

**AMONYUM Klorürden BİPOLAR MEMBRANLI
BİR HÜCREDE ELEKTRODİYALİZİ İLE
HİDROKLORİK ASİT VE AMONYAK ÜRETİMİ**

M. Raşit ÖNER

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Teknolojileri Bilim Dalı
Prof. Dr. Osman Nuri ATA
2014
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AMONYUM Klorürden BİPOLAR MEMBRANLI BİR
HÜCREDE ELEKTRODİYALİZİ İLE HİDROKLORİK
ASİT VE AMONYAK ÜRETİMİ**

M. Raşit ÖNER

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

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**AMONYUM Klorürün BİPOLAR MEMBRANLI BİR HÜCREDE
ELEKTRODİYALİZİ İLE HİDROKLORİK ASİT VE AMONYAK ÜRETİMİ**

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, M. Raşit ÖNER tarafından hazırlanan bu çalışma 07./07./2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Kimya Teknolojileri Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sabri Çolak

İmza :

Üye : Prof. Dr. Osman Nuri ATA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10/07/2014 tarih ve 28/871 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AMONYUM Klorürün BİPOLAR MEMBRANLI BİR HÜCREDE ELEKTRODİYALİZİ İLE HİDROKLORİK ASİT VE AMONYAK ÜRETİMİ

M. Raşit ÖNER

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

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Bu çalışmada solvay prosesinde oluşan amonyum klorürün ticari membran türleri olan Pc Acid 60-ED anyon değişim, PcSK-ED katyon değişim ve bunların ikisinin bileşiminden oluşan özel bir membran türü olan bipolar membranların kullanıldığı üç odalı bir elektrodializ hücresinde elektrodializi yapılarak amonyum klorür çözeltilerinden amonyak ve hidroklorik asit üretimi incelenmiştir.

Yapılan deneylerde amonyum klorür konsantrasyonu, sıcaklık ve voltaj parametre olarak seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlar (1500,2500,3500,4500), farklı sıcaklıklar (15,25,35,45) ve farklı voltajlar (5,7,5,10V) kullanılarak yapılan deneylerde bu parametrelerin amonyak ve hidroklorik asit üretimi üzerindeki etkileri tespit edilmiştir.

Potansiyel, konsantrasyon ve sıcaklık arttıkça asit ve baz üretim hızının arttığı görülmüştür. Çalışmanın sonucunda, üç odalı bipolar membranlı bir hücrede amonyum klorür tuzunun elektrodializi ile herhangi bir zararlı atık olmadan amonyak ve hidroklorik asit üretimi gerçekleştirilmiştir.

2014, 93 sayfa

Anahtar Kelimeler: Amonyum klorür, Amonyak, Hidroklorik Asit, Elektrodializ, Bipolar Membran

ABSTRACT

Master Thesis

HYDROCHLORIC ACID AND AMMONIA PRODUCTION BY AMMONIUM CHLORIDE SOLUTIONS IN A CELL ELECTRODIALYSIS WITH BIPOLAR MEMBRANE

M. Raşit ÖNER

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Department of Chemical Technology

Supervisor : Prof. Dr. Osman Nuri ATA

In this study, it is examined that production process of ammonia and hydrochloric acid by making electro dialysis in a three chamber electro dialysis cell where it is a waste product of the process solvay ammonium chloride, commercial membrane types of PC Acid 60-ED anion exchange, PC SK-ED cation exchange and bipolar membrane a kind of special membrane that a combination of two of them.

In the experiments, the reaction temperature, concentration of ammonium chloride and voltage were chosen as parameters. it is analyzed that the affects of values exchange of (1500ppm–2500ppm–3500ppm–4500ppm) the concentration of ammonium chloride solution, values exchange of (5V-7,5V-8,5V-10V) applied potential and values exchange of (25°C-35°C-45°C) heat on production process of ammonia and hydrochloric acid.

In the study when getting increased applied potential, concentration and heat, it is seen that it is increased production speed of acid and base. On the conclusion of study, in a three chamber electro dialysis cell with bipolar membrane by making electro dialysis of ammonium chloride, it is performed that the production of ammonia and hydrochloric acid with no harmful waste material.

2014, 93 pages

Keywords: Ammonium chloride, ammonia, hydrochloric acid, electrodialysis, bipolar membrane

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yapabilmem için her türlü olanağı sağlayan, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya ve tezimi okuyup değerli görüşlerini paylaşan muhterem hocam Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a;

çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Julide ERKMAN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Emin ARZUTUĞ ve değerli asistan arkadaşım Sayın Arş. Gör. Özkan AYDIN'a ve değerli yüksek lisans arkadaşlarım Emine TEKE, Serdar ARAL'a;

Bugüne kadar maddi, manevi her konuda yanımda olan, destekleyen değerli aileme, sevgili babam Ahmet ÖNER ve sevgili annem Fatma ÖNER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

M. Raşit ÖNER

Haziran, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAVRAMLAR	18
2.1. Soda Külü	18
2.1.1. Soda Üretim Yöntemleri	20
2.2. Türkiyede Soda Üretimi ve Tesisleri.....	35
2.2.1. Mersin soda fabrikası atık sıvısından saf tuz ve kalsiyum klorür elde edilmesi	37
2.2.2. Atık Sıvının Türkiye’de Değerlendirilmesi.....	41
2.3. Membran	42
2.3.1. Tarihçesi	42
2.3.2. Membran Türleri	43
2.3.2.a. İzotropik membranlar	44
2.3.2.b. Asimetrik membranlar (Anizotropik).....	48
2.3.2.c. Seramik, metal ve sıvı membranlar	49
2.3.3. Membran modülleri.....	50
2.3.3.a. İçi boş lif modülü.....	50
2.3.3.b. Kapiler modül.....	51
2.3.3.c. Levha-çerçeve modülü	51
2.3.3.d. Spiral-sargı modülü	52
2.4. Elektrodializ	53
2.4.1. Elektrodializ sürecinin prensipleri.....	53
2.4.2. Süreç parametreleri.....	54
2.4.3. Elektrodializ Hücresi	58

2.4.4. Elektrodializ ve diğer ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması.....	59
2.4.5. Elektrodializ uygulamaları	62
2.5. Bipolar Membranlar	64
2.5.1. Bipolar membranlar ile elektroliz.....	67
2.5.2. Bipolar membranlı hücre yapılandırmaları	69
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	72
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	72
3.2. Elektrodializ Deneyleri.....	75
3.2.1. HCl Analizleri volumetrik titrasyon ile aşağıdaki gibi yapılmıştır	76
3.2.2. NH ₃ analizleri amonyum metre ile aşağıdaki gibi yapılmıştır	76
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	78
4.1. Potansiyel Farkın Amonyak ve Hidroklorik Asit Üretimine Etkisi	78
4.2. Başlangıç Tuz Konsantrasyonun Amonyak ve Hidroklorik Asit Üretimine Etkisi	81
4.3. Sıcaklığın Amonyak ve Hidroklorik Asit Üretimine Etkisi	85
5. SONUÇ	89
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	94

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Alan
A	Amper
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
°C	Santigrat Derece
D	Kütle iletim katsayısı
dak	Dakika
E	Enerji kullanımı
F	Faraday sabiti
gr	Gram
I	Akım
<i>J</i>	Akı
kg	Kilogram
kj	Kilo jul
lt	Litre
M	Mol
mm	Milimetre
n	Tesir değeriği
nm	Nanometre
Pa	Paskal
ppm	miligram /litre
Q	Akıs hızı
R	Direnç
RR	Risk oranı (Risk Rate)
t	Zaman
<i>u</i>	Elektrokimyasal mobilite
V	Gerilim

W	Ağırlık
z	Değerlik
ε	Membran boşluk kesri
λ	Isı iletim katsayısı
τ	Membranın dolambaçlık
ν	Momentum katsayısı
Ω	Ohm
%	Yüzde
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

AEM	Anyon değişim membran
CEM	Kasyon değişim membran
ED	elektrodiyalize
EDBM	Bipolar membran elektroliz
EDI	Elektrodeiyonizasyon
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
RO	Ters osmoz
UF	Ultrafiltrasyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sodyum Karbonatın Kullanım Alanları (SRI Consulting, Chemical Industries Newsletter).....	1
Şekil 1.2. Solvay prosesiyle soda üretim prosesi	3
Şekil 1.3. Magnezyum-Kalsiyum Sülfat üretimi akış diyagramı.....	5
Şekil 1.4. Kozmetik kireç taşı üretim prosesi	6
Şekil 1.5. Baca gazı desülfürizasyon prosesi	8
Şekil 2.1. NaHCO_3 kalsinatör sistemi.....	28
Şekil 2.2. Kireçleme ve destilasyon kolonu.....	31
Şekil 2.3. Solvay prosesi üretim şeması.....	34
Şekil 2.4. Genel olarak membran sınıflandırması.....	44
Şekil 2.5. Mikro gözenekli bir membranın şematik gösterimi.....	45
Şekil 2.6. Gözeneksiz yoğun bir membranın şematik gösterimi	46
Şekil 2.7. İyon değiştirici membranların şematik gösterimi	47
Şekil 2.8. Elektriksel yüklü bir membranın şematik gösterimi.....	47
Şekil 2.9. Kompozit bir membranın kesit görünümü.....	49
Şekil 2.10. (a) Tipik bir içi bos lif modülü, (b) Tek bir lifin kesit görünümü	51
Şekil 2.11. a) Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte levha çerçeve modülü	52
Şekil 2.12. a) Spiral-sargı modülü, b) Spiral-sargı modülü çapraz kesiti	52
Şekil 2.13. Elektrodializ prensibi.....	54
Şekil 2.14. Hücre çiftine uygulanan dirençler	56
Şekil 2.15. İyon değiştirici membranın akım–gerilim karakteristiği	56
Şekil 2.16. Farklı iyon derişimlerinin akım–gerilim karakteristikleri	57
Şekil 2.17. Elektrodializ hücresinin iç kesiti	58
Şekil 2.18. Ters ozmos ve elektrodializ işlem prensibi	60
Şekil 2.19. Besleme çözeltisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodializ ve tersosmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterimi	61
Şekil 2.20. Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması	61
Şekil 2.21. Bipolar membranın şematik gösterimi.....	65

Şekil 2.22. EDBM sistemlerin gelişim kronolojisi	66
Şekil 2.23. Bipolar membranlarla elektrodializinin (ED-BPM) olası uygulama alanları	67
Şekil 2.24. Bipolar membran içinde elektrodialitik suyun ayrışması	68
Şekil 2.25. Bipolar membran, katyondeğişim ve anyon değişim membrandan oluşan üç bölmeli bipolar membran sistemi	69
Şekil 2.26. Bipolar membran ve anyon değişim membrandan oluşan iki bölmeli bipolar membran sistemi	70
Şekil 2.27. Bipolar membran ve katyon değişim membrandan oluşan iki bölmeli bipolar membran sistemi	71
Şekil 3.1. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi	74
Şekil 3.2. Deney düzeneği	74
Şekil 3.3. Thermo Orion 290+amonyum metre	75
Şekil 3.4. Konsantrasyonu bilinen standartlara karşı cihazın okuduğu mV değerleri	77
Şekil 4.1. Farklı potansiyellerde asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	78
Şekil 4.2. Farklı potansiyellerde baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	79
Şekil 4.3. Farklı potansiyellerde akımın zamanla değişimi	79
Şekil 4.4. Farklı potansiyellerde asit pH sınırın zamanla değişimi	80
Şekil 4.5. Farklı potansiyellerde baz pH sınırın zamanla değişimi	80
Şekil 4.6. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	82
Şekil 4.7. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	82
Şekil 4.8. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında zamanla akım değişimi	83
Şekil 4.9. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında zamanla asit pH sınırın değişimi ...	83
Şekil 4.10. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında baz pH sınırın zamanla değişimi .	84
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda asit konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	85
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda baz konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	86
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda akımın zamanla değişimi	86
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda asit pH sınırın zamanla değişimi	87
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda baz pH sınırın zamanla değişimi	87

