34,69        |
| 14       | 4                       | 2 | 3 | 65                 | 60   | 60                | 61 | 35,92                  | 35,63        |
| 15       | 4                       | 3 | 2 | 66                 | 67,1 | 64                | 64 | 36,36                  | 36,11        |
| 16       | 4                       | 4 | 1 | 64                 | 65,6 | 65                | 66 | 36,25                  | 36,34        |



**Şekil 51.** Akım verimi (asit) üzerine parametrelerin etkisi

Akım verimi (asit) üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 51’den görülmektedir.



**Şekil 52.** Akım verimi (baz) üzerine parametrelerin etkisi

Şekil 52 incelendiğinde, akım verimi (baz) üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun önemli bir etkiye sahip olduğu ve elektrolit türün önemli bir etki sahip olmadığı görülmektedir. Sülfatlı elektrolitlerin akım verimi azda olsa pozitif bir katkı oluşturduğu şekillerden söylenebilir. Şekil 51 ve 52 incelendiğinde, artan besleme KCl konsantrasyonu ozmatik basıncın artışına neden olarak kompartmanlar arasında su taşımının

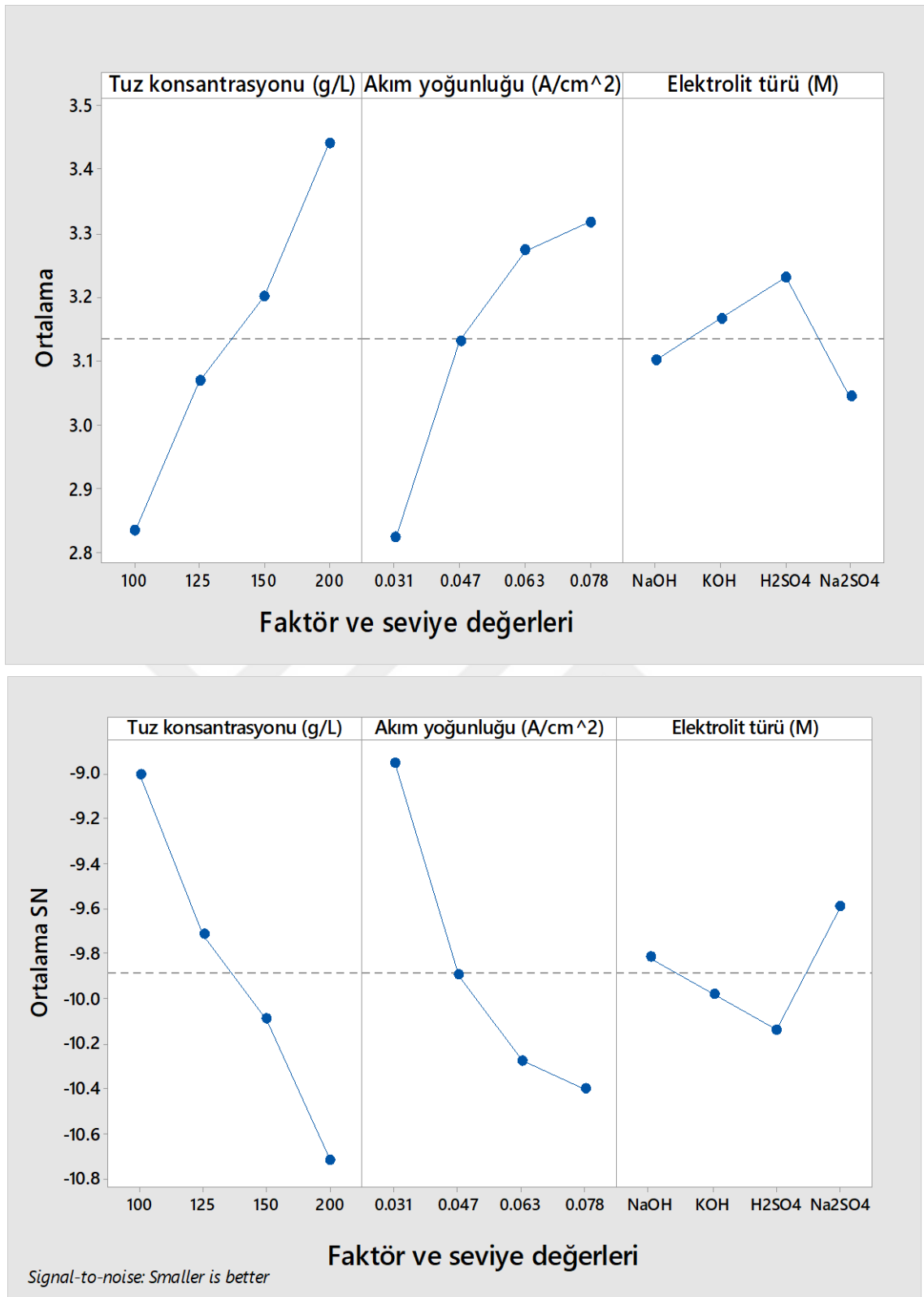
etkiyerek akım verimine olumsuz etki oluşturur. Artan besleme konsantrasyonu prosesleme süresinin ve ortak iyon taşımının artmasına neden olur. Bu durumlar akım verimi negatif etki oluşturur (Wei *et al.* 2011). Artan akım yoğunluğu elektriksel sürücü kuvvetin artmasına neden olur. Artan elektriksel sürücü kuvvet iyon güçücünün ve bipolar membranlarda suyun hidroksil ve hidronyum iyonların ayrışmasına artmasına neden olur (Bauer, 1988). Akım verimi (asit ve baz) için optimum çalışma koşulları Şekil 51 ve 52’den belirlenebilir. Bu amaç fonksiyonu için optimum çalışma koşulları: başlangıç tuz konsantrasyonu; 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve sülfatli elektrotlerin olarak görülmektedir.

### Elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkisi

Eşitlik 3.4 kullanılarak dönüşen kg tuz başına elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji için performans istatistikleri SNs hesaplanarak Tablo 18’de verilmiştir. Elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji miktarı için optimum çalışma koşulları ortalama elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji değerlerini minimum yapan parametre seviyeleridir. Amaç fonksiyonu için optimum çalışma koşulları SNs değerlerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji hem oluşan (asit) hem de oluşan (baz) için üzerine parametrelerin etkilerini Şekil 53 ve 54 oluşturulmuştur.

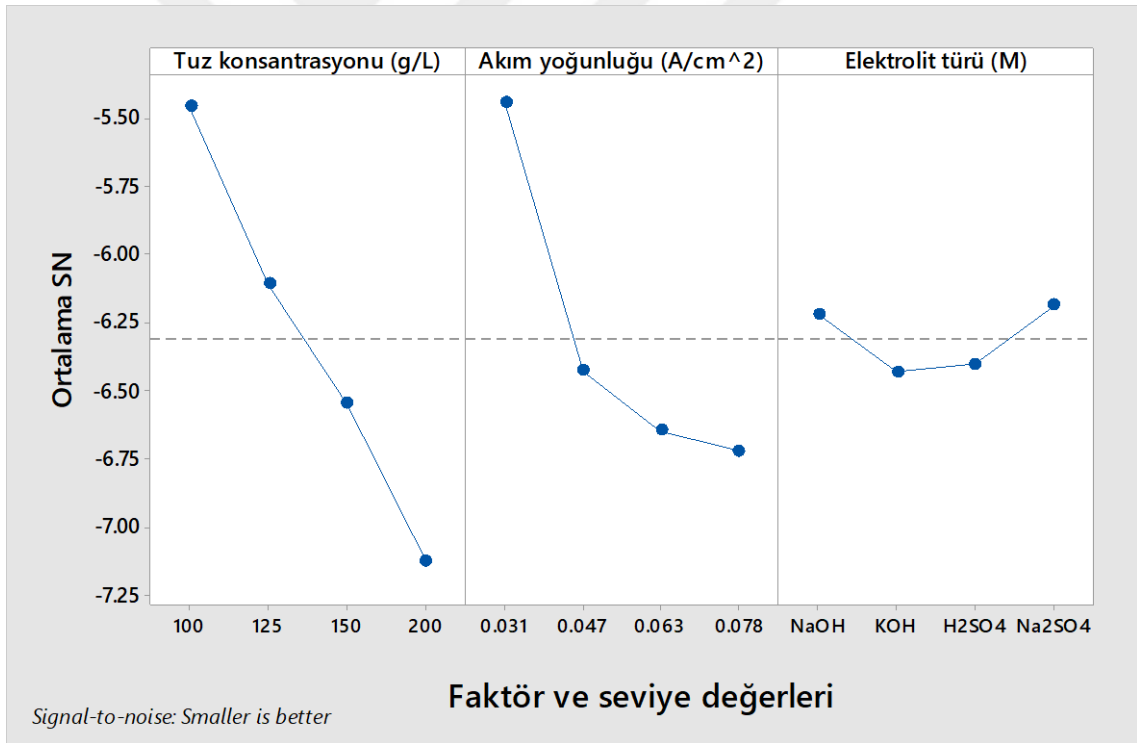
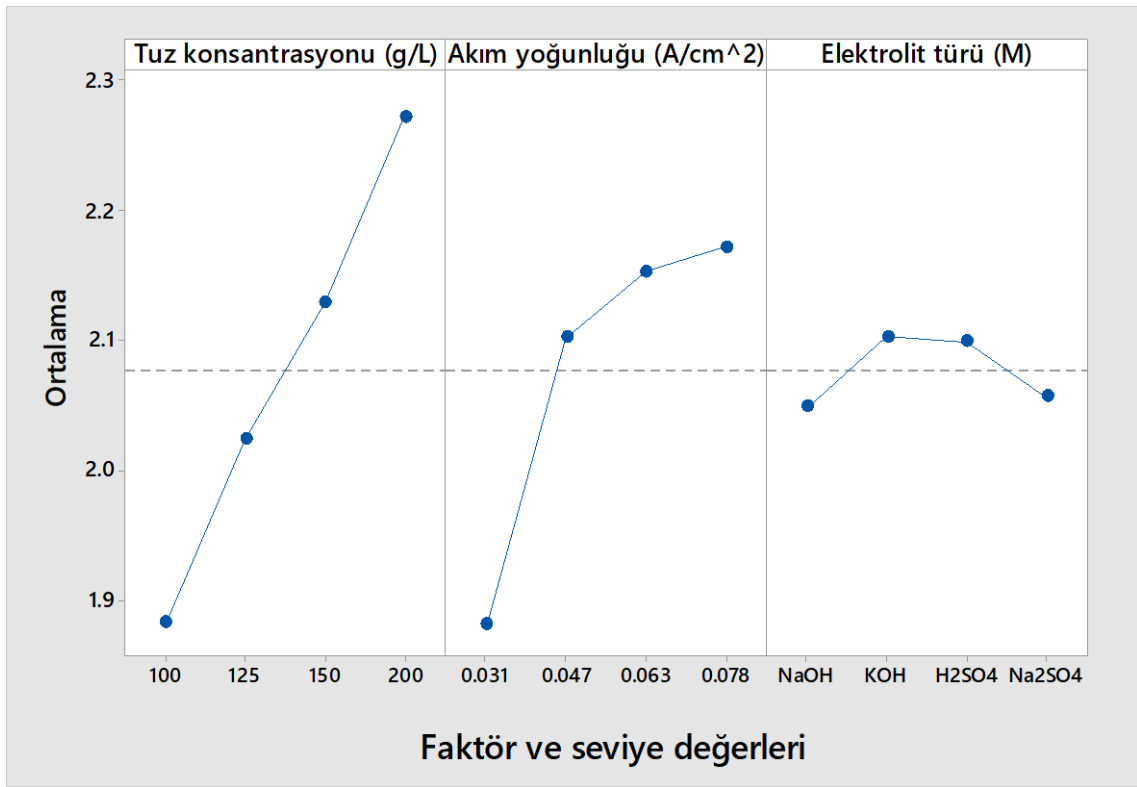
**Tablo 18.** İki tekrarlı (asit ve baz) için elektrodiyaliz hücrede tüketilen enerji