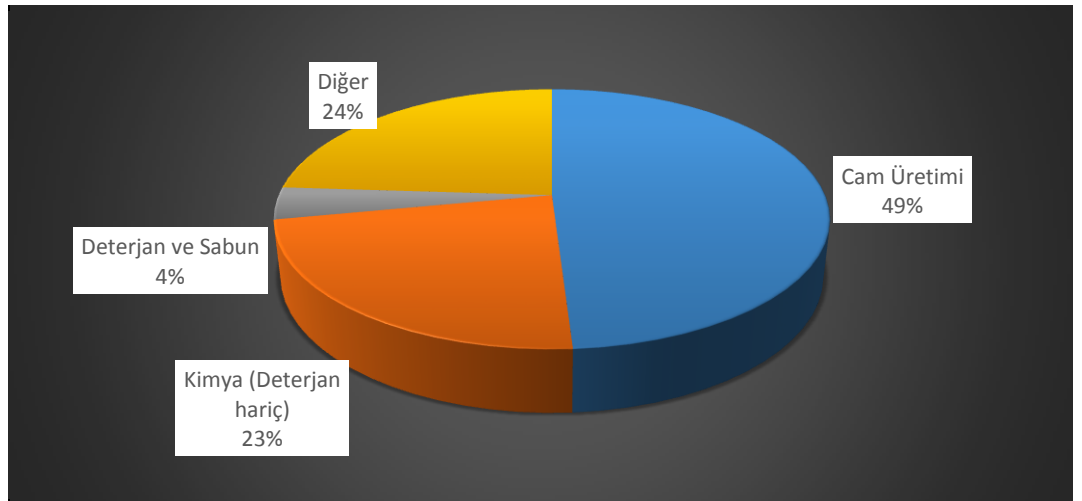
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Distilasyon atığının bileşenleri	3
Çizelge 2.1. Bitkisel kaynaklardaki tabii soda miktarı	19
Çizelge 2.2. Amonyaklandırılmış tuz çözeltisinin bileşimi	24
Çizelge 2.3. Tesislerde üretilen ürünlerin özellikleri şöyledir.	36
Çizelge 2.4. Soda ve sodyum bikarbonat değerleri.....	37
Çizelge 2.5. Cam sanayii dış alımı.....	37
Çizelge 2.6. Mersin soda fabrikasının atık sıvısının kimyasal analizi.....	38
Çizelge 3.1. Üç odalı sistem PCCELL ED 64 004 özellikleri	72
Çizelge 3.2. Hücre yapımında kullanılan malzemeler	73
Çizelge 3.3. Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı	73
Çizelge 3.4. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri	73

1. GİRİŞ

Başta cam sanayii olmak üzere deterjan, kimyasal madde üretimi, kâğıt, pigment, tekstil, gıda ve hayvan yemi sektörlerinde (Şekil 1.1) kullanılan soda külü (soda) doğal ve sentetik olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Doğal olarak çeşitli cevherlerden üretilen soda, sentetik olarak da solvay prosesiyle üretilmektedir. Sentetik soda, soda üretiminin yaklaşık olarak 2/3'sini oluşturmaktadır. Enerji yoğun sanayii kollarından biri olan sentetik soda üretiminde; enerji fiyatlarının yetmişli yılların ortasından sonra hızla artması sonucu sentetik soda maliyetleri de artmıştır. Çevre korumada önlemlerin titizlikle uygulanması, büyük miktarda atık madde üreten sentetik soda sanayinde maliyetlerin artmasına neden olan ikinci bir faktördür.

Sentetik soda üretimi, dünya da soda üretim miktarının 2/3'sini oluşturması; gerek enerji maliyetlerinin azaltılması gerek çevresel etkilerin azaltılması yönüyle birçok açıdan araştırılmış ve bu konularla ilgili solvay prosesini modifiye eden yüzlerce makale kaleme alınmıştır. Kimisi uygulanabilirlik açısından kurulu üretime modifiye edilemezken kimisi de maliyetleri arttırma açısından ekonomik değildir. Bunlardan en popüler olanları solvay prosesinin ana hatlarıyla birlikte aşağıda verilmeye çalışılmıştır.

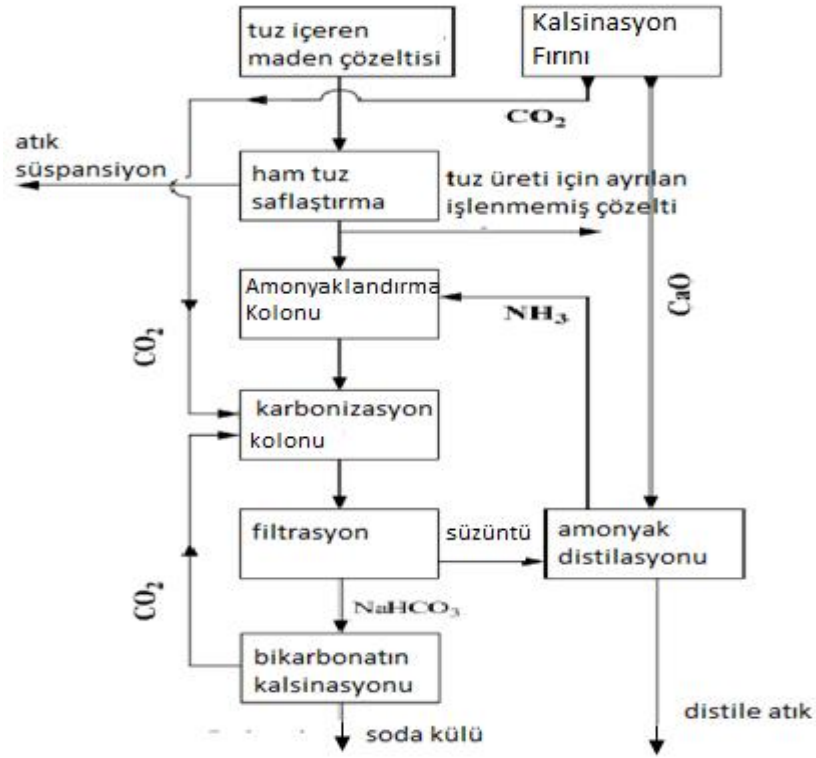


Şekil 1.1. Sodyum Karbonatın Kullanım Alanları (SRI Consulting, Chemical Industries Newsletter)

Amonyaklı soda (solvay) prosesinin ilk aşaması tuz çözeltisi hazırlamadır. NaCl çözeltisi tuz havzalarından çözelti madenciliğiyle veya denizden elde edilir ki bu çözelti düşük konsantrasyonlarda magnezyum, kalsiyum vd. safsızlıkları içerir. Bu tuz çözeltisi proses ekipmanları ve ürün içeriğini korumak için saflaştırılmalıdır. Saflaştırma işleminde ise, magnezyumu çöktürmek için kireç sütü, kalsiyumu çöktürmek için soda külü kullanılır. Tuz çözeltisinde çöktürme işlemleri gerçekleştirildikten sonra çöktürülen safsızlıklar çözeltiden ayrılır. Biz buna tuz çökeltisi diyeceğiz ki bu amonyaklı soda prosesinin ilk atığıdır. Saflaştırılan tuz çözeltisi, amonyağı absorplamak için, absorpsiyon kulelerine gönderilir. Absorpsiyon kulelerinde amonyak gazı ile muamele edilen tuz, karbonizasyon işlemi için karbonizasyon kulelerine gönderilir. Bu işlemden sonra, NaHCO_3 çökeltisi oluşur. Çözeltide NH_4Cl ve bir miktarda reaksiyona girmeyen NaCl kalır. NaHCO_3 çökeltisi, santrifüj yada vakumlu filtreler yardımıyla karışımdan kristal şekilde ayrılır. Ham sodyum bikarbonat kalsinasyon işlemine tabi tutularak, aşağıdaki reaksiyon gereğince Na_2CO_3 'a dönüşür.



Solvay prosesinin önemli bir bölümü de filtre sıvısından (süzüntüden) amonyağın geri kazanımıdır. Filtre sıvısı, yakılan kireç taşından elde edilen kireç sütüyle amonyağı sıyırmak için, distilasyon bölümüne gönderilir. Burada, çözeltideki amonyum klorür kireç sütüyle reaksiyona girerek elde edilen amonyak absorpsiyon kolonuna tekrardan beslenir. Sonuç olarak distilasyon atığının içinde kalsiyum klorür reaksiyona girmeyen sodyum klorür, buhar amonyum klorür ve eser miktarda kireç bulunur. Distilasyon atığı, solvay prosesi boyunca oluşan en temel atıktır(Çizelge 1.1). Eğer bu atık göletlere veya nehirlerle dökülürse, buradaki pH ve klor iyonu konsantrasyonunun artmasına sebep olur. Aşağıdaki şekilde (Şekil 1.2) solvay proses özet olarak sunulmuştur.



Şekil 1.2. Solvay prosesiyle soda üretim prosesi

Çizelge 1.1. Distilasyon atığının bileşenleri

Distilasyon Atığının Bileşenleri	
Element	Konsantrasyon(kg/m)
Su	956
CaCl ₂	112
NaCl	56
Ca(OH) ₂	27
CaCO ₃	10
CaSO ₄	1
SiO ₂	3
NH ₃	0.1-0.01

Bu iki temel atık konusunda yapılan en kapsamlı çalışma Kazikowski ve arkadaşlarına aittir. Kazikowski *et al.* (2004) distilasyon atığı içindeki kalsiyum iyonlarında alçı taşı formunda kalsiyum sülfat elde etmeye çalışmışlardır. Bunu da tuz saflaştırma işleminden sonra kalan katı atık içindeki sülfat iyonları ile yapmışlardır.



Sonuç olarak, soda külü atık ürünlerinden alçı taşı üretimi gerçekleştirilmesi mümkün olmuştur. Bu metodun ek avantajı olarak da, sadece, alçı taşı çökeltisi oluşmamış aynı zamanda yarı mamül sodyum klorür çözeltisi de oluşmuştur.

Yine Kazikowski *et al.* (2004), çalıştıkları bir makalede soda külü fabrikalarının doğal çevre üzerine etkilerini azaltmak için, deneyler yapmışlardır. Bunlar;

- 1- Saflaştırılmış tuz atığını ortofosforik asit (H_3PO_4) ile muamele edip kalsiyum ve magnezyum fosfat eldesi.
- 2- Soda atığından kireç taşı eldesi.
- 3- Alçı taşı ve yarı mamül tuz eldesi.
- 4- Güç fabrikalarında baca gazı desülfürizasyonu.
- 5- Distilasyon atığının kullanımı.

1- Kalsiyum-Magnezyum Fosfat Eldesi

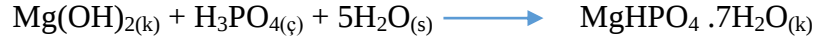
“kireç ve soda” metodu, ham tuzdan kalsiyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan metottur. Aşağıdaki reaksiyondaki gibi magnezyum iyonları, kireç sütü ile çöktürülerek $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oluşturulur.