| Deney no | Faktörler ve Ölçüm |   |   | Performans istatistiği |      |                       |      |            |           |
|----------|--------------------|---|---|------------------------|------|-----------------------|------|------------|-----------|
|          | A                  | B | C | Enerji tüketimi (asit) |      | Enerji tüketimi (baz) |      | SNs (asit) | SNs (baz) |
| 1        | 1                  | 1 | 1 | 2,39                   | 2,39 | 1,62                  | 1,60 | -7,57      | -4,14     |
| 2        | 1                  | 2 | 2 | 2,72                   | 2,85 | 1,78                  | 1,91 | -8,90      | -5,33     |
| 3        | 1                  | 3 | 3 | 3,05                   | 3,01 | 2,10                  | 2,03 | -9,63      | -6,30     |
| 4        | 1                  | 4 | 4 | 3,18                   | 3,08 | 2,00                  | 2,02 | -9,91      | -6,06     |
| 5        | 2                  | 1 | 2 | 2,72                   | 2,74 | 1,84                  | 1,79 | -8,72      | -5,18     |
| 6        | 2                  | 2 | 1 | 3,02                   | 3,29 | 1,99                  | 2,17 | -9,99      | -6,37     |
| 7        | 2                  | 3 | 4 | 3,18                   | 3,00 | 2,09                  | 1,95 | -9,80      | -6,11     |
| 8        | 2                  | 4 | 3 | 3,30                   | 3,29 | 2,21                  | 2,15 | -10,36     | -6,77     |
| 9        | 3                  | 1 | 3 | 2,85                   | 2,88 | 1,91                  | 1,91 | -9,14      | -5,62     |
| 10       | 3                  | 2 | 4 | 3,58                   | 3,23 | 2,36                  | 2,15 | -10,65     | -7,07     |
| 11       | 3                  | 3 | 1 | 3,40                   | 3,22 | 2,27                  | 2,15 | -10,40     | -6,89     |
| 12       | 3                  | 4 | 2 | 3,35                   | 3,10 | 2,22                  | 2,06 | -10,18     | -6,61     |
| 13       | 4                  | 1 | 4 | 3,45                   | 3,16 | 2,31                  | 2,07 | -10,39     | -6,82     |
| 14       | 4                  | 2 | 3 | 3,24                   | 3,12 | 2,24                  | 2,21 | -10,05     | -6,95     |
| 15       | 4                  | 3 | 2 | 3,65                   | 3,67 | 2,30                  | 2,33 | -11,27     | -7,29     |
| 16       | 4                  | 4 | 1 | 3,62                   | 3,61 | 2,37                  | 2,34 | -11,16     | -7,44     |



**Şekil 53.** Elektrodializ hücrede tüketilen enerji (oluşan asit) üzerine parametrelerin etkisi

Elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu önemli önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 53'den görülmektedir.



**Şekil 54.** Elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine (oluşan baz) parametrelerin etkisi

Şekil 54 elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu önemli bir etkiye sahipken elektrolit türün bir etki sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 53 ve 54 incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmektedir. Artan başlangıç tuz konsantrasyonu ile prosesleme süresinin arttığı tespit edilmiştir. Prosesleme süresinin artışı enerji tüketimin artmasına neden olmaktadır. Elektrodializ hücrede enerji tüketimi üzerine en etkili faktörüm akım yoğunluğu

olduğu Şekil 53 ve 54'ten görülmektedir. Artan akım yoğunluğu prosesleme süresinin kısalmasına neden olması rağmen artan elektriksel akım ve voltajtan dolayı enerji tüketiminin artışın neden olmaktadır (Eisaman, 2012) . Elektrodializ hücrede tüketilen enerji için optimum çalışma koşulları Şekil 53 ve 54'ten belirlenebilir. Hücrede enerji tüketimi (asit ve baz) için SNs değerlerin minimum yapan parametre seviyeleri optimum çalışma koşullarıdır. Bu amaç fonksiyonu için optimum koşullar: başlangıç tuz konsantrasyonu; 100g/L, akım yoğunluğu; 0,031 A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: sodyum sülfatlı şeklin de belirlenmiştir.

#### Asit, baz ve tuzlu çözelti içerisindeki safsızlık miktarı

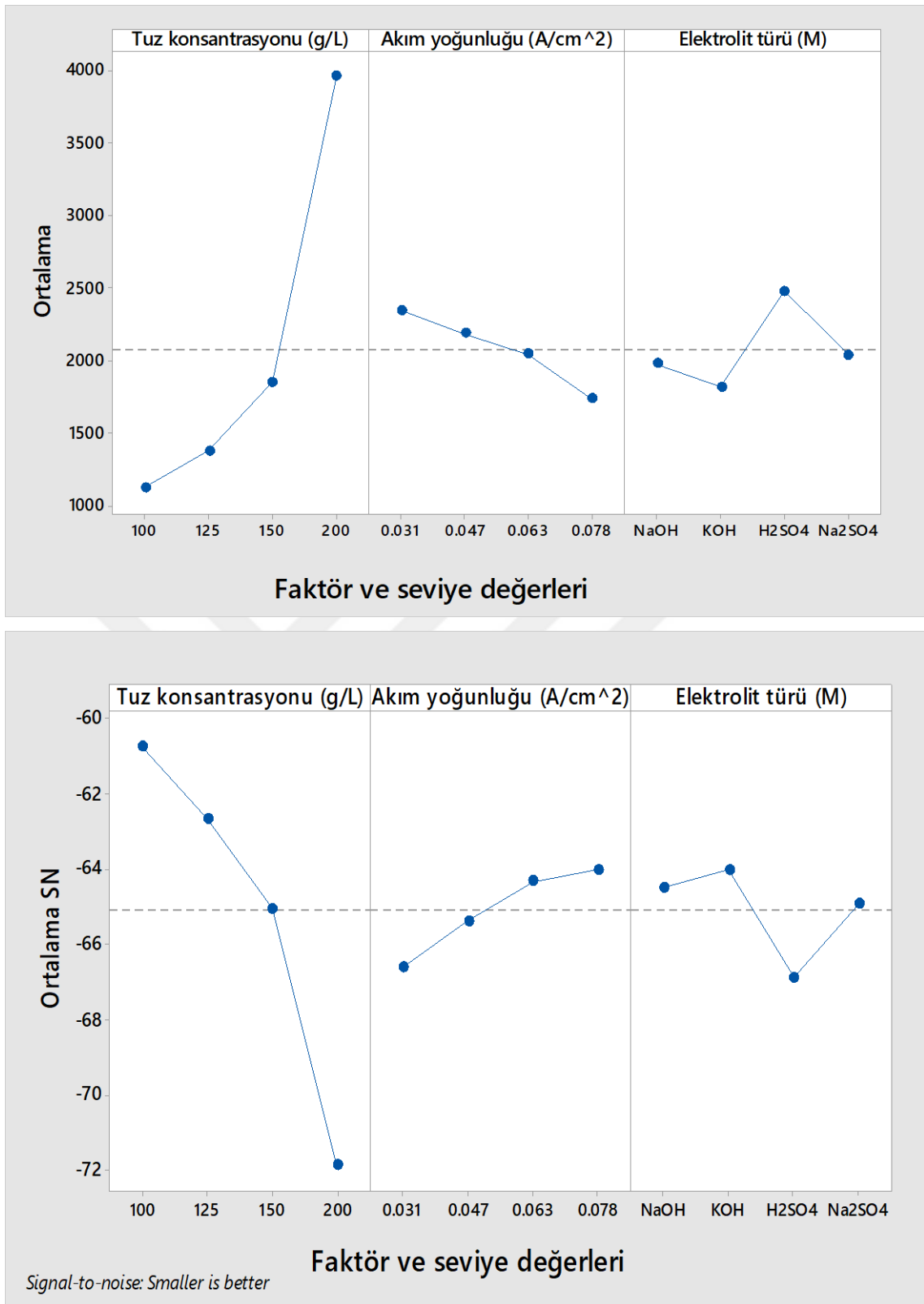
Deney planındaki her bir deney için asit, baz ve tuz içeriklerinin analizleri yapılarak ortalamaları Tablo 19'da verilmiştir. Oluşan asit ve baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı Tablo 20'de verilmiştir. Oluşan asit ve baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı için optimum çalışma koşulları bu fonksiyonları minimum yapan parametre seviyeleridir. Oluşan asit ve baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı için üzerine faktör davranışlarını incelemek için Şekil 55 ve 56 oluşturulmuştur.