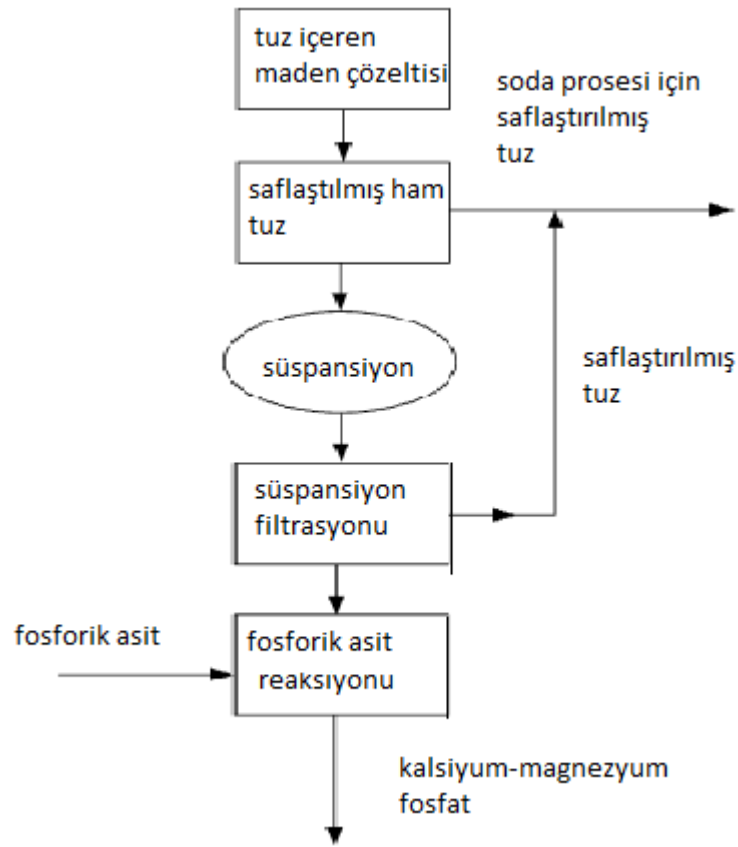
Hem ham tuzun içindeki kalsiyum iyonları ve hem de magnezyum hidroksitin çöktürülmesiyle oluşan kalsiyum iyonları sodyum karbonat çözeltisiyle çöktürülür.



Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan çökelti karışımdan süzülerek ayrılır. Elde edilen %30 nemli filtrasyon keki, ortofosforik asitle aşağıdaki gibi reaksiyon verir (Şekil 1.3).



Bu proses sonucu oluşan kalsiyum ve magnezyum hidrofosfatlar, yüksek kaliteli hayvan yemleridir Bu hayvan yemleri de pazar fiyatı iyi olan değerli ürünlerdir.



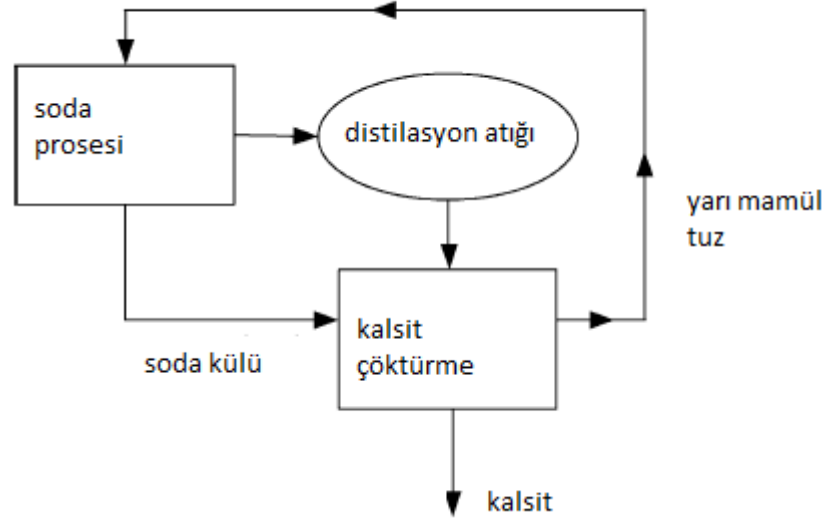
Şekil 1.3. Magnezyum-Kalsiyum Sülfat üretimi akış diyagramı

2- Kozmetik Kireç Taşı

Kireç taşı çökeleği, kalsiyum iyonları içeren distilasyon atığı ve karbonat iyonları içeren soda çözeltisi arasında gerçekleşen reaksiyonla elde edilir:



Burada kullanılan soda çözeltisi; hafif ve ağır soda üretiminden kalan atıl sodadır. Elde edilen ürün kozmetik ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanılabilir.



Şekil 1.4. Kozmetik kireç taşı üretim prosesi

3- Atık Tuz Çözeltisinin Kullanımı

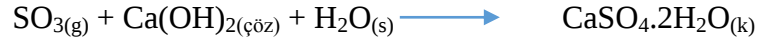
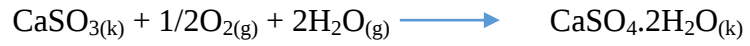
Burada, distilasyon atığındaki kalsiyum iyonları ile saflaştırılmış tuz atığı içindeki sülfat iyonlarını tepkimeye sokarak, aşağıdaki reaksiyonla alçı taşı eldesi sağlanmaktadır. Bu prosesin avantajı sadece jips çöktürmesi değil ve fakat aynı zamanda yarı mamul sodyum klorür çözeltisi de elde etmektir:

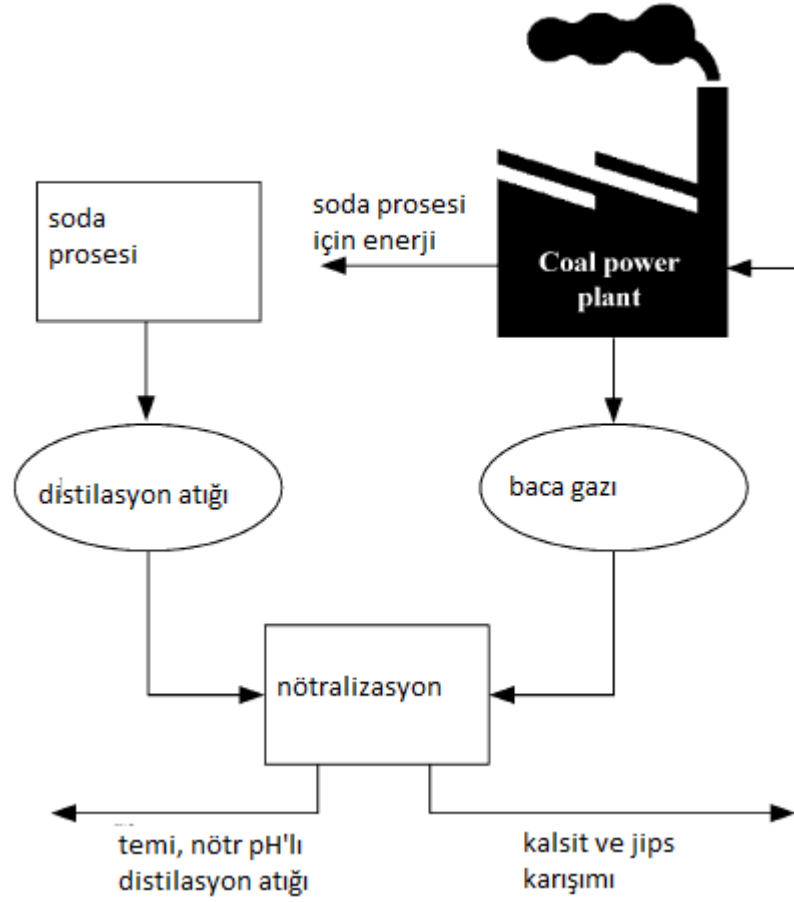


Bu çalışmanın amacı ise, kalsiyum sülfat çöktürme parametrelerinin optimizasyonudur.

4- Yanma Gazları Nötralizasyonu

Baca gazı kullanımında sunulan teknoloji, ıslak-kireç metodunun bir çeşididir. Distilasyon atığında, kömür yanma prosesi boyunca üretilen baca gazının absorpsiyonu temeline dayanmaktadır (Şekil 1.5). Amonyak geri dönüşümünde kullanılan kireç sütünün fazlası, distilasyon atığı içinde yüksek bazlığa sebep olur. Bununla birlikte, yüksek pH değeri asidik yanma gazının absorpsiyonunda pozitif bir etkiye sahiptir. Absorpsiyon prosesi boyunca aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:





Şekil 1.5. Baca gazı desülfürizasyon prosesi

Distilasyon atığındaki temel bileşen kalsiyum klorür olduğu için; bu atık, nötralizasyon işlemini yapacak kadar kalsiyum hidroksit içermediğinden dolayı ekonomik olarak pek bir şey ifade etmez.

Gao *et al.* (2007) da soda endüstrisinin temel atığı olan distilasyon atığının kullanımı konusunda çalışma yapmışlardır. Çalıştıkları prosesin temel amacı distilasyon atığı içindeki kalsiyum iyonu vasıtasıyla ultra ince küresel kalsiyum karbonat elde etmektir. Diğer hammaddeyi de solvay kulelerindeki filtrasyon ve karbonizasyon proseslerinden sonra oluşan ana çözelti artığı olan filtrasyon sıvısıdır. Kalsiyum karbonat çöktürme prosesi ana çözelti atığındaki karbonat iyonları ve distilasyon atığı sıvısındaki kalsiyum iyonları temellidir ve aşağıdaki reaksiyonda verildiği gibidir.



Araştırma sonuçları, soda külü atığı temelli ultra ince küresel kalsiyum karbonatın üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu yeni ürün kauçuk dolgusu için, boya ve pigment endüstrisinde kullanılır. Tanımlanan metodun ek avantajı, sadece, ultra ince küresel kalsiyum karbonat üretimi değil ve fakat aynı zamanda distilasyon atığı ve kaustik çamurun doğal çevreye verdiği zararın azaltılmasıdır.

Yine Kazikowski *et al.* (2008) kalsiyum sülfat çöktürme işleminin optimizasyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; safsızlığın (NaCl gibi) ve nemin minimize edilmesi ile daha büyük jips kristalleri elde edilmektedir. Ayrıca, kullanılan distilasyon atığının nötralize edilmeden reaksiyona devam etmesi önemlidir (pH=11). Distile atık reaktörde yer alan tuz atığı üstüne eklenmelidir. Çünkü bu şartlar altında oluşan kristal çekirdeklerin daha iyi olduğu görülmüştür.

Son olarak da Forster (2011) solvay prosesindeki karbondioksit salınımını azaltmak ve yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla istifade etmek adına çalışma yapmıştır. Bu çalışmada geleneksel amlonyaklı soda prosesindeki net karbondioksit üretimi ve ekolojik açıdan büyük miktarda zarar veren yan ürünler incelenmiştir. Bunlara sebep olan şeyler ve çözümleri araştırılmıştır. Karbondioksit, sodyum klorür ve su kullanarak sodyum karbonat ve hidroklorik asit üretiminin amonyum soda prosesine modifiye edilebilmesinin fizibilitesi teknik olarak ve deneysel verilerle gösterilmiştir. Solvay prosesine yapılan bu modifikasyon solar termal enerjiyle yürütülen ve tamamiyle yeniden kazanılabilen bir modifikasyondur. Ve klasik solvay prosesinde üretilen $CaCl_2$ yi içermez. Maksimum reaksiyon derecesi $T \leq 800^\circ K$ dir ve sadece çevreye dost değil aynı zamanda enerji açısından da ilgi çekici olan şey ise tahmini %10 solar etkinlik göstermesidir. Solar termo-kimyasal reaktör prensipleri tanımlandı. Eğer bu proses dünya çapındaki solvay prosesi ile üretim yapan fabrikalara uygulanacak olursa senelik 3×10^7 ton karbondioksit salınımı engellenmiş olacağını düşünmektedir. Martin Forster bu proses için solvay sistemine modifiye edilme ihtimalini göz önünde bulundurarak bir hesaplama yapmış olsa da, bu proses tamamiyle yeni bir reaktör dizaynı ve tamamiyle

yeni bir reaksiyon prosesi gerektiriyor. Bundan dolayı önceliğimiz üretime halen devam etmekte olan fabrikaların mevcut üretimlerini durdurmadan modifiye etmektir.

Çalışmaların toplamı ele alındığında distilasyon atığının en temel atık olduğu ve hala çözülmesi gereken en büyük sorun olduğu açıkça görülmektedir. Bizde yapacağımız çalışmada, çöktürülen sodyum bikarbonatı süzerek ayırdıktan sonra çözeltide kalan amonyum klorürden, membranlı bir prosesle amonyak ve hidroklorik asit elde edeceğiz. Bu sayede distilasyon işleminden sonra kalan kalsiyum klorür atığının hiç oluşmamasını sağlayacağız. Uyguladığımız proses sonucu oluşturulan amonyak sisteme yeniden beslenerek, distilasyon işleminin sağladığı amonyak, aynı verimle geri kazanılmış olacak. Bunun yanında, distilasyon atığı içindeki kalsiyum klorür yerine piyasada belli bir değeri olan hidroklorik asitte üretilmiş olacak.

Membran prosesleri; atık su arıtımı, saflaştırma işlemleri, cevher geri kazanımında kullanılmasının yanında, organik ve anorganik asit ve bazların üretiminde de son zamanlarda kullanımı artmış olan ticari üretim prosesleridir. Bu hususta, birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan Xu and Huang (2008) yaptıkları derlemede, geleneksel fiziksel işlemler ve diğer membran ayrımları ile elektrodializ entegrasyonunu karşılaştırmışlardır. Bu tür entegrasyonların çeşitliliği ve pratikliği nedeniyle kimyasal, biyokimyasal, gıda ve ilaç endüstrisi belirli ihtiyaçlarını karşılamak için çok yönlü bir araç olabileceğini belirlemişlerdir. Ayrıca, endüstriyel açıdan sürdürülebilir bir büyümeyi desteklemek için, kimya mühendisliğinin artan enerji ve materyal sıkıntısını karşılama problemiyle karşı karşıya olduğu ve olası bir çözümün entegrasyon ve optimizasyon yoluyla ekipman boyutu / verimlilik oranını, enerji tüketimini ve atık üretimini azaltmak olduğunu belirlemişlerdir.

Organik asit üzerinde yapılan çalışmalar;

Datta and Henry (2006) yatıkları araştırmada bipolar membranlı elektrodializin önemli bir kimyasal hammadde olan laktik asit saflaştırma ve işlemede önemli engellerin üstesinden gelebilecek yeni bir teknoloji olduğunu ve gelişmelerin çok umut verici

sonuçlar doğurduğunu belirtmişlerdir. Bu yöntemin atık tuz üretimi olmadan laktik asidin saflaştırılması ve geri kazanılması için, hem ekonomik ve hem de etkili bir potansiyel sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca, polimer üretimi için katalizdeki ve proses geliştirmedeki dilaktit üretme teknolojisi içinde ve laktik polimer teknolojisi ve pazarlarında lider olan Natureworks LLC ile fiber ve plastik üretimi için çeşitli avantajlar oluşturduğu ve diğer avantajlarının da pervoporasyonlu esterleşme teknolojilerinde, biyosolvent karışımları geliştirmede, yeşil solventlerin bazı uygulamalarında yüksek potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır.

Yu *et al.* (2000), %0,2 (wt%) asetik asit içeren seyreltik atık sudan asetik asidi geri kazanmak için, bipolar membranlı elektroliz metodunu kullandılar elde edilen deney sonuçları ile metodun teknik olarak uygun olduğunu ve %70'liğe kadar asetik asit çözeltisi elde edilebileceğini gözlemlediler.

Anorganik asit ve bipolar membran üzerinde yapılan çalışmalar:

Xu (2002) yaptığı bir çalışmada tuz çözeltisinden asit ve baz üretiminde, konvansiyonel iyon değişim metodunu bipolar membranlı elektrodializ metodu ile karşılaştırmış ve çalışma sonucunda enerji tüketiminin $10-12 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 1 kWh/kg a düştüğünü belirlemiştir.

Koter and Warszawski (2000) yaptıkları bir derlemede elektrodializ ve membran elektrolizi gibi harici bir elektrik alanın, bir itici güç olarak uygulandığı ayırma membran teknikleri kısaca anlatılmış ve çevre koruma uygulaması sunulmuştur. Atıklardan ve atık gazlardan değerli kimyasalların kurtarılmasına dikkat çekilmiştir. Ara ve yan ürünlerin çevre kirliliğini ortadan kaldıran yeni üretim metodu örnekleri içerisinde bipolar membranların kullanımının mümkünlüğü ve bipolar membranların yeşil güç kaynaklarında uygulanabilirliği vurgulanmıştır.

Fu *et al.* (2003, 2005) yaptıkları çalışmalarda bipolar membran ara yüzeyinde suyun ayrışması üzerine katalitik etki gösteren maddeler üzerinde araştırmalar yapmışlardır.

Araştırmaların sonucunda polietilen glikolün ve düşük konsantrasyon aralıklarında polivinil alkol (PVA)'ün suyun ayrışması üzerine çok iyi bir etkiye sahipken, yüksek konsantrasyon aralıklarında geciktirici etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Krol *et al.* (1997) yaptıkları çalışma ile yüksek elektrik gerilimlerinde elektrolit çözeltilerinin iletkenliğini artırmasından yola çıkarak, bu iletkenliği daha da artırmak için farklı mekanizmalar geliştirmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda, kuvvetli elektrolitlerde elektrik alan geriliminin iyon üzerine etkisinin çok büyük olduğunu, iyonik atmosferin bozulmasıyla iletkenliğin arttığını ve bunun kuvvetli elektrolitlerde iletkenlik üzerine elektrik alan geriliminin etkisi olarak bilinen Wien etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Aynı çalışmada yeteri kadar yüksek elektrik gerilimlerinde zayıf elektrolitlerin de iletkenliklerinin arttığını ve bunun sebebinin ayrışmamış moleküllerle yüksek hıza ulaşmış iyonların çarpışması olduğunu ve bununla zayıf elektrolitlerde ayrışma üzerine elektrik alanının İkinci Wien etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak su zayıf bir elektrolit olduğu için, bipolar membranlarla suyun ayrışmasındaki iyileşmenin İkinci Wien etkisi ile açıklanabilirliğini ortaya koymuşlardır.

Bir çok olanda kullanılan bipolar membranlarla ilgili bazı araştırmalar aşağıda verilmiştir.

Shee *et al.* (2007) yaptıkları bir çalışmada, peynir altı suyu proteini konsantrelerinden kalıntı yağların ayrılması için, bipolar membran elektro asidifikasyon (BMEA) teknolojisini kullanmışlardır. Bu çalışmanın amacı, pH 4,5'da elektro asidifikasyon iyileştirmesinin yağların çökeltilmesi üzerine etkisinin belirlenmesiydi. elektro asidifikasyon konvansiyonel elektrodializ WPC (whey protein concentrates) hem ön demineralizasyon yapılarak ve hem de yapılmadan gerçekleştirdiler. Ayrıca; yağ çökeltme oranı üzerindeki iyonik kuvvetin etkisini, WPC örneklerinin sistemden çıkış yağ oranını belirleyerek değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda yağ çökeltme seviyelerinin bir seyreltme adımı olmadan elektro asidifikasyon işlemini kullanarak

%35-39 olduğunu, BMEA kombinasyonu kullanımı ve WPC sulandırılması arasında çıkış yağ içeriğinde %0,76 den %0,21'e kadar bir azalma olduğunu belirlemişlerdir.

Zhang vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada operasyon koşullarının amonyum siplitin ile BMED çifti ile amonyum sülfat çözeltisinde amonyak ve sülfürik asit üretimi için, tepki yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak operasyon koşullarının optimize edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada üç faktörlü bir merkez kompozit RSM tasarımı kullanılarak operasyon şartlarının (akım yoğunluğu, akış oranı, başlangıç asit konsantrasyonu), ortalama akım verimi ve optimum çalışma koşulları üzerine etkisini analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda optimum çalışma koşullarında (akım yoğunluğu $23,8 \text{ mA/cm}^2$, akış oranı 27.3 L/h , ilk asit konsantrasyonu 0.09 mol/L) ACE $\%76,7 \pm 2,2$ olarak hesaplanmıştır. ACE tahmin etmek için belirli aralıklarda değişkenler kullanılarak elde edilen deney sonuçlarına göre uygun bir regresyon modeli geliştirilmiştir. RSM ile çalışma koşulları optimize edilmiş ve optimum operasyon şartlarında elde edilen ACE geçerliliği kanıtlanmış modelin (%78) regresyon analizi ile iyi bir uyum sağladığı görülmüştür.

Fenget *et al.* (2008) tarafından yapılan bir çalışmada tetrametilamonyum hidroksit üretmek için düşük enerji tüketimi ve daha az çevre kirliliği sağlamak amacı ile tetrametilamonyum hidroksit bir bipolar membran konfigürasyonu A-BP (A, anyon değişim membran; BP, bipolar membran) elektrodializi tetrametilamonyum klorürelektro-alkalizene eklenmiştir. İki bölmeli BMED yığını sonuçları besleme konsantrasyonu arttıkça ve akım yoğunluğunun azaldıkça enerji tüketiminin azaldığını veya akım yoğunluğu arttığını göstermiştir. Bu çalışmada en yüksek akım veriminin %99,9 ulaşabildiği ve düşük enerji tüketiminin $1,43 \text{ kWh/kg}$ civarında olduğu görülmüştür.

Zhanget *et al.* (2009) yaptıkları bir çalışmada çevreye zarar vermeden, suda çözünmeyen bir asit olan sebatik asit üretmek için, etanol-su karışımlarında sodyum sebatatı sebatik asite dönüştürmek için iki bölmeli bipolar membran elektrodializ yöntemi kullanılmıştır. Çalışma sonuçları BP-C (BP, bipolarmembran; C, kation-

membran) yapılandırmanın diğer düzeneklerden daha iyi olduğunu göstermiştir. Bir BP-C konfigürasyonlu membran yığnında sodyum sebatat %94 akım verimliliği ve 2,2 kWh/kg enerji tüketimi ile tamamen sebatik asite dönüştürülebilmıştır. Proses maliyeti tahmini olarak \$ 0,57/ kg hesaplanmıştır. Bununla birlikte, aynı anda sebatik sodyum ve sebatik asitin çözünbilmesi için etanolün karışımındaki konsantrasyonu %60v/v de tutulmuş ve sebatik asitin maksimum üretilebilme konsantrasyonu çözünürlük sınırı nedeniyle sadece 0,13mol /dm³ olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca membran proseslerde elektriksel alan, elektriksel direnç, potansiyel düşüşü, uygulanan akım yoğunluğu, yüksek akım yoğunluğu, konsantrasyon-elektriksel özellikler, seçicilik, akım verimliliği ve kirlilik gibi özelliklerin prosesi nasıl etkilediği aşağıda verilen araştırmalarda incelenmiştir.

Bassigna *et al.* (1983) yaptıkları çalışmada bipolar membranların elektrik alanı altında davranışlarının farklı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bipolar membranların anyon değişim membran yüzeyinin katot tarafına, katyon değişim yüzeyin anot tarafına doğru yerleştirilmesi durumunda iki iyon değiştirici membran arasındaki tuz iyonları anot ve katotlara doğru elektrik alanı yönünde hareket ettiğini ve bipolar membranların elektriksel direncinin yükseldiğini bunun sonucunda ara yüzeyde suyun ayrışmasının gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Aynı zamanda bipolar membranın bundan farklı ayarlanması durumunda membranların elektriksel direncinin daha düşük olduğunu fakat suyun ayrışmasının gerçekleşmediğini belirlemişlerdir.

Simons (1993) yaptığı çalışmada, düşük dirençli bipolar membran hazırlama yöntemi belirlemiştir. Çalışmada metal tuzlarının alkali çözeltileri içerisine daldırılarak ön işleme tabi tutulmuş anyon ve katyon değişim membranları birbirine preslenerek bir bipolar membran hazırlanmıştır. Hazırlanan bipolar membranlar ile yapılan çalışmalarda; çalışma geriliminin 1,0V civarında, suyu iyonlarına ayırma akım veriminin %100'e yakın ve elektriksel karakteristiklerinin sürekli uygulama akımı altında bir yıl boyunca stabil olduğunu belirlemişlerdir.