**Tablo 19.** İki tekrarlı deney planında her bir deney için asit, tuz ve baz içerikleri

| Deney no | Asit Tankı                      |         |                    |                     |                                   | Baz Tankı |                     |                     |                                   | Tuz Tankı          |                     |                     |                                   |
|----------|---------------------------------|---------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|
|          | Elektrolit Türü (M)             | HCl Mol | K <sup>+</sup> ppm | Na <sup>+</sup> ppm | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ppm | KOH mol   | Cl <sup>-</sup> ppm | Na <sup>+</sup> ppm | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ppm | K <sup>+</sup> ppm | Cl <sup>-</sup> ppm | Na <sup>+</sup> ppm | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ppm |
| 1        | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,144   | 706                | 330                 | 364                               | 1,122     | 689                 | 334                 | 656                               | 676                | 500                 |                     | 24                                |
| 2        | NaOH                            | 1,150   | 514                | 481                 |                                   | 1,129     | 829                 | 303                 |                                   | 800                | 714                 | 22                  | 22                                |
| 3        | KOH                             | 1,161   | 789                |                     |                                   | 1,146     | 844                 |                     |                                   | 714                | 500                 | 15                  |                                   |
| 4        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1,187   | 781                |                     | 519                               | 1,163     | 877                 |                     | 591                               | 773                | 390                 |                     |                                   |
| 5        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1,417   | 1030               |                     | 640                               | 1,369     | 990                 |                     | 768                               | 500                | 415                 | 17                  | 23                                |
| 6        | KOH                             | 1,44    | 1200               |                     |                                   | 1,423     | 1069                |                     |                                   | 722                | 786                 |                     | 40                                |
| 7        | NaOH                            | 1,417   | 1253               | 187                 |                                   | 1,382     | 1368                | 350                 |                                   | 638                | 420                 |                     |                                   |
| 8        | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,479   | 982                | 105                 | 95                                | 1,448     | 980                 | 263                 | 316                               | 573                | 575                 | 12                  |                                   |
| 9        | KOH                             | 1,624   | 2172               |                     |                                   | 1,588     | 2140                |                     |                                   | 600                | 490                 | 70                  |                                   |
| 10       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1,707   | 1800               |                     | 642                               | 1,679     | 1692                |                     | 842                               | 600                | 589                 |                     |                                   |
| 11       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,715   | 838                | 150                 | 454                               | 1,686     | 1856                | 372                 | 619                               | 565                | 500                 |                     | 12                                |
| 12       | NaOH                            | 1,695   | 1118               | 230                 |                                   | 1,668     | 1271                | 431                 |                                   | 517                | 350                 | 8                   | 16                                |
| 13       | NaOH                            | 1,99    | 3220               | 900                 |                                   | 2,006     | 4297                | 580                 |                                   | 900                | 740                 |                     |                                   |
| 14       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,041   | 2900               | 534                 | 674                               | 2,075     | 3400                | 320                 | 780                               | 800                | 459                 | 14                  |                                   |
| 15       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 2,209   | 3950               |                     | 550                               | 2,195     | 3636                |                     | 724                               | 607                | 600                 | 12                  | 16                                |
| 16       | KOH                             | 2,169   | 3100               |                     |                                   | 2,199     | 3000                |                     |                                   | 607                | 218                 |                     | 22                                |

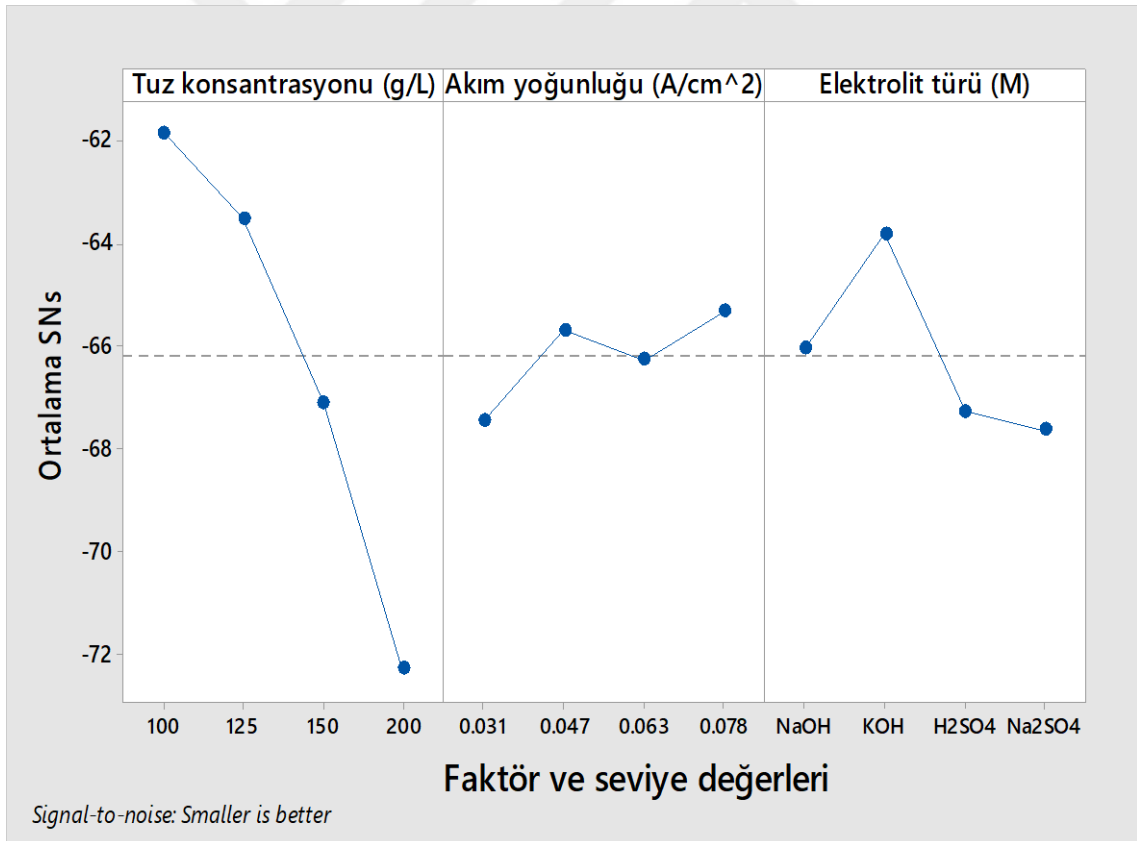
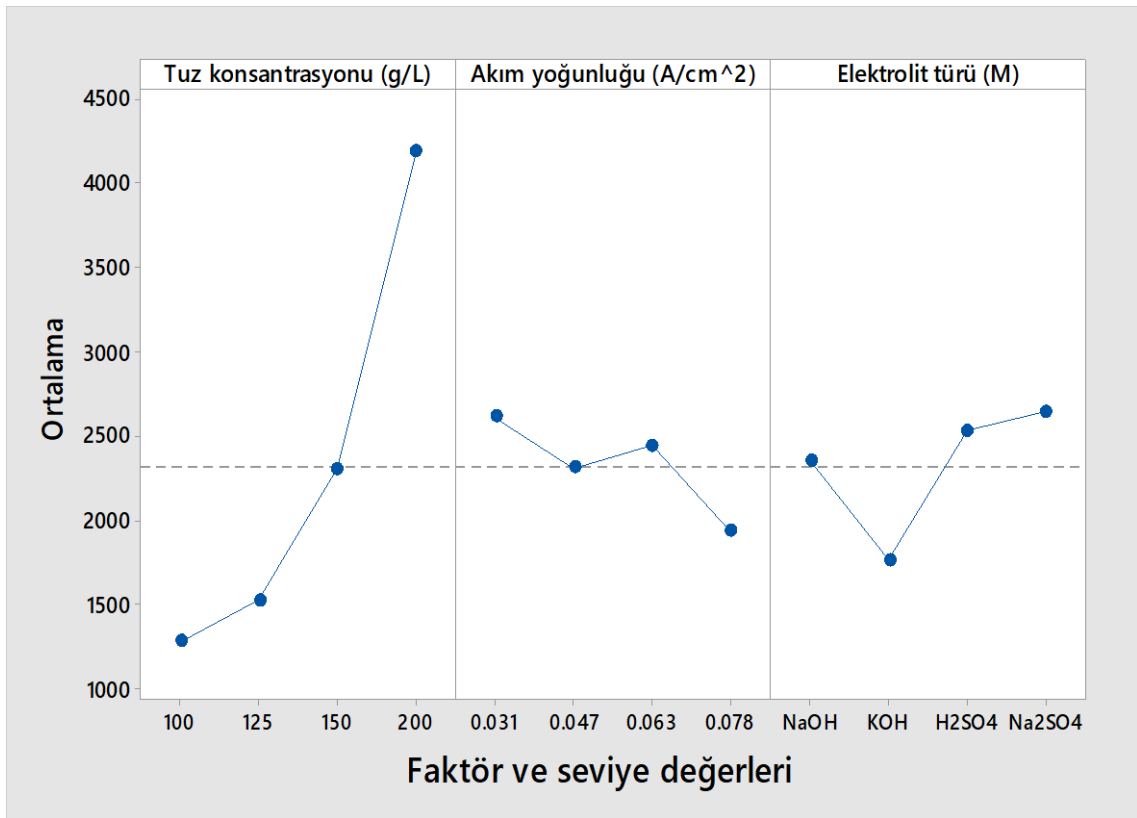
**Tablo 20.** Oluşan asit ve baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı ve SNs değerleri

| Deney<br>no | Faktörler ve seviyeleri |        |                                 | Asit tankındaki<br>toplam safsızlık<br>miktarı<br>(Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )<br>(ppm) | Baz tankındaki<br>toplam safsızlık<br>miktarı<br>(Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )<br>(ppm) | Asit<br>SNs | Baz<br>SNs |
|-------------|-------------------------|--------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|
|             | A                       | B      | C                               |                                                                                                                                |                                                                                                                                |             |            |
| 1           | 100                     | 0,0312 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1400                                                                                                                           | 1679                                                                                                                           | -62,92      | -64,50     |
| 2           | 100                     | 0,0468 | NaOH                            | 995                                                                                                                            | 1132                                                                                                                           | -59,96      | -61,08     |
| 3           | 100                     | 0,0625 | KOH                             | 789                                                                                                                            | 844                                                                                                                            | -57,94      | -58,53     |
| 4           | 100                     | 0,0781 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1300                                                                                                                           | 1468                                                                                                                           | -62,28      | -63,33     |
| 5           | 125                     | 0,0312 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1670                                                                                                                           | 1758                                                                                                                           | -64,45      | -64,90     |
| 6           | 125                     | 0,0468 | KOH                             | 1200                                                                                                                           | 1070                                                                                                                           | -61,58      | -60,59     |
| 7           | 125                     | 0,0625 | NaOH                            | 1440                                                                                                                           | 1718                                                                                                                           | -63,17      | -64,70     |
| 8           | 125                     | 0,0781 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1180                                                                                                                           | 1559                                                                                                                           | -61,44      | -63,86     |
| 9           | 150                     | 0,0312 | KOH                             | 2172                                                                                                                           | 2140                                                                                                                           | -66,74      | -66,61     |
| 10          | 150                     | 0,0468 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 2441                                                                                                                           | 2534                                                                                                                           | -67,75      | -68,08     |
| 11          | 150                     | 0,0625 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1442                                                                                                                           | 2848                                                                                                                           | -63,18      | -69,09     |
| 12          | 150                     | 0,0781 | NaOH                            | 1348                                                                                                                           | 1702                                                                                                                           | -62,59      | -64,62     |
| 13          | 200                     | 0,0312 | NaOH                            | 4120                                                                                                                           | 4200                                                                                                                           | -72,30      | -73,76     |
| 14          | 200                     | 0,0468 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4108                                                                                                                           | 4500                                                                                                                           | -72,27      | -73,06     |
| 15          | 200                     | 0,0625 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 4500                                                                                                                           | 4360                                                                                                                           | -73,06      | -72,79     |
| 16          | 200                     | 0,0781 | KOH                             | 3100                                                                                                                           | 3000                                                                                                                           | -69,83      | -69,54     |



**Şekil 55.** Oluşan asit içerisindeki toplam safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi

Şekil 55 incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit türünün oluşan asit içerisindeki saflılık miktarı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 56.** Oluşan baz içerisindeki toplam safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi

Şekil 56 incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit türünün oluşan baz içerisindeki saflılık miktarı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 55 ve 56'da artan başlangıç tuz konsantrasyonu ile asit, baz ve tuz çözeltisi içerisindeki safsızlık miktarının arttığı görülmektedir. Başlangıç tuz konsantrasyonu artıkça prosesleme süresi artmaktadır. Prosesleme süresinin artması komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımına neden olmaktadır. Yapılan analiz sonuçlarında asit tankında potasyum ve baz tankında klor iyonlarının olduğu görülmektedir. Bunun nedeni proses süresince tuz kompartmanından komşu olduğu baz ve asit kompartmanlarına difüzyon olduğu söylenebilir. Şekil 55 ve 56'da artan akım yoğunluğu ile deneylerin prosesleme sürelerinin önemli ölçüde kısaldığı ve bu durum ürünler içerisindeki safsızlık miktarının azalmasına neden olmuştur. Deneyler süresince katolit ve anolit kompartmanlardaki iyonlar konsantrasyon gradiyentinden dolayı asit ve baz kompartmanlarına difüzyon ile taşınırlar. Prosesleme süresi artıkça difüzyonla taşınan miktarının artar. Şekil 55 ve 56'da elektrolit türün ürünler içerisindeki toplam safsızlık miktarı üzerine etkin olduğu görülmektedir. Elektrolit olarak kullanılan NaOH, KOH 'in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kıyasla ürünlerin daha az kirlenmesine neden olmalıdır. Bu durum ana nedeni sülfatlı elektrolitler kullandığında ürünler içerisindeki safsızlığa ilave sülfat kirliliği oluşması şeklinde açıklanabilir. Ürün içerisindeki safsızlıkları için SNs değerlerin minimum yapan parametre seviyeleri optimum çalışma koşulları olarak belirlenmektedir. Asit çözelti içerisindeki safsızlık miktarı için optimum çalışma koşulları: başlangıç tuz konsantrasyonu; 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: KOH şeklinde belirlenmiştir. Baz çözelti içerisindeki safsızlık miktarı için optimum çalışma koşulları: başlangıç tuz konsantrasyonu; 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: sülfat şeklinde belirlenmiştir.

### **Taguchi Optimizasyon Metodu İle Elde Edilen Sonuçların Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi Kullanılarak Tek'e İndirilmesi**

Farklı kriterler için optimum çalışma koşulları Taguchi yöntemi ile belirlendi. Her bir kriter için elde ettiğimiz optimum koşulların bir biri ile örtüşmediği yani asit oluşumu için elde ettiğimiz optimum çalışma koşullarının hücrede tüketilen enerji için elde edilen optimum çalışma koşulları ile örtüşmediği tespit edilmiştir. Bu çözümsüzlüğü ortadan kaldırmak ve tüm kriterleri en iyileyen yada tüm kriterler için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için Taguchi temelli çok kriterli karar verme yöntemleri kullanıldı. Bu amaca yönelik olarak gerçekleştirilen analizlerde, literatürde çok yanıtlı süreç iyileştirme çalışmalarında Taguchi optimizasyonu ile birlikte çok kriterli karar verme olarak en yaygın kullanıma sahip olan (MOORA ve TOPSİS) yöntemleri ayrı ayrı uygulanarak elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslandı. Taguchi optimizasyon çalışmaları için 3-faktör ve 4 seviyeli kullanılarak

oluşturulan deney planı Tablo 14’te verilmiştir. Ölçütler kriterler ve alternatifler Taguchi optimizasyonu ile belirlenmiştir. Sonuçlar neticesinde alınan çıktılar 10 farklı ölçüte göre hesaplandı. Sonuçlar neticesinde alınan çıktılar; oluşan asit konsantrasyonu, oluşan baz konsantrasyonu, asit temelli tuz dönüşümü, baz temelli tuz dönüşümü, akım verimi (asit), akım verimi (baz), asit temelli enerji tüketimi, baz temelli enerji tüketimi, asit safsızlığı ve baz safsızlığıdır. Bu çıktılar performans kriterleri olarak kullanıldı. Ölçütlerin ağırlıklandırması çok kriterli karar verme problemlerinde önemli bir yere sahiptir. Ölçüt ağırlıklandırılması kimi zaman öznel metotlarla belirlenirken kimi zamanda nesnel metodlarla belirlenmektedir. Öznel değerlendirme sürecinde konunun uzmanları her bir ölçüt için bütünün tamamına etkilerine göre farklı ağırlık tanımlamaları yaparlar. Bu çalışmada her bir ölçütün eşit derecede sisteme etkidiğine karar verildi ve toplamı bir olacak şekilde her bir ölçüt ağırlıklandırıldı. Ölçütler ve ağırlık değerleri Tablo 21’de verilmiştir.

**Tablo 21.** Eşitlik ağırlığı

| Performans kriterleri                       | SN <sub>i</sub> | Ölçüt ağırlıkları |
|---------------------------------------------|-----------------|-------------------|
| Oluşan asit konsantrasyonu (M)              | Maksimum        | 0,1               |
| Oluşan baz konsantrasyonu (M)               | Maksimum        | 0,1               |
| Asit temelli tuz dönüşümü (%)               | Maksimum        | 0,1               |
| Baz temelli tuz dönüşüm (%)                 | Maksimum        | 0,1               |
| Akım verimi (asit) (%)                      | Maksimum        | 0,1               |
| Akım verimi (baz) (%)                       | Maksimum        | 0,1               |
| Hücrede enerji tüketimi (asit) (kwatt.h/kg) | Minimum         | 0,1               |
| Hücrede enerji tüketimi (baz) (kwatt.h/kg)  | Minimum         | 0,1               |
| Toplam asit safsızlık miktarı               | Minimum         | 0,1               |
| Toplam baz safsızlık miktarı                | Minimum         | 0,1               |

### MOORA yönteminin uygulanması

Karar matrisinin oluşturulması için Taguchi  $L_{16}^{4^3}$  tasarımındaki deneylerden elde edilen veriler kullanılarak her bir kriterinin “en büyük en iyi” yada “en küçük en iyi” SN değerleri hesaplandı. Hesaplanan SN verileri Tablo 22’de verilmiştir.