Aritomi *et al.* (1996) yaptıkları çalışmada bipolar membrandan potansiyel düşüşü uygulanan akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Yüksek akım yoğunluğunda, elde edilen akım-gerilim eğrisinde bir dönüm noktası gözlenmiş ve bu dönüm noktasının yüksek akım yoğunluklarında bipolar membranın katyon ve bir anyon değişim tabaka arasındaki ara yüzey dışından su temininin suyun ayrışma süreci için, hız sınırlayıcı basamak olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, akım-gerilim eğrisinin sıcaklık ve besleme çözeltisinin yoğunluğu gibi dış koşullara bağımlılığı da araştırılmıştır. Dönüm noktasının konumunun sıcaklık ve harici çözelti konsantrasyonu ile değiştiği gözlenmiştir.

Krol *et al.* (1998) yaptıkları çalışmada, yüksek akım yoğunluklarında bipolar membranların davranışını incelemişlerdir. Hem Tokuyama Soda BP-1 bipolar membran için ve hem de WSI Technologies bipolar membran için, akım-voltaj eğrilerini hazırlamışlardır. Akım-voltaj eğrilerinin direnç oluşumunda ciddi bir artışın meydana geldiği bir dönüm noktası ile karakterize edildiğini ve dönüm noktasının bipolar membran içerisine giren suyun sınırlanmasından kaynaklandığını ve bipolar membranların dönüm noktasının uygulama yoğunluğuna yakın ya da üstünde akım yoğunluğu kullanıldığında zarar gördüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca, WSI membran ile yapılan ölçümler bu hasarın öncelikle bipolar membranın anyon değişim tabakasını etkilediğini belirlemişlerdir.

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

Wilhelm *et al.* (2002) yaptıkları çalışmada asimetrik bipolar membranların asit baz ürünleri içerisindeki tuz kirliliği üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde bipolar membranın anyon değişim ve katyon değişim tabakalarından birinin veya her iki tabakasının kalınlığı artırılmıştır. Artan tabaka kalınlığı ile akım-voltaj eğrileri azalır sınırlayıcı akım yoğunluğu gösteren pilot ölçekli bir modülde tekrar kaydedilmiş ve böylece bu düzenlemelerin membran seçiciliğini daha yüksek yaptığı görülmüştür. Ayrıca bu eğriler bazı membranların düzenlemeleri için su transferi sınırlamalarını da gösterdiği belirtilmiştir. Yüksek akım yoğunluğundaki bazı modüller ile elektrodializ deneyleri genel tuz iyon akışındaki azalmayı onaylamıştır. Dahası bu asit-baz elektrodializ deneyleri, artan tuz iyon akıları su transferi olmadan bipolar membran fonksiyonunu korurken hem asit hem de baz üreten özel yapılmış bipolar membranların asimetrisini direkt olarak ortaya çıkarmıştır. Bu deneyler ayrıca, bipolar membran davranışının pilot ölçekli bir elektrodializ modül içinde monte edilmiş bir elektrodializ tekrarlama biriminin bir parçası olarak karakterize edilebilir olduğunu göstermiştir.

Balster *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada bipolar membranların seçiciliğini ve akım verimliliğini artırmak için tuz kaçakları azaltılmış yeni bir membran hazırlamışlardır. Bir bipolar membran boyunca tuz iyonlarının akışı söz konusu membranın ilgili tabakası boyunca eş-iyon transferi ile belirlendiği, bipolar membran asimetrisi membran boyunca eş-iyon taşınımını azaltmada kullanılabileceği, bu tabaka kalınlığındaki değişimin ve eş-iyon akışı ile ilgili değişim tabakasının yük yoğunluğunu belirlediği sonucuna varmışlardır. Ticari bir bipolar membran tipi olan BP-1 in katyon tarafına ince bir katyon değişim tabaka eklenerek yapılan modifikasyonu sonucunda %47 daha düşük tuz kaçağı olduğu ve kalın tabakaların su difüzyon sınırlamalarına neden olabildiğini gözlemlemişlerdir. Su difüzyonu sınırlamalarını önlemek için membran içine su akışını artırmak amacıyla ince bir anyon değişim tabakası ilave edilerek tailor model bir bipolar membran hazırlamışlar ve bu çalışmanın sonucunda kalın bir katyon değişim tabaka ile membranın katyon tarafında %62'lik tuz kaçağı azalmasını gösteren bir BPM hazırlanabileceğini belirlemişlerdir.

Sonuç olarak bipolar membranlarla ilgili; Alcaraz *et al.* (2001) yaptıkları çalışmada bipolar membranların yüksek su ayrıştırma kapasitesi, yüksek akım yoğunluklarında düşük elektriksel direnç, operasyon şartları altında uzun bir kullanım ömrüne sahip olması için iyi bir kimyasal ve mekanik stabilite kadar da iyi bir seçici geçirgenliğe sahip olmasının önemini vurgulamak amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda bu özelliklerden herhangi birinin eksik olduğu durumlarda bipolar membran boyunca ortak iyon taşınımının asit ve bazlarda tuz kirlenmesi ile sonuçlandığını ve böylece ürünlerin kalitesinin düştüğünü, bipolar membran boyunca tuzun taşınımı difüzyon kontrollü bir proses olduğunu ve sistemin hidrodinamiğine bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAVRAMLAR

2.1. Soda Külü

Tarihçesi

Soda külü; Na_2CO_3 beyaz kristal yapıda, nem çekici ve kuvvetli alkalin reaksiyon veren bir kimyasaldır. Soğuk suda orta derecede çözülebilir (14 g/100 g çözücünde ve 15°C 'de), 33°C 'deki suda çözelti ağırlığının yaklaşık (32 g/100 g) %30'u çözünebilir.

Yüksek sıcaklıklarda, soda külünün biraz azalır. Erime noktası 851°C 'dir. Genellikle “soda külü”, “soda” veya “kalsine soda” şeklinde adlandırılırken kristal suyu içeren hidratlı şekilleri “yıkılmış soda” veya “soda kristalleri” adını alır. Endüstride “hafif” ve “ağır” olmak üzere iki türde soda külü üretimi söz konusudur .

Hafif Soda Külü: Dökme yoğunluğu $0,51\text{-}0,62\text{ g/cm}^3$ arasında değişir. Karbonasyon kulelerinden veya vakum kristalizatörlerinden kazanılan çökmüş soda külü daha ince taneli ve daha az serbest akışkanlardır. Düşük ısılarda çabuk çözünme özelliğinden dolayı, suda çözünme gerektiren sabun, deterjan, yağ ve tekstil endüstrilerinde kullanılır.

Ağır Soda Külü: Dökme yoğunluğu $0,96\text{-}1,06\text{ g/cm}^3$ arasında değişir. Doğal soda külü üretiminde ağır soda külü üretimi direkt olarak, sentetik soda külü üretiminde ise, hafif soda külünün hidratasyonu ile sağlanır. Ağır soda külü düşük toz ihtiva eden serbest akışlı bir maddedir ve daha pahalı olmasına rağmen genel olarak toz oranının dezavantaj olarak kabul edildiği cam ve demir çelik endüstrilerinde kuru olarak kullanılmaktadır. (Anonim 2006).

Sentetik yöntem olmadan önce, tüm soda bitkisel ya da mineral kaynaklı tabii kaynaklardan üretilmekteydi. Bitkisel soda çok eskiden bilinen belirli bazı bitkilerin

veya deniz yosunlarının küllerinden üretilmekteydi. Eski Mısırlılar sodayı doğada bulunan haliyle kullanmışlardır. Ortaçağda ve yakın zamana kadar insanlar, evsel çamaşırların yıkanması için bilinen bazı bitki saplarını ve odunları yakarak bunların küllerini su ile yıkayıp kahverengi renkli kül suyu elde etmişlerdir. Sodyum karbonatın ticarete soda külü diye isimlendirilmesinin nedeni budur. Bu küllerin bölgelerde değişik isimleri vardır; bunların isimleri ve yaklaşık soda miktarları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bitkisel kaynaklardaki tabii soda miktarı

Tablo 6. Bitkisel Kaynaklardaki Tabii Soda Miktarları		
Bulunduğu Yer	Ticari Adı(Deniz Yosunu)	%2 3 Na CO
Güney İspanya Kıyıları	Barilla	25-30
Güney İspanya Kıyıları	Baurdin	20-25
Kuzey Fransa Kıyıları	Varec	3-8
Güney Fransa Kıyıları	Balaquette	4-20
Güney Fransa Kıyıları	Soud de Narbone	14-15
Batı İskoç ve İrlanda Kıyıları	Kelp	10-15

Bu kaynaklardan üretilen soda, yıllarca ticarete başlıca ürün olmuştur. Sentetik Soda Sanayi ilk defa Fransa'da başlamıştır. Yedi yıl savaşları süresince İspanyol Barilla'sının Fransa'ya kapanması Üzerine 1775 yılında Fransız Bilim Akademisi soda üretimi için pratik bir işleme ödül vadetti. Nicolas Le Blanc tabii tuzdan başlayarak soda üretimi için yeni bir metot geliştirdi. 1825-1890 aralığında La Blanc metodu liderlik durumunu işgal etti ve bütün sentetik soda büyük miktarlarda bu metot ile üretildi. 1861 yılında Ernest Solvay Soda-Amonyak metodu olarak bilinen eski bir yöntemi keşfederek geliştirdi. Solvay yöntemi ile çalışan ilk fabrika 1865 de işletmeye açıldı. 1885 den itibaren yeni metodun sebep olduğu rekabet nedeniyle Le Blanc metodu ile soda üretimi azalmaya başladı. Çok işçilik, yüksek imalat masrafı gerektiren düşük saflıkta ve karmaşık üretim hattı olan Le Blanc metodu daha verimli olan Solvay metoduna yenildi.

Amonyak soda metodu kimya sanayinde bir asırdan fazla başarıyla uygulanan eşine ender rastlanabilecek bir metod olmayı başardı.

Bununla birlikte, son yıllarda tabii soda yataklarından büyük miktarlarda soda üretimi yapılmaktadır. Trona yataklarından az sermaye ve düşük üretim maliyetleri ile soda üretimi Solvay yöntemi için ciddi bir rekabet oluşturmaktadır. Soda sanayi daha düşük üretim maliyeti olan doğal soda yataklarında soda üretimine meyletmektedir.

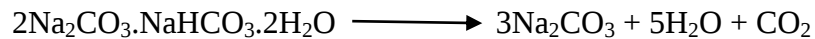
2.1.1. Soda Üretim Yöntemleri

- 1-Amonyak-Soda Prosesi
- 2-Doğal Trona cevherlerinden geri kazanımı
- 3-Doğal alkali tuz çözeltilerinden geri kazanma.

Doğal Soda Külü Üretimi

Doğal soda külü tronadan elde edilmekte olup, bu üretimde en çok bilinen yöntemler Monohidrat ve Seskikarbonat prosesleridir. Monohidrat prosesi Seskikarbonat prosesinden daha yeni olup, günümüzde en yaygın olarak kullanılan prosestir. Bu proseste nihai ürün ağır soda külüdür.

Mono hidrat prosesi: Bu proses basit olarak tanımlanacak olursa, trona cevherinin kalsinasyonunu takiben elde edilen saf olmayan sodanın saflaştırılmasıdır. Prosesin ana hatları aşağıda verilmiştir. Kırılan trona cevheri döner fırına verilerek 180-200°C sıcaklıkta kalsine edilir ve soda külü ile yan ürün olarak karbondioksit ve su elde edilir.



Kalsine edilen malzeme 82–88°C sıcaklıkta su ile liç edilir. Çözme ünitesinden gelen çözelti klasifikatör ve tiknerden geçirilerek çözünmeyen iri malzemenin (istenmeyen

safsızlıkların) çözültiden ayrılması sağlanır. Tiknere çözelti ile birlikte, 10–100 ppm arasında değişen miktarlarda uygun flokülant ilave edilir. Tiknerlerden gelen çözelti basınçlı filtrelerden geçirilerek ince malzemenin çözültiden ayrışması sağlanır. Çözelti kristalizatörlere gönderilip buharlaştırılarak sodyum karbonat monohidrat kristalleri ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) elde edilir. Kristaller ve çözelti ise santrifüj işlemi ile birbirinden ayrıştırılırlar.