**Tablo 22.** Karar matrisi SN değerleri

|      | Maximum          | Maximum         | Maximum           | Maximum          | Maximum                  | Maximum                 | Minimum                      | Minimum                     | Minimum                      | Minimum                     |
|------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Sayı | Oluşan<br>(asit) | Oluşan<br>(baz) | Dönüşüm<br>(asit) | Dönüşüm<br>(baz) | Akım<br>verimi<br>(asit) | Akım<br>Verimi<br>(baz) | Enerji<br>tüketimi<br>(asit) | Enerji<br>tüketimi<br>(baz) | Asit<br>Safsızlık<br>mıltarı | Baz<br>Safsızlık<br>miktarı |
| 1    | 1,17             | 0,99            | 37,95             | 37,95            | 36,67                    | 37,01                   | -7,57                        | -4,14                       | -62,92                       | -64,50                      |
| 2    | 1,21             | 1,05            | 38,05             | 37,73            | 37,86                    | 37,54                   | -8,90                        | -5,33                       | -59,96                       | -61,08                      |
| 3    | 1,30             | 1,18            | 38,35             | 38,23            | 37,73                    | 37,62                   | -9,63                        | -6,30                       | -57,94                       | -58,53                      |
| 4    | 1,49             | 1,31            | 38,53             | 38,35            | 37,80                    | 37,73                   | -9,91                        | -6,06                       | -62,28                       | -63,33                      |
| 5    | 3,02             | 2,73            | 37,90             | 37,90            | 36,34                    | 36,44                   | -8,72                        | -5,18                       | -64,45                       | -64,90                      |
| 6    | 3,17             | 3,06            | 38,33             | 38,22            | 37,09                    | 37,01                   | -9,99                        | -6,37                       | -61,58                       | -60,59                      |
| 7    | 3,03             | 2,81            | 38,20             | 37,96            | 37,32                    | 37,21                   | -9,80                        | -6,11                       | -63,17                       | -64,70                      |
| 8    | 3,40             | 3,21            | 38,44             | 38,40            | 37,83                    | 37,24                   | -1,,36                       | -6,77                       | -61,44                       | -63,86                      |
| 9    | 4,21             | 4,01            | 37,86             | 37,64            | 36,08                    | 35,87                   | -9,14                        | -5,62                       | -66,74                       | -66,61                      |
| 10   | 4,64             | 4,49            | 38,30             | 38,14            | 36,91                    | 36,74                   | -10,65                       | -7,07                       | -67,75                       | -68,08                      |
| 11   | 4,69             | 4,53            | 38,34             | 38,17            | 37,04                    | 37,05                   | -10,40                       | -6,89                       | -63,18                       | -69,09                      |
| 12   | 4,58             | 4,44            | 38,30             | 38,08            | 37,22                    | 36,65                   | -10,18                       | -6,61                       | -62,59                       | -64,62                      |
| 13   | 5,87             | 5,24            | 37,15             | 37,24            | 34,61                    | 34,69                   | -10,39                       | -6,82                       | -72,30                       | -73,76                      |
| 14   | 6,20             | 6,27            | 37,57             | 37,28            | 35,92                    | 35,63                   | -10,05                       | -6,95                       | -72,27                       | -73,06                      |
| 15   | 6,72             | 6,84            | 38,00             | 38,06            | 36,25                    | 36,34                   | -11,16                       | -7,44                       | -69,83                       | -69,54                      |
| 16   | 6,88             | 6,82            | 38,16             | 38,03            | 36,36                    | 36,11                   | -11,27                       | -7,29                       | -73,06                       | -72,79                      |

ÇKKV yöntemlerinde ölçüm birimlerinin aynı olmaması durumunda normalizasyon işlemi yapılacak ölçütler bir arada incelebilmektedir. Normalizasyon işleminin gerçekleştirilmesinde farklı yöntemler kullanılabilir. Vektör, doğrusal ve monoton olmayan normalizasyon en sık kullanılan çeşiddir. Doğrusal normalizasyon içinde farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Veriler vektörel normalizasyonla denklem 2.30'da kullanarak normalize edildi. Hesaplanan normalize matrisi Tablo 23'te verilmiştir. Normalize edilmiş maksimizasyon yönlü performans değeri toplamından minimizasyon yönlü performans değerleri toplamı çıkarılır. Karar matrisinde vektörel normalizasyonla normalize edilen her bir veri eşit derecede ağırlığıyla çarpılarak ağırlıklı normalize matris elde edildi ve Tablo 24'te verildi. MOORA yöntemi ile elde edilen normalize veriler dikkate alındı ve Tablo 25.'teki gibi büyükten küçüğe doğru sıralanarak en iyi deney seçeneği belirlendi. Tablo 25'te analiz edildiğinde tüm kriterleri optimum yapan en uygun seçeneğin 15. deney olduğu görülmektedir.

**Tablo 23.** Normal matrisi

|      | Maximum       | Maximum      | Maximum        | Maximum       | Maximum            | Maximum           | Minimum                | Minimum               | Minimum                | Minimum               |
|------|---------------|--------------|----------------|---------------|--------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Sayı | Oluşan (asit) | Oluşan (baz) | Dönüşüm (asit) | Dönüşüm (baz) | Akım verimi (asit) | Akım Verimi (baz) | Enerji tüketimi (asit) | Enerji tüketimi (baz) | Asit Safsızlık miktarı | Baz Safsızlık miktarı |
| 1    | 0,068         | 0,060        | 0,249          | 0,250         | 0,249              | 0,252             | 0,191                  | 0,163                 | 0,241                  | 0,243                 |
| 2    | 0,071         | 0,063        | 0,250          | 0,248         | 0,257              | 0,256             | 0,224                  | 0,209                 | 0,230                  | 0,230                 |
| 3    | 0,076         | 0,071        | 0,252          | 0,252         | 0,256              | 0,256             | 0,243                  | 0,247                 | 0,222                  | 0,221                 |
| 4    | 0,087         | 0,079        | 0,253          | 0,253         | 0,257              | 0,257             | 0,250                  | 0,238                 | 0,239                  | 0,239                 |
| 5    | 0,176         | 0,164        | 0,249          | 0,250         | 0,247              | 0,248             | 0,220                  | 0,203                 | 0,247                  | 0,245                 |
| 6    | 0,185         | 0,184        | 0,252          | 0,252         | 0,252              | 0,252             | 0,252                  | 0,250                 | 0,236                  | 0,228                 |
| 7    | 0,177         | 0,169        | 0,251          | 0,250         | 0,253              | 0,254             | 0,247                  | 0,240                 | 0,242                  | 0,244                 |
| 8    | 0,198         | 0,193        | 0,252          | 0,253         | 0,257              | 0,254             | 0,261                  | 0,266                 | 0,235                  | 0,241                 |
| 9    | 0,245         | 0,241        | 0,248          | 0,248         | 0,245              | 0,244             | 0,230                  | 0,221                 | 0,256                  | 0,251                 |
| 10   | 0,270         | 0,270        | 0,251          | 0,251         | 0,251              | 0,250             | 0,268                  | 0,278                 | 0,260                  | 0,257                 |
| 11   | 0,273         | 0,272        | 0,252          | 0,251         | 0,251              | 0,252             | 0,262                  | 0,271                 | 0,242                  | 0,260                 |
| 12   | 0,267         | 0,267        | 0,251          | 0,251         | 0,253              | 0,250             | 0,256                  | 0,260                 | 0,240                  | 0,244                 |
| 13   | 0,342         | 0,315        | 0,244          | 0,245         | 0,235              | 0,236             | 0,262                  | 0,268                 | 0,277                  | 0,278                 |
| 14   | 0,361         | 0,377        | 0,247          | 0,246         | 0,244              | 0,243             | 0,253                  | 0,273                 | 0,277                  | 0,275                 |
| 15   | 0,392         | 0,411        | 0,249          | 0,251         | 0,246              | 0,248             | 0,281                  | 0,292                 | 0,268                  | 0,262                 |
| 16   | 0,401         | 0,410        | 0,250          | 0,250         | 0,247              | 0,246             | 0,284                  | 0,286                 | 0,280                  | 0,274                 |

**Tablo 24.** Ağırlıklandırılmış matris

|      | Maximum       | Maximum      | Maximum        | Maximum       | Maximum            | Maximum           | Minimum                | Minimum               | Minimum                | Minimum               |
|------|---------------|--------------|----------------|---------------|--------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Sayı | Oluşan (asit) | Oluşan (baz) | Dönüşüm (asit) | Dönüşüm (baz) | Akım verimi (asit) | Akım Verimi (baz) | Enerji tüketimi (asit) | Enerji tüketimi (baz) | Asit Safsızlık miktarı | Baz Safsızlık miktarı |
| 1    | 0,007         | 0,006        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,019                  | 0,016                 | 0,024                  | 0,024                 |
| 2    | 0,007         | 0,006        | 0,025          | 0,025         | 0,026              | 0,026             | 0,022                  | 0,021                 | 0,023                  | 0,023                 |
| 3    | 0,008         | 0,007        | 0,025          | 0,025         | 0,026              | 0,026             | 0,024                  | 0,025                 | 0,022                  | 0,022                 |
| 4    | 0,009         | 0,008        | 0,025          | 0,025         | 0,026              | 0,026             | 0,025                  | 0,024                 | 0,024                  | 0,024                 |
| 5    | 0,018         | 0,016        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,022                  | 0,020                 | 0,025                  | 0,024                 |
| 6    | 0,018         | 0,018        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,025                  | 0,025                 | 0,024                  | 0,023                 |
| 7    | 0,018         | 0,017        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,025                  | 0,024                 | 0,024                  | 0,024                 |
| 8    | 0,020         | 0,019        | 0,025          | 0,025         | 0,026              | 0,025             | 0,026                  | 0,027                 | 0,024                  | 0,024                 |
| 9    | 0,025         | 0,024        | 0,025          | 0,025         | 0,024              | 0,024             | 0,023                  | 0,022                 | 0,026                  | 0,025                 |
| 10   | 0,027         | 0,027        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,027                  | 0,028                 | 0,026                  | 0,026                 |
| 11   | 0,027         | 0,027        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,026                  | 0,027                 | 0,024                  | 0,026                 |
| 12   | 0,027         | 0,027        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,026                  | 0,026                 | 0,024                  | 0,024                 |
| 13   | 0,034         | 0,031        | 0,024          | 0,025         | 0,023              | 0,024             | 0,026                  | 0,027                 | 0,028                  | 0,028                 |
| 14   | 0,036         | 0,038        | 0,025          | 0,025         | 0,024              | 0,024             | 0,025                  | 0,027                 | 0,028                  | 0,028                 |
| 15   | 0,039         | 0,041        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,028                  | 0,029                 | 0,027                  | 0,026                 |
| 16   | 0,040         | 0,041        | 0,025          | 0,025         | 0,025              | 0,025             | 0,028                  | 0,029                 | 0,028                  | 0,027                 |

**Tablo 25.** MOORA yöntemine göre seçeneklerin sıralaması

| Sıra | Görelî yakınlıklar | Sıralama |
|------|--------------------|----------|
| 1    | 0,067              | 16       |
| 2    | 0,070              | 15       |
| 3    | 0,072              | 14       |
| 4    | 0,072              | 13       |
| 5    | 0,086              | 12       |
| 6    | 0,091              | 10       |
| 7    | 0,087              | 11       |
| 8    | 0,093              | 9        |
| 9    | 0,098              | 8        |
| 10   | 0,102              | 7        |
| 11   | 0,104              | 6        |
| 12   | 0,105              | 5        |
| 13   | 0,106              | 4        |
| 14   | 0,115              | 3        |
| 15   | <b>0,126</b>       | <b>1</b> |
| 16   | 0,125              | 2        |

### TOPSIS yönteminin uygulanması

Taguchi optimizasyonu ile elde edilen sonuçları tek'e indirgemek için TOPSIS temelli ÇKKV yöntemi kullanıldı. Taguchi optimizasyonu ile elde edilen SN değerleri Tablo 22'deki gibi karar verme matrisine yazıldı. Her bir alternatif için vektörel normalizasyon kullanılarak normalizasyon yapıldı. Veriler vektörel normalizasyonla denklem 2.36'da kullanarak normalize edildi. Karar matrisinde vektörel normalizasyonla normalize edilen Tablo 23'teki gibi normalize matrisin elde edilmesi yazıldı. TOPSIS yönteminde her bir seçenek için pozitif ideal (PIÇ) ve negatif ideal (NIÇ) çözümler oluşturuldu. PIÇ 'e uzaklığı (2.38) numaralı ve NIÇ'den uzaklığı ise (2.39) numaralı eşitlik kullanarak hesaplandı. Hesaplanan pozitif ideal ve negatif ideal ayırım ölçütleri Tablo 26'da verilmiştir. Aşağıdaki son ideal çözüme olan göreceli yakınlık değerinin eşitlik (2.40) kullanarak hesaplandı. Hesaplanan görelî yakınlıklar ve sıralama Tablo 27'de verilmiştir.

**Tablo 26.** Positif ve negatif ayırım ölçütleri

| Sıra | Positif ideal (Si*) | Negatif ideal (Si-) |
|------|---------------------|---------------------|
| 1    | 0,0485              | 0,0169              |
| 2    | 0,0484              | 0,0127              |
| 3    | 0,0481              | 0,0107              |
| 4    | 0,0468              | 0,0095              |
| 5    | 0,0340              | 0,0193              |
| 6    | 0,0332              | 0,0192              |
| 7    | 0,0345              | 0,0176              |
| 8    | 0,0324              | 0,0201              |
| 9    | 0,0246              | 0,0272              |
| 10   | 0,0243              | 0,0295              |
| 11   | 0,0233              | 0,0301              |
| 12   | 0,0231              | 0,0296              |
| 13   | 0,0190              | 0,0376              |
| 14   | 0,0159              | 0,0434              |
| 15   | 0,0171              | 0,0479              |
| 16   | 0,0175              | 0,0484              |

**Tablo 27.** TOPSIS yöntemine göre seçeneklerin sıralaması

| Sayı | Görelî yakınlıklar | Sıralama |
|------|--------------------|----------|
| 1    | 0,2588             | 13       |
| 2    | 0,2081             | 14       |
| 3    | 0,1823             | 15       |
| 4    | 0,1694             | 16       |
| 5    | 0,3616             | 11       |
| 6    | 0,3667             | 10       |
| 7    | 0,3382             | 12       |
| 8    | 0,3823             | 9        |
| 9    | 0,5249             | 8        |
| 10   | 0,5483             | 7        |
| 11   | 0,5636             | 5        |
| 12   | 0,5616             | 6        |
| 13   | 0,6640             | 4        |
| 14   | 0,7317             | 3        |
| 15   | 0,7373             | 1        |
| 16   | 0,7348             | 2        |

TOPSIS yöntemine göre yapılan hesaplamalar MOORA yönteminde olduğu gibi 15. Deneyin tüm performans kriterleri için en iyileyen yada optimum çalışma koşullarında geldiğini göstermektedir. MOORA ve TOPSIS yöntemlerinde oluşan sıralamalar arasında çok az farklılık oluşmaktadır. Tüm kriterleri en iyileyen deney başlangıç tuz konsantrasyonu 200 (g/L), akım yoğunluğu 0,0625 A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türünün H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olduğu deneydir. Bu koşullarda; asit: 2,21mol HCl, baz: 2,19 mol KOH, asit temelli tuz dönüşümü %81, baz temelli asit dönüşümü %79, akım verimi (asit) %67, akım verimi (baz) %64, elektrodializ hücrede tüketilen enerji (asit) 3,66 kwatt.h/kg ve elektrodializ hücrede tüketilen enerji (baz) 2.31 kwatt.h/kg elde edildi.

Bu deney incelendiğinde, başlangıç tuz konsantrasyonu en yüksek değerinde en iyi sonucu elde etmemiz, ortamdaki iyon miktarının fazlalığıyla yorumlanabilir. Akım yoğunluğu arttıkça, asit ve baz miktarının arttığı, ürün temelli tuz dönüşümünün arttığı, prosesleme süresinin azaldığı, komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımı azalarak ürün saflığının artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Tüm kriterleri en iyileyen elektrolit türün H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'dir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde asit ve baz üretiminin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in kuvvetli bir elektrolit olması ve aynı zamanda iyonlaştığında hidrojen iyon mobilitesinin diğer iyonlara nazaran daha fazla olmasıdır.

## SONUÇ

Bipolar membranlı elektrodializ prosesi ile KCl çözelterinden KOH ve HCl üretimi on farklı performans kriteri açısından incelendi. Bu çalışma üç aşamada gerçekleştirildi.

Birinci aşamada kesirli faktöriyel deney tasarımı ile performans kriterlerini etkileyen parametler araştırıldı ve aşağıda sunulan sonuçlar elde edildi.

- Oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. Oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerine akım yoğunluğu, başlangıç asit ve baz konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonunun etkin olmadığı tespit edilmiştir.
- Asit ve baz temelli tuz dönüşümü üzerine azalanan başlangıç tuz konsantrasyonun en büyük etkiye, artan akım yoğunluğunun önemli bir etkiye, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonun bileşik etkisinin ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonu azda olsa olumlu bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.
- Sonuçlarımız akım verimi üzerine parametrelerin bileşik etkilerinin en büyük etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonun, akım yoğunluğu ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonun bileşik etkilerinin hem asit hem de baz için akım verimini pozitif etkilemiştir. Ayrıca başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonun bireysel olarak etkin oldukları ve elektrolit konsantrasyonun etkin olmadığı tespit edilmiştir.
- Elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine parametrelerin hem bireysel hem de bileşik olarak etkin oldukları tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu ve başlangıç tuz konsantrasyonunun bireysel olarak etkin oldukları ve her iki parametrenin bileşik etkisinin de hücrede enerji tüketimi üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca akım yoğunluğunun hem başlangıç asit ve baz konsantrasyonu hem de elektrolit konsantrasyonu ile oluşturduğu bileşik etkilerin azda olsa etkin olduğu tespit edilmiştir. Enerji tüketimi üzerine başlangıç asit ve baz konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonun bireysel olarak etkisinin düşük olduğu bulunmuştur.
- Oluşan asit içerisindeki safsızlık miktarı üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu bireysel olarak etkin oldukları ve akım yoğunluğu ve elektrolit

konsantrasyonun bileşik olarak etkin oldukları ve diğer parametrelerin bireysel olarak etkin olmadıkları tespit edilmiştir.