Sodyum karbonat mono hidrat kristalleri 150°C 'de dehidratasyona tabi tutulur. Bu yöntemle üretilen sodyum karbonat kristalleri soğutulup yüklemeden önce çok az bir elemeye ihtiyaç gösterir. Çünkü kristal boyutları buharlaştırıcı kristalizatörde özenle kontrol edilmektedir.

Seskikarbonat prosesi: Bu proseste ise kırılmış trona bir seri çözücü tankından geçirilerek doymuş ana çözelti haline getirilir, berraklaştırılır, filtrelendir, konsantre elde edilir. Seskikarbonat vakum kristalizatörlerinde evaporasyona tabi tutulur ve 40°C 'ye kadar soğutulurak çöktürülür (Ekipmanların korozyondan korunması düşük konsantrasyonlu sülfat iyonlarıyla kontrol edilmektedir). Çökelen seskikarbonat kristalleri seperatörlerle ana çözültiden ayrılır ve ana çözelti tekrar çözelti tanklarına beslenir. Seskikarbonat kristalleri 200°C 'deki döner kalsinasyon fırınlarında ayrıştırılarak sodyum karbonat elde edilir. Susuz soda külü hafif ve orta yoğunlukta üretilir ve ağır soda külü eldesi için hidratlamayı takiben kalsine edilebilir. Kalsinasyondan sonra soğutulur ve nihai ürün (ağır soda külü) elde edilmiş olur.

Alkali Ekstraksiyon Yöntemi

Yeraltına belirli bir oranda çözücü göndererek, trona cevherinin bulunduğu yerde liç edilerek yer üstüne çıkartılması sağlanır. Trona minerali içindeki sodyum bikarbonatın sodyum karbonata dönüştürülmesi, bu proseste kalsinasyon yerine çözücü sisteminin içerdiği sodyum hidroksit ile aşağıdaki reaksiyonla sağlanmaktadır.



Yeraltından çıkartılan çözelti klasifikatör ve tiknerlerden geçirilmesine gerek duyulmadan direkt olarak filtrelerden geçirilerek kristalizatörlere beslemek suretiyle mono hidrat prosesinde olduğu gibi sodyum karbonat elde edilmektedir (Anonim 2006).

Amonyak Soda Prosesi(Solvay Prosesi)

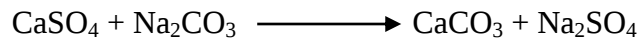
Solvay prosesinde genel manada aşağıdaki adımlar izlenir;

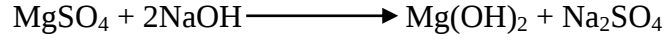
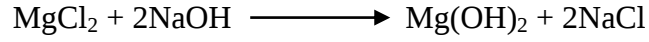
- 1-Tuz çözeltisinin hazırlanması ve temizlenmesi.
- 2-Amonyak ile doyurma.
- 3-Karbonatlaştırma.
- 4-Çöken NaHCO_3 'ın süzülmesi, yıkanması.
- 5- NaHCO_3 'ın kalsinasyonu ile Na_2CO_3 elde edilişi.
- 6-Amonyakın geri kazanımı.

Tuz Çözeltisinin Hazırlanması ve Temizlenmesi

Na_2CO_3 tesisleri, bir kural olarak, adi tuz kaynaklarının yakınında kurulur. Kaya tuzu yataklarından üretilen NaCl , doymuş çözelti haline getirilerek fabrikaya gönderilir. NaCl çözeltisi, tuzlu su kaynaklarından da elde edilir; fakat bu hiçbir zaman doymuş bir tuz çözeltisi değildir, tesislerde ayrıca sodyum klorür katılmakla doyurulur.

Tuzlu Su Hazırlanması: Tuz çözeltisi düşük konsantrasyonlarda bulunan Ca ve Mg tuzlarından temizlenmelidir; yoksa bunlar, amonyak ile doyurma sırasında donatımların yüzeylerinde çökerler ve ayrıca Na_2CO_3 son ürününde çözünmeyen safsızlıklar meydana getirirler. Kalsiyum; sodyum karbonat ile CaCO_3 halinde ve magnezyumda, kireç veya sodyum hidroksit ile $\text{Mg}(\text{OH})_2$ halinde çöktürülür; reaksiyonlar özet olarak aşağıdadır:





Çöktürücü maddelerin ufak bir aşırısını kullanmak suretiyle tam çöktürme sağlanır. Tuz çözeltisi, çöktürme maddeleriyle karıştırılır ve sonra çökeltilerin flokülasyonu için, orta derecede bir karıştırma yapılır ve sonra çökeltinin dibe çökmesi için bekletilir. Berrak ve saflandırılmış tuz çözeltisi, amonyak absorplama basamağına gönderilir.

Amonyak soda tesislerinin birçoğunda ürün Na_2CO_3 'ın %2-3 kadarı, tuz çözeltisinin saflandırılması için harcanır.

Tuz Çözeltisinin NH_3 İle Doyurulması;

Amonyak absorplanması: Saflandırılmış derişik tuz çözeltisinden, karşıit akım prensibiyle, gaz NH_3 geçirilir. Önce, tuz çözeltisinden vakum süzgeçleri içerisinde çekilen ve içinde az miktar amonyak taşıyan hava geçirilir. Havanın içindeki NH_3 , tuz çözeltisi tarafından absorplanarak geri kazanılmış olur. Bu yıkama işlemi, dolgu maddeli bir absorplama ünitesinde yapılır. Tuz çözeltisi daha sonra, ikinci bir dolgu maddeli yıkama kolonundan geçirilir, burada ise, karbonatlaştırma kulelerinden çıkan gazların sürükledikleri amonyak ve karbondioksit absorplanarak geri kazanılır (Böylece, büyük miktarlarda NH_3 devrettirilen proseste, amonyak sürükleyen çeşitli gaz akımlarındaki amonyağın yıkanarak absorplanmasıyla, kayıplar minimuma indirilir).

Yıkama kolonundan çıkan kısmen amonyaklandırılmış tuz çözeltisi daha sonra, ana NH_3 absorplama kolonuna gönderilir. Bu absorplama kolonunun tabanından, NH_3 destileyicisinden gelen gaz NH_3 (ve az CO_2) verilmektedir. Buna daha önce az miktarda taze amonyak katılmıştır. Sonuç olarak bu kolonun tabanından 30-35°C'de, amonyaklı doymuş bir tuz çözeltisi alınır. NH_3 absorplama kolonunda, absorplanma ısını

gidermek için su soğutmalı borulu veya plakalı ısı değıştiricileri kullanılır. Kolonda sıcaklığı 60°C'nin üzerine çıkmasına izin verilmez. Absorplama kolonları kok, seramik, plastik dolgulu kolonlar olabildiğı gibi, kampana raflı kolonlar da olabilirler.

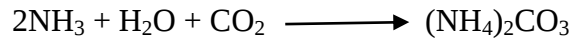
Soğutulmuş amonyaklandırılmış tuz çözeltisinin bileşimi tesislere göre değışirse de, yaklaşık olarak aşağıdaki gibidir.

Çizelge 2.2. Amonyaklandırılmış tuz çözeltisinin bileşimi

Sıcaklık	38°C
NH ₃	90 g/L
CO ₂	40 g/L
NaCl	260 g/L
H ₂ S	0,1 g/L

Karbonlaştırma;

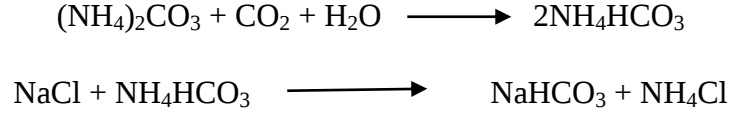
Amonyaklı doymuş tuz çözeltisinin karbonatlaştırılması, genellikle, iki kule kullanmak suretiyle yapılır. İlk kuleye,



Reaksiyonu ile amonyağı, amonyum karbonata dönüştürmek için yeterli miktarda karbondioksit gazı gönderilir. Bu iki kuleye (ön karbonlaştırma kulesi) çoğunlukla daha seyreltik karbondioksit verilir. İlk kule olarak sodyum bikarbonat ile kirlenmiş bir karbonatlaştırma-üretim kulesi kullanılır. Bunun tabanından alınan çözelti daha sonra diğer karbonlaştırma-üretim kulelerinin tepelerine gönderilir. Bu kulelerin tabanlarından yüksek yüzdeli (~%90) CO₂ yaklaşık 3 atm basınç altında verilmektedir.

İlk kirlenmiş kulede oluşturulmuş amonyum karbonat ise, ‘‘karbonatlaştırma-üretim’’ kulelerinde, aşağıdaki eşitliğe göre, amonyum bikarbonata dönüşür ve bu da çözeltideki

tuz ile sodyum bikarbonat verir; sodyum bikarbonat, çalışma şartlarında kristalleşerek ayrılır.



Karbonlaştırma kuleleri ve işlemleri;

Soda kapasitesi 220 ton/gün olan bir karbonatlaştırma kulesi pik döküm gövdeli olup 29m yüksekliğinde ve 2,8-3 m çapındadır. Absorpsiyon verimliliği pek fazla olmadığından oldukça fazla bir yüksekliğe gereksinim vardır. Bu kulelerdeki işlemler, proses için çok önemlidir. Bu bir sıvı-gaz absorplanması olup bunun sonucunda katı sodyum bikarbonat kristallendirilmiş bir durumda elde edilir.

Absorpsiyon üniteleri, aşağıya doğru indikçe gittikçe büyüyen sodyum bikarbonat kristallerinin aşağıya inişine engel olmayacak bir şekilde yapılmışlardır. Dolayısıyla, her ünite, çok büyük tek kampanalı ve yan iç yüzeyleri eğimli bir raf şeklindedir. Absorplama, sıvı ile dolu olan kulede yürütülmekte olduğundan, karbondioksit gazı basınç altında gönderilmelidir. Amonyum bikarbonat oluşumu reaksiyonu tersinir olup reaksiyonun sağ tarafa kayması için yüksekçe bir karbondioksit basıncına gereksinim vardır. Bu basınç nedeni ile karbondioksitin kısmi basıncı ve dolayısıyla çözünürlüğü kulenin alt kısımlarında daha fazladır. Kulede oluşan sodyum bikarbonat kristalleri kule tabanından bir süspansiyon halinde dışarıya alınır.

Kuleler beşer kulelik gruplar halinde kullanılırlar. Kulenin alt kısımlarında, aşağıya inen sıvıyı soğutmak ve dolayısıyla sodyum bikarbonat çöküşünün istenilen şekilde gelişmesini sağlamak için, raflar arasına klasik tipte borulu ısı değiştiricileri yerleştirilmiştir.

Sodyum bikarbonat kristallenmesi kule boyunca oluştuğundan, soğutma boruları üzerinde ve diğer i yüzeylerde yavaş yavaş bir sodyum bikarbonat katısı birikimi olur. Bu nedenle, birkaç karbonatlaştırma üretim kulesi paralel olarak çalıştırılırlar, öyle ki kulelerden katı ile en fazla kirleneni sistemden çıkarılır. Ve aşağıdaki işlemler uygulanır.

- a) Amonyaklandırılmış taze tuz çözeltisi önce, birkaç gün sodyum bikarbonat üretmiş olan (90 saati geçmemesi uygundur) “kirlenmiş kuleden”, kulenin soğutma sistemi çalıştırılmadan, aşağıya akıtılır.
- b) Kulenin altından, kireç fırınından gelen ve %30-40’lık olan karbondioksit + hava karışımı gönderilir.
- c) Kule sıcaklığının yaklaşık 40°C’ye kadar yükselmesi sağlanır ve böylece bu ilk kuledeki (n-karbonlaştırma kulesi) zeltide amonyum karbonat oluşturulur.