- Oluşan baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerindeki en önemli etkiyi başlangıç tuz konsantrasyonu oluşturmuştur. Akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonunun bileşik etkilerinin düşük olduğu ve akım yoğunluğunun bireysel etkisinin baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerinde azda olsa etkin oldukları tespit edilmiştir.

İkinci aşamada on farklı kriter için parametrelerin etkisi Taguchi yöntemi ile test edildi, optimum çalışma koşulları araştırıldı ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunuldu.

- Asit ve baz temelli tuz dönüşümü üzerinde başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit tür parametrelerinin çalışma aralığında etkili olduğu tespit edilmiştir. Asit temelli tuz dönüşümünü maksimum yapan çalışma koşulları; başlangıç tuz konsantrasyonu: 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: sülfat asidi olarak belirlendi. Baz temelli tuz dönüşümünü maksimum yapan çalışma koşulları; başlangıç tuz konsantrasyonu: 125g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: sülfat asidi olarak belirlendi. Bu amaç fonksiyonu için optimum şartlar asit ve baz temelli tuz dönüşümü için optimum olamadığı görülmüştür.
- Oluşan asit ve baz konsantrasyonu üzerinde başlangıç tuz konsantrasyonu parametrelerinin çalışma aralığında etkili olduğu tespit edilmiştir. Oluşan asit ve baz konsantrasyonunu maksimum yapan koşullar; başlangıç tuz konsantrasyonu: 200g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir. Hem oluşan asit hem de oluşan baz için aynı koşulların optimum olduğu görülmüştür.
- Sonuçlarımız akım verimi üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu parametrelerinin çalışma aralığında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Akım verimini (asit ve baz) maksimum yapan optimum koşullar; başlangıç tuz konsantrasyonu: 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir. Hem akım verimi (asit) hem de akım verimi (baz) için aynı koşulların optimum olduğu görülmüştür.
- Elektrodializ hücrede tüketilen enerji üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım yoğunluğu parametrelerinin çalışma aralığında etkili olduğu tespit edilmiştir. Elektrodializ hücrede enerji tüketimini minimum yapan optimum koşullar; başlangıç tuz konsantrasyonu: 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0312 A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit

türü: sülfat asidi olarak belirlenmiştir. Hem asit hem de baz temelli enerji tüketimi için aynı koşulların optimum olduğu görülmüştür.

- Ürün safsızlığı üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve elektrolit türü parametrelerinin çalışma aralığında etkin oldukları tespit edilmiştir. Asit çözeltisi içerisindeki safsızlıkların miktarını minimum yapan optimum çalışma koşulları: başlangıç tuz konsantrasyonu: 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781 A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: KOH olarak belirlenmiştir. Baz çözeltisi içerisindeki safsızlık miktarını minimum yapan optimum çalışma koşulları: başlangıç tuz konsantrasyonu: 100g/L, akım yoğunluğu; 0,0781A/cm<sup>2</sup> ve elektrolit türü: KOH olarak belirlenmiştir.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in elektrolit olarak kullanıldığı deneylerde en fazla asit ve baz üretimi görülmüştür.
- Elektrolit türü olarak NaOH ve KOH kullanıldığında baz ve asit kompartmanlarına difüzyonun daha az olduğu görülmüştür.

Üçüncü aşamada tüm kriterler için optimum çalışma koşulları çok kriterli karar verme yöntemleri ile araştırıldı ve aşağıda sunulan sonuçlar elde edildi.

- Topsis yöntemine göre yapılan hesaplamalarda 15. deneyin tüm performans kriterleri için optimum çalışma koşulları olduğu belirlendi.
- Moora yöntemine göre yapılan hesaplamalarda da aynı Topsis yönteminde olduğu gibi 15. deneyin tüm performans kriterleri için optimum çalışma koşulları olarak belirlendi.
- Tüm kriterleri için optimum çalışma şartları; elektrolit konsantrasyonu (0.05M), elektrolit türü; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, başlangıç KCl konsantrasyonu (200 g/L), başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,05M), başlangıç asit +baz hacmi (1L+1L), akım yoğunluğu (0,0625 A/cm<sup>2</sup>) dir. Analizler neticesinde bu parametreler için bulunan optimum veriler ise; Bu şartlarda; oluşan asit: 2,21mol HCl, oluşan baz: 2,19 mol KOH, asit temelli tuz dönüşümü %81, baz temelli tuz dönüşümü %79, akım verimi (asit) %67, akım verimi (baz) 6%4, elektrodializ hücrede tüketilen enerji (asit) 3.66kwatt.h/Kg ve elektrodializ hücrede tüketilen enerji (baz) 2.31kwatt.h/kg olarak elde edildi.

## KAYNAKLAR

- Abdullahi, S. R., Öner, M. R., & Ata, O. N. (2019). Fractional factorial design application for the determination of affecting parameters on the generation of KOH and HCl From simulated wastewater solution by bipolar membrane electrodialysis. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(17), 866-873.
- Alcaraz, A., Wilhelm, F. G., Wessling, M., & Ramírez, P. (2001). The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. *Journal of electroanalytical chemistry*, 513(1), 36-44.
- Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M. M., & Çopur, M. (2005). Solubility of chlorine in aqueous hydrochloric acid solutions. *Journal of hazardous materials*, 119(1-3), 13-18.
- Antony, J. (2014). *Design of experiments for engineers and scientists*: Elsevier.
- Baker, R. (2004). *Membrane technology and application*. Menlo Park, California: Membrane Technology and Research. In: Inc.
- Bauer, B., Gerner, F., & Strathmann, H. (1988). Development of bipolar membranes. *Desalination*, 68(2-3), 279-292.
- Bazinet, L., Lamarche, F., & Ippersiel, D. (1998). Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry. *Trends in food science & technology*, 9(3), 107-113.
- Bement, T. R. (1989). Taguchi techniques for quality engineering. In: Taylor & Francis.
- Breyfogle III, F. W. (2003). *Implementing six sigma: smarter solutions using statistical methods*: John Wiley & Sons.
- 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.
- Çamur, M. Z., & Mutlu, H. (1995). Tuz Gölü'ndeki mineral çökeliminin termodinamik değerlendiriliri. *Geological Bulletin of Turkey*, 38(2), 67-73.
- Chang, S. H., Teng, T. T., & Ismail, N. (2011). Screening of factors influencing Cu (II) extraction by soybean oil-based organic solvents using fractional factorial design. *Journal of environmental management*, 92(10), 2580-2585.
- Chen, J.-K., & Chen, I.-S. (2010). A Pro-performance appraisal system for the university. *Expert Systems with Applications*, 37(3), 2108-2116.
- Ciceri, D., Manning, D. A., & Allanore, A. (2015). Historical and technical developments of potassium resources. *Science of the total environment*, 502, 590-601.
- Dave, R. H., & Ghosh, P. K. (2006). Efficient recovery of potassium chloride from liquid effluent generated during preparation of schoenite from kainite mixed salt and its reuse in production of potassium sulfate. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(5), 1551-1556.
- Donnan, F., & Guggenheim, E. (1932). Exact thermodynamics of membrane equilibrium. *Z. Phys. Chem. A*, 162, 346-360.
- Donnan, F. G. (1995). Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 45-55.
- Dotson, R. L., & Woodard, K. E. (1982). *Electrosynthesis with perfluorinated ionomer membranes in chlor-alkali cells*. In: ACS Publications.
- Eisaman, M. D., Parajuly, K., Tuganov, A., Eldershaw, C., Chang, N., & Littau, K. A. (2012). CO<sub>2</sub> extraction from seawater using bipolar membrane electrodialysis. *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7346-7352.

- El-Taweel, T., & Haridy, S. (2014). An application of fractional factorial design in wire electrochemical turning process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 75(5-8), 1207-1218.
- Epstein, J., Altaras, D., Feist, E., & Rosenzweig, J. (1975). The recovery of potassium chloride from Dead Sea brines by precipitation and solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 1(1), 39-50.
- Erbil, Ö., 2004. *Endüstriyel anorganik kimya*.pp., İzmir.
- Erkmen, J., & Yapici, S. (2016). A environmentally friendly process for boric acid and sodium hydroxide production from borax; bipolar membrane electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20261-20269.
- Erkmen, J., Yapıcı, S., Arzutug, M., Aydın, Ö., Ata, O., & Öner, M. (2016). Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20254-20260.
- Frilette, V. J. (1956). Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(4), 435-439.
- Garcia-Herrero, I., Margallo, M., Onandia, R., Aldaco, R., & Irabien, A. (2017). Life Cycle Assessment model for the chlor-alkali process: A comprehensive review of resources and available technologies. *Sustainable Production and Consumption*, 12, 44-58.
- 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.
- 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.
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the elements* 2nd Edition: Butterworth-Heinemann.
- Han, X., Yan, X., Wang, X., Ran, J., Wu, C., & Zhang, X. (2018). Preparation of chloride-free potash fertilizers by electrodialysis metathesis. *Separation and Purification Technology*, 191, 144-152.
- Herrero-Gonzalez, M., Diaz-Guridi, P., Dominguez-Ramos, A., Irabien, A., & Ibañez, R. (2020). Highly concentrated HCl and NaOH from brines using electrodialysis with bipolar membranes. *Separation and Purification Technology*, 116785.
- Huang, C., & Xu, T. (2006). Comparative study on the regeneration of flue-gas desulfurizing agents by using conventional electrodialysis (ED) and bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Environmental science & technology*, 40(17), 5527-5531.
- Ilhan, F., Kabuk, H. A., Kurt, U., Avsar, Y., & Gonullu, M. T. (2016). Recovery of mixed acid and base from wastewater with bipolar membrane electrodialysis—a case study. *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 5165-5173.
- Jiang, C., Wang, Y., Wang, Q., Feng, H., & Xu, T. (2014). Production of lithium hydroxide from lake brines through electro-electrodialysis with bipolar membranes (EEDBM). *Industrial & engineering chemistry research*, 53(14), 6103-6112.
- 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.
- Lai, Y.-J., & Hwang, C.-L. (1994). Fuzzy multiple objective decision making. In *Fuzzy Multiple Objective Decision Making* (pp. 139-262): Springer.
- Lameloise, M.-L., Matinier, H., & Fargues, C. (2009). Concentration and purification of malate ion from a beverage industry waste water using electrodialysis with homopolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 343(1-2), 73-81.
- Lazic, Z. R. (2006). *Design of experiments in chemical engineering: a practical guide*: John Wiley & Sons.

- Li, Y., Shi, S., Cao, H., Wu, X., Zhao, Z., & Wang, L. (2016). Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater. *Water research*, 89, 201-209.
- Lide, D. R. (1995). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*: CRC press.
- Lin, J., Ye, W., Huang, J., Ricard, B., Baltaru, M.-C., Greydanus, B., . . . Sotto, A. (2015). Toward resource recovery from textile wastewater: dye extraction, water and base/acid regeneration using a hybrid NF-BMED process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(9), 1993-2001.
- Mason, R. L., Gunst, R. F., & Hess, J. L. (2003). *Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science* (Vol. 474): John Wiley & Sons.
- Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Che, A. T., Elmidaoui, A., & Mole, J. (1998). Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electrodialysis from pure sodium chloride. *New Journal of Chemistry*, 22(4), 355-361.
- Molnár, E., Nemestóthy, N., & Bélafi-Bakó, K. (2010). Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid. *Desalination*, 250(3), 1128-1131.
- Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments*: John Wiley & Sons.
- Mordoğan, H., Ertem, M., Erbil, Ö., & Yalık, A. (1997). Çamaltı tuzlası artık çözeltilerinin değerlendirme Olanakları.
- Nayak, V. S. (1996). Nonelectrolytic production of caustic soda and hydrochloric acid from sodium chloride. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(10), 3808-3811.
- Nishiwaki, T. (1972). Concentration of electrolytes prior to evaporation with an electromembrane process. In *Industrial processing with membranes* (pp. 83-106): Wiley-Interscience New York.
- Noble, R. D., & Stern, S. A. (1995). *Membrane separations technology: principles and applications*: Elsevier.
- Nunes, S. P., & Peinemann, K.-V. (2006). *Membrane technology: in the chemical industry*: John Wiley & Sons.
- O'Brien, T. F., Bommaraju, T. V., & Hine, F. (2007). *Handbook of chlor-alkali technology: volume I: fundamentals, volume II: brine treatment and cell operation, volume III: facility design and product handling, volume IV: operations, volume v: corrosion, environmental issues, and future developments* (Vol. 1): Springer science & business media.
- Özbek, A. (2017). Çok kriterli karar verme yöntemleri ve excel ile problem çözümü. Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- Paleologou, M., Thibault, A., Wong, P.-Y., Thompson, R., & Berry, R. (1997). Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system. *Separation and purification technology*, 11(3), 159-171.
- Pan, J., Miao, M., Lin, X., Shen, J., Van der Bruggen, B., & Gao, C. (2017). Production of aldonic acids by bipolar membrane electrodialysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 56(27), 7824-7829.
- Parulekar, S. J. (1998). Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis. *Journal of membrane science*, 148(1), 91-103.
- Porter, M. (1990). *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes Pub. Co., New Jersey.
- Porterfield, W. W. (2013). *Inorganic chemistry*: Academic press.
- Pourcelly, G. (2002). Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications. *Russian journal of electrochemistry*, 38(8), 919-926.

- Rosa, J. L., Robin, A., Silva, M., Baldan, C. A., & Peres, M. P. (2009). Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. *Journal of materials processing technology*, 209(3), 1181-1188.
- Rottiers, T., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B., Van der Bruggen, B., & Pinoy, L. (2014). Influence of the type of anion membrane on solvent flux and back diffusion in electrodialysis of concentrated NaCl solutions. *Chemical Engineering Science*, 113, 95-100.
- Sadrzadeh, M., & Mohammadi, T. (2009). Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation. *Desalination*, 249(1), 279-285.
- Sata, T. (2004). *Ion exchange membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*, RSC, Cambridge.
- Scott, K., & Hughes, R. (1996). *Industrial membrane separation technology*: Springer Science & Business Media.
- Service, R. F. (2002). Shrinking fuel cells promise power in your pocket. In: *American Association for the Advancement of Science*.
- Shi, S., Lee, Y.-H., Yun, S.-H., Hung, P. V. X., & Moon, S.-H. (2010). Comparisons of fish meat extract desalination by electrodialysis using different configurations of membrane stack. *Journal of food engineering*, 101(4), 417-423.
- Şirvancı, M. (1997). Kalite için deney tasarımı" Taguçi yaklaşımı": Literatür.
- Soner, S., & Önüt, S. (2006). Multi-criteria supplier selection: An ELECTRE-AHP application. *Sigma*, 4, 110-120.
- Speight, J. G. (2016). *Environmental organic chemistry for engineers*: Butterworth-Heinemann.
- Strathmann, H. (1994). Electrodialytic membrane processes and their practical application. In *Studies in Environmental Science* (Vol. 59, pp. 495-533): Elsevier.
- Strathmann, H. (2004). *Ion-exchange membrane separation processes*: Elsevier.
- Strathmann, H., Giorno, L., & Drioli, E. (2011). *Introduction to membrane science and technology* (Vol. 544): Wiley-VCH Weinheim.
- Strathmann, H., & Koops, G. (2000). Process economics of the electrodialytic water dissociation for the production of acid and base. In *Handbook Bipolar Membrane Technology*-Ed. AJB Kemperman (pp. 191-220): Twente University Press (TUP).
- Tanaka, Y. (2007). *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, Series 12. *Membrane Science and Technology*: Elsevier, Netherlands.
- Tomaszewska, M. (2008). Preliminary studies on conversion of potassium chloride into potassium sulfate using membrane reactor. *Journal of membrane science*, 317(1-2), 14-18.
- Tongwen, X. (2002). Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review. *Resources, conservation and recycling*, 37(1), 1-22.
- Tongwen, X., & Weihua, Y. (2002). Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(6), 519-524.
- Trivedi, G., Shah, B., Adhikary, S., & Rangarajan, R. (1999). Studies on bipolar membranes: Part III: conversion of sodium phosphate to phosphoric acid and sodium hydroxide. *Reactive and Functional Polymers*, 39(1), 91-97.
- Walker, W. S. (2010). Improving recovery in reverse osmosis desalination of inland brackish groundwaters via electrodialysis.
- Wang, Y., Zhang, X., & Xu, T. (2010). Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids. *Journal of membrane science*, 365(1-2), 294-301.

- Wei, Y., Li, C., Wang, Y., Zhang, X., Li, Q., & Xu, T. (2012). Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Separation and purification technology*, 86, 49-54.
- Wei, Y., Wang, Y., Zhang, X., & Xu, T. (2011). Treatment of simulated brominated butyl rubber wastewater by bipolar membrane electrodialysis. *Separation and purification technology*, 80(2), 196-201.
- Wilhelm, F. G., Pünt, I., van der Vegt, N. F., Strathmann, H., & Wessling, M. (2002). Asymmetric bipolar membranes in acid– base electrodialysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(3), 579-586.
- Xu, T. (2001). Development of bipolar membrane-based processes. *Desalination*, 140(3), 247-258.
- Xu, T., & Huang, C. (2008). Electrodialysis-based separation technologies: a critical review. *AIChE journal*, 54(12), 3147-3159.
- Yang, Y., Gao, X., Fan, A., Fu, L., & Gao, C. (2014). An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis. *Journal of membrane science*, 449, 119-126.
- Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Pinoy, L., & Meesschaert, B. (2009). Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis. *Journal of membrane science*, 332(1-2), 104-112.

## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Adı Soyadı:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Said Rajab ABDULLAHİ                                                                                     |
| <b>Doğum tarihi:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 19 Mart 1988                                                                                             |
| <b>Doğum Yeri:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Mogadishu/Somali                                                                                         |
| <b>Uyruğu:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Somali                                                                                                   |
| <b>Adres:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Çat yolu cad. Atatürk mah. Yakutiye no:62/1, Erzurum                                                     |
| <b>E-mail:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | saidrajab.abdullahi14@ogr.atauni.edu.tr                                                                  |
| Eğitim                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                          |
| <b>Lise:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Khadija Model Lisesi, Somali (2005)                                                                      |
| <b>Lisans:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Innternational University of Africa, Fen Fakültesi, Kimya bölümü, Sudan(2009),                           |
| <b>Yüksek lisans:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Gezira Üniversitesi, Mühendislik ve Teknoloji Fakültesi, Kimya Mühendsiliği Anabilim Dalı, Sudan (2014), |
| <b>Doktora:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimler Ens, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum-Turkey (2020).         |
| Yabancı Dil Bilgisi                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                          |
| Arapça:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | İyi                                                                                                      |
| İngilizce:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | İyi                                                                                                      |
| Türkçe:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | İyi                                                                                                      |
| Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                          |
| Somali kimya Derneği                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                          |
| Tezden Üretilmiş Yayınlar                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                          |
| Abdullahi, S, Öner, M, Ata, O. (2019). Fractional Factorial Design Application for the Determination of Affecting Parameters on the Generation of KOH and HCl From Simulated Wastewater Solution By Bipolar Membrane Electrodialysis. European Journal of Science and Technology, (17), 866-873. DOI: 10,31590/ejosat.646850. |                                                                                                          |