Amonyum karbonatlı ılık çözelti, sodyum bikarbonat için iyi bir çözücü olduğu için kuleyi yaklaşık bir gün bu şekilde çalıştırmakla aşağıya inen çözeltide bölmelerde ve özellikle soğutma borularında önceden birikmiş olan sodyum bikarbonat kalıntıları çözündürülüp çözeltiye geçirilir ve kule 24 saat sonunda sisteme tekrar, bir “karbonatlaştırma üretim kulesi” olarak katılabilir. Bu şekilde çalışmakla, eğer 5 tane üretim kulesi varsa, her biri ortalama 4 gün sodyum bikarbonat yapımında çalıştırılıp bir gün de kısmi karbonatlaştırma (n karbonatlaştırma) ve aynı zamanda temizlenme işleminde kullanılabilir. Bu kısmen karbonatlaştırılmış ılık tuz çözeltisi soğutulduktan sonra, diğer dört üretim kulesine yukarıdan yüklenmek üzere gönderilir. Bu retim kulelerinde ise sodyum bikarbonat kristalleri oluşturulur.

Sodyum bikarbonat üretim yapım kulelerinde, kule tabanından basınç altında gönderilen karbondioksit, yüksek yüzdeli (%90-95) olup, sodyum bikarbonatın kalsinasyonundan elde edilen karbondioksittir.

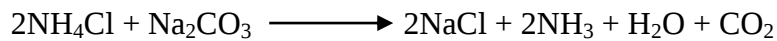
Çöktürülmüş olan sodyum bikarbonat kristallerinin kolayca süzülebilir ve etkili yıkanabilir bir durumda olabilmesi için, kuledeki bütün şartların iyi bir şekilde kontrolü

gerekmektedir. Bu da kuledeki sıcaklık ve konsantrasyonun ayarlanması suretiyle oldukça dikkatli olarak yapılır öyle ki, başlangıçta oluşan çok küçük kristaller gittikçe büyüyebilir. Örneğin kulenin tepesinde sıcaklık genellikle 30-40°C olup, bunun reaksiyon ısısı nedeni ile kulenin ortasına yakın bölgede 60-70°C'ye kadar yükselmesine izin verilir ve sonra soğutma bölümlerini kullanarak yavaş yavaş düşürülür ve sıcaklık kulenin dibinde 25-28°C olacak şekilde çalışılır. Bunun sonucunda kristaller yavaş yavaş büyüyerek kolay süzülebilir ve yıkanabilir bir duruma gelirler. Uygun tane iriliği 100-200 mikrondur. Kulelerde verim %70-75 civarındadır (Kolona yüklenen çözeltide bir miktar sülfürün bulunuşu, dökme demir donatım üzerinde koruyucu bir demir sülfür filminin muhafazasına hizmet eder, bu film, kristal ürünün, demir ile kirlenmesini minimuma indirir).

Sodyum bikarbonatın süzülmesi, yıkanması;

Süspansiyon, bir döner süzgeçte vakum altında süzülür. Döner süzgeçteki vakum, sodyum bikarbonatı süzüp kurutmaya ve keza amonyağı geri kazanmaya yarar (süzgeç pastası içinden çekilen-emilen NH₃'lı hava, sisteme yeni giren tuz çözeltisi tarafından yıkanmak üzere yıkayıcıya gönderilir). Süzgeç pastası süzgeç üzerinde yıkanarak tuz ve amonyum klorür çözeltisi artıkları giderilir.

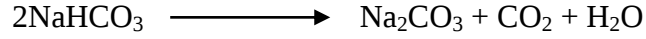
Sodyum bikarbonat pastası, amonyum tuzlarından amonyum karbonat ve özellikle amonyum klorür den iyice arındırılmalıdır, çünkü kalsinasyon sırasında, elde edilen sodyum karbonatın bir kısmı, temizlenmemiş olan amonyum klorür ile sodyum klorür vererek hem verimi azaltır ve hem de sodyum karbonat ürününün kirlenmesine neden olur.



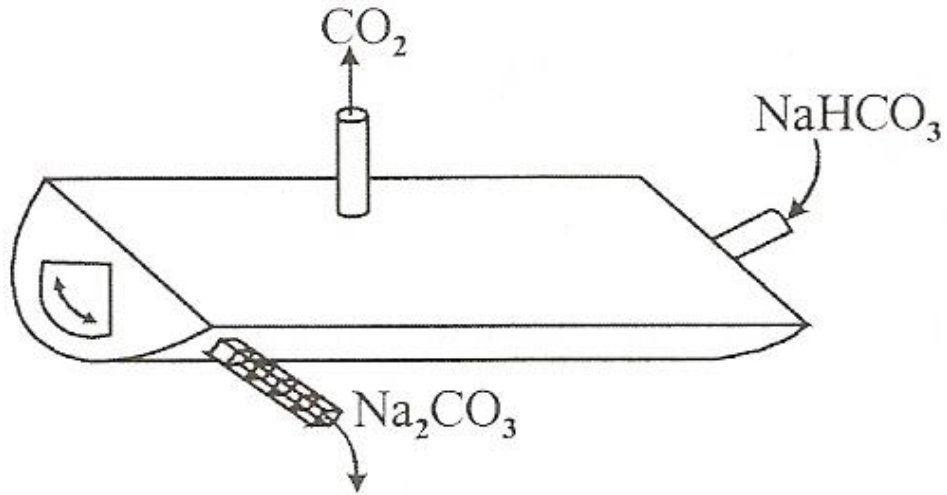
Dolayısıyla; bu temizleme işlemi, süzgeç üzerinde su ile yıkamak suretiyle kontrollü olarak yapılır, yıkama sırasında sodyum bikarbonatın yaklaşık %10 kadarı çözünür.

NaHCO₃'ın kalsinasyonu ile Na₂CO₃ elde edilmesi;

Temizlenmiş ham NaHCO₃, %14-16 nem ile az miktarda NH₄HCO₃ (%3-3,5) içerir.



Reaksiyonuna göre bir döner kavurma silindirinde(kalsinatör) 175-225°C'lerde kavrulur (Kalsinasyon silindirleri su buharıyla veya yakıtla dıştan ısıtılırlar; 4-7 devir/dak hızla dönerler. Çapı 3 m ve uzunluğu 30 m olan bir kalsinasyon silindirinin kapasitesi 630 ton/gün sodadır). Nemli NaHCO₃'ın silindirin iç yüzeylerinde yapışmaması için buna bir miktar kavrulmuş ürün katılarak nem yaklaşık %7'ye düşürülür. Reaksiyonda elde edilen sodyum karbonat, kalsinasyon silindirinden yaklaşık 200-220°C'de çıkar, döner soğutucularda soğutularak depolamaya gönderilir. Oluşan yan ürün olan karbondioksit ise karbonatlaştırma kulesinde kullanılır. Ürün soda, 8-12 mesh elekten elenerek hafif soda olarak torbalanır. İyi bir soda %99,1 Na₂CO₃, %0,5 NaCl, %0,004NaSO₄, %0,004 Fe₂O₃ ve %0,02 suda çözünmeyen madde içerir.



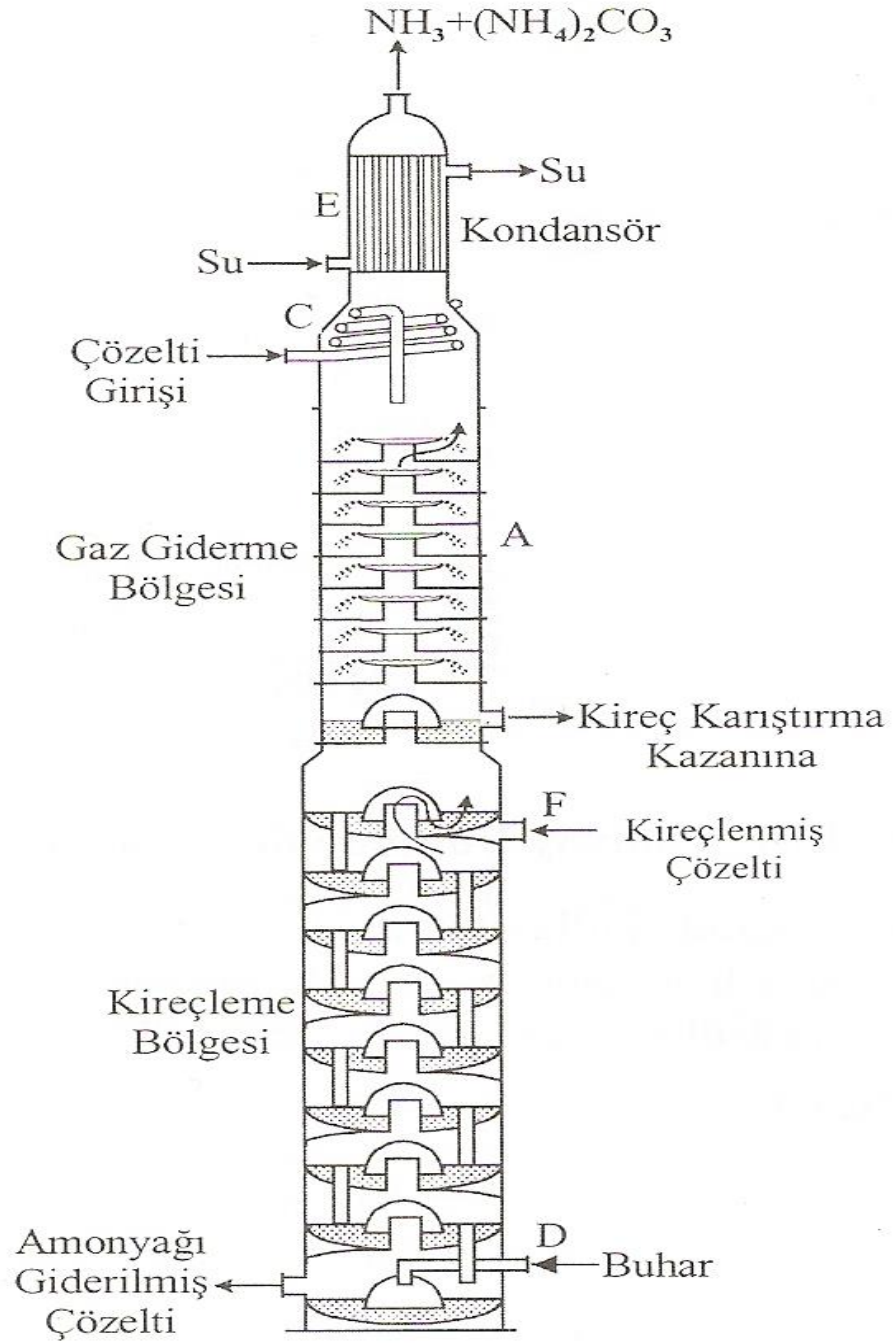
Şekil 2.1. NaHCO₃ kalsinatör sistemi

Amonyak geri kazanılması

Amonyak-soda prosesinin ekonomik başarısı, proseste kullanılan amonyağın hemen hemen tamamının geri kazanılmasına bağlıdır (iyi çalışan bir işletme için amonyak kaybı 2-6 kg/ton sodadır). Amonyağın büyük bir kısmı sodyum bikarbonat süzüntüsünde ve sodyum bikarbonat yıkama suyunda amonyum klorür şeklinde (yaklaşık 3 kısım) ve daha az miktarlarda amonyum hidroksit, karbonat, bikarbonat ve karbamat şeklindedir (yaklaşık 1 kısım). Buna ek olarak, tuz çözeltisinin amonyakla doyurulması basamağında meydana gelen çamurda da amonyak mevcuttur ayrıca proseste çeşitli yerlerdeki amonyaklı diğer çözeltiler de geri kazanılabilir. Amonyak içeren bütün çözeltiler ve tortular, amonyak geri kazanma sistemine gönderilirler. Çözeltiler, bir amonyak destileyicisinde, amonyum karbonat ve bikarbonatın bozundurulmasıyla amonyağın serbest hale geçirilmesi için, ısıtılırlar. Ön-ısıtma işleminden önce, korozyonu minimuma indirmek için sülfür çözeltisi katılabilir. NaHCO_3 süzüntüsü, destileyiciyi terk eden gazlar tarafından indirekt olarak ön-ısıtılır. Isınmış besleme çözeltisi daha sonra destileyicinin dolgu maddeleriyle doldurulmuş veya kampana raflı olan ana bölümüne girer ve burada ısı ile serbest amonyum bileşikleri (amonyum hidroksit, karbonat, bikarbonat, karbamat) bozundurulur ve aşağıya gelen su buharı, serbest amonyağın ve karbondioksitin hemen hemen tümünü yukarıya sürükler. Sıcak çözelti, daha sonra iyi karıştırılan ayrı bir kireçleme tankına gönderilir. Ve burada genellikle kireç sütü(veya susuz kireç) ile reaksiyona sokulur; süzüntüde bulunan bağlı amonyum bileşiği olan amonyum klorür, kireç sütü ile reaksiyona girerek serbest amonyak ve kalsiyum klorür verir(Tuz çözeltisinin amonyakla doyurulması basamağında oluşan çamur da kireçleme tankına gönderilerek reaksiyona sokulur).

Kireçleme tankından çıkan ve kalsiyum klorür, sodyum klorür, amonyum hidroksit ve bir miktar kalsiyum hidroksit fazlası içeren sıcak çözelti(reaksiyona girmiş süzüntü), destileyicinin en alttaki bölümünün üst kısmından aşağıya gönderilir. Destileyicinin tabanından düşük basınçlı su buharı verilmektedir. Su buharı, bu çözeltiden amonyağın hemen tamamını, %0,001'lik bir artık kalabilecek şekilde, sürükleyip yukarıya çıkarır.

Yükselen buharlar, daha önce de belirtildiği gibi, dolgu maddeli bölüm içinden yukarıya çıkarak aşağıya akan çözeltiden karbondioksiti de sıyırıp alırlar. Destilenme bölümü, kampanalı tipte raflar içerir. Destileyici tabanından dışarı alınan ‘‘Destileyici kalıntısı’’ kalsiyum klorür, reaksiyona girmemiş sodyum klorür ve kireç fazlasını içerir ve yoğunlaşan su buharı ve kireci reaksiyona sokmak için kullanılan su ile seyrelmiş bir durumdadır. Destileyici kalıntısı ayrıca, kireçte bulunan inert katı maddeleri de içerir. Kalsiyum klorür, bazı tesislerde, bu çözeltinin bir kısmından geri kazanılır; fakat sınırlı olan kalsiyum klorür gereksinimi dolayısıyla bu çözeltinin çok büyük bir kısmı atılır.



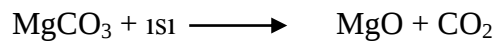
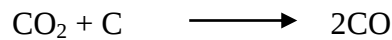
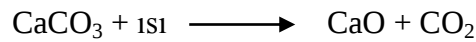
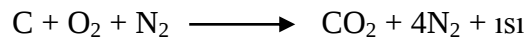
Şekil 2.2. Kireçleme ve destilasyon kolonu

Kireç ve karbondioksit üretimi;

Amonyum klorür çözeltisinden amonyağı geri kazanmada kullanılan CaO, iyi kalitedeki kireçtaşının, dikey shaft fırınlarında dökümhane koku veya antrasit kömürü ile yakılması suretiyle elde edilir (kireçtaşını bozunduran ısı, kok veya kömürün hava ile yakılması suretiyle sağlanır). Soda endüstrisinde kullanılan kireç fırınları yüksek kapasiteli (250-300 ton CaO/gün) seçilirler. Yanma bölgesinde sıcaklık 1350°C'ye kadar yükselebilir. 900°C'nin altında, bozunma çok azdır. Kızgın ürün kireç (CaO), fırın boyunca aşağıya iner ve giren hava vasıtasıyla soğutularak fırın tabanından dışarı alınır. Fırına verilen hava da ön ısıtılmış olur. Benzer şekilde, yakıtta maksimum ekonomi sağlamak için, fırın çıkış gazı, giren kireçtaşı (CaCO₃) ve yakıtı ön ısıtır ve kendisi de soğutulmuş olur. Prosesin tüm yakıt verimliliği (yani kok 'un faydalı kimyasal enerjiye dönüşümü) ortalama %95 olup bu, bir yüksek sıcaklık prosesi için son derece iyi bir değerdir. Maksimum verimde aktif kireç ve fırın gazında da maksimum konsantrasyonda karbondioksit üretmek için genellikle bu tipte bir donatım kullanılır.

Gazın bileşiminde karbondioksit oranı %40'ın üzerindedir ve gaz, az miktarlarda da CO₂ ve O₂ içerir

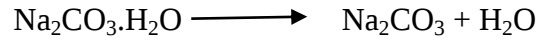
Fırındaki başlıca reaksiyonlar:



Kuru kireç ve sıcak su, döner silindirik bir kireç söndürücüsüne yüklenir ve kireç sütü yapılır (CaO+H₂O↑Ca(OH)₂). Kireç sütü, amonyak geri kazanılması için amonyum klorür ile reaksiyon vermek üzere Destilenme sistemindeki kireçleme tankına

pompalanır. Yukarıda anlatılan şekilde elde edilen sodyum karbonat ürününe hacim ağırlığının düşük olmasından ötürü hafif soda denir. Hafif soda, ağır soda 'ya dönüştürülebilir.

Ağır soda: ham sodyum bikarbonatın kalsinasyonu ile üretilen hafif soda, birçok kullanılışlar için uygundur. Bununla beraber, cam endüstrisi, tane büyüklüğünün kumunkine yakınlığı ve homojen bir karışım sağlaması yönünden, ağır soda kullanır. Ağır soda, çelik endüstrisinde dökümcülük ve emaye alanlarında, sodyum silikatların yapımında da kullanılır, ayrıca sabun katkı maddelerinde sınırlı olarakta uygulanmaktadır. Ağır soda yapımı için, normal hafif soda önce su ile daha büyük sodyum karbonat monohidrat kristalleri vermek üzere, reaksiyona sokulur, bu monohidrat kristalleri, devamlı çalışan kurutucularda veya kavurucularda ısıtılmak (175-190°C) suretiyle susuzlandırılır, elenir ve satışa gönderilir:



Toplam soda kullanımının büyük bir kısmı, ağır soda şeklindedir.

Çamaşır sodası $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

Çamaşır sodası, sodyum karbonatı sıcak suda çözmek, çözeltiyi soğutmak ve $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerini ayırmak suretiyle elde edilir. Bu kristaller daha sonra öğütülür. Evlerde yüzlerce yıldan beri kullanılmakta olan bu ürün, yerini günümüzde daha uygun temizleme maddelerine bırakmaktadır.

2.2. Türkiye'de Soda Üretimi ve Tesisleri

Türkiye’de bir soda tesisinin kurulması yolundaki ilk pratik girişim 1954 yılında kurulmuş ola ‘Fasan’ adlı şirket tarafından Van Gölü’nden soda üretimi konusunda yapılmış, yıllık 3000 ton üretime karşın verimli bir çalışma gerçekleştirilememiştir.

Türkiye’de soda üretimi ile ilgili ilk etüd ve çalışmalara 1952-53 yıllarında Sümerbank ve Türkiye İş Bankası A.Ş. tarafından ayrı ayrı başlanmış ve 1954 yılında Türkiye’nin soda ve sud kostik toplam ihtiyacının 35 000 tona ulaşacağı sonucuna varılmıştır. Bunu takiben 35 000 ton kapasiteli bir soda fabrikasının kurulması yolunda çalışmalara girilmiştir. Ancak, bu devrede cam sanayiinde birbiri arkasına görülen yeni gelişmeler soda ihtiyacının yeniden gözden geçirilmesini gerektirmiştir. 1965 yılında soda gereksiniminin 112 000 tona varacağı hesaplanmıştır. Düşük kapasiteli tesislerin rantabl olmayacağı sonucundan hareketle, soda projesine ait son çalışmalarda, Devlet Planlama Teşkilatı ile yakın bir temas ve çalışma içine girilerek cam sanayiindeki büyük gelişmeler ve bir miktar da ihracat yapılması göz önüne alınarak tesisi kapasitesi 150 000 ton/yıl baz soda olarak tespit edilmiştir; ancak alt yapıların 300 000 ton/yıl olması da öngörülmüştür.

Bugün Mersin’de bulunan soda tesisleri 1975 Mayıs ayında deneme üretimiyle devreye girmiştir. Fabrikanın kuruluş yeri olarak, yöntemin önemli bir ilkel maddesi olan tuz kaynaklarına yakın bir yere, İzmir-Çamaltı veya Mersin’e kurulması düşünülmüştür. Adana’nın Yenice bölgesinde 500 milyon ton rezervli yeraltı tuz yataklarının saptanması nedeniyle tuz maliyetinin, Tekel’den daha düşük olacağı hesaplanarak tesislerin İzmir yerine Mersin’de ve sahilde kurulması kararlaştırılmıştır.

Dünyanın en modern fabrikalarından biri olan tesisler tam bir otomasyona sahip ve yakın doğunun tek soda fabrikası durumunda bulunmaktadır.

Kuruluştaki kapasite 165 000 ton/yıl baz sodadır. 1985 yılı kapasitesi 310 000 ton/yıl’dır. Tesislerde kuruluş aşamasında,

- a) 90 000 ton/yıl Ağır soda (Cam Sanayii için)
- b) 57 000 ton/yıl Hafif soda (Deterjan, tekstil, kâğıt, alüminyum, vb. kimya sanayii ve su temizlemesi)
- c) 18 000 ton/yıl Rafine sodyum bikarbonat (Yemeklik ve farmasötik amaçlar, boraks üretimi, meşrubat ve kabartma tozu olarak)

üretimleri yapılmıştır.

Tesislerde yılda 290 000 ton tuz, 230 000 ton kireçtaşı, 1 500 ton amonyak, 22 000 ton kok kömürü, 55 000 ton fuel oil kullanılmaktadır. Fabrika ayrıca gerekli elektriği yöntemin çok miktarda buhara ihtiyaç göstermesi nedeniyle bütün soda fabrikalarında olduğu gibi kendi tesislerinde üretmektedir. Emniyet düşüncesiyle ayrıca Çukurova Elektrik AŞ. ile bağlantısı vardır.

Çizelge 2.3. Tesislerde üretilen ürünlerin özellikleri şöyledir.

	Susuz Ağır Soda	Susuz Hafif Soda
Na_2CO_3	99,1 en az	99,1 en az
NaCl	0,5 en çok	0,5 en çok
Fe_2O_3	0,004 en çok	0,004 en çok
Na_2SO_4	0,04 en çok	0,04 en çok
Suda Çözünmeyen Madde	0,02 en çok	0,02 en çok
Yoğunluk	0,99-1,1 g/cm ³	0,52-0,60 g/cm ³

Yurt içi soda ve sodyum bikarbonat istemi, üretimi, dış alımı ve dış satımı için 1976 yılına ait değerler şekilde verilmiştir. 1985 yılı dış satımı 110 000 ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'nin bugün ağır soda, hafif soda ve rafine sodyum bikarbonat olarak yıllık 500 000 ton olan üretiminin 411 000 tonu iç piyasada tüketilmektedir.

Çizelge 2.4.Soda ve sodyum bikarbonat değerleri

Ürünler	İstem	Üretim	Dış Alım	Dış Satım
Na ₂ CO ₃	88 395	76 680	11 715	-
NaHCO ₃	12 934	4 794	10 227	2 087

Cam Sanayinin yıllara göre soda dış alımı Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5.Cam sanayii dış alımı

Yıllar	Miktar (ton)
1967	27 328
1968	9 930
1969	19 400
1970	33 175
1971	31 592
1972	39 640
1973	36 569
1974	38 414
1975	14 440

1975 yılında Mersin Soda Tesislerinin devreye girmesiyle soda dış alımında ani bir düşme gözlenmektedir.

2.2.1. Mersin soda fabrikası atık sıvısından saf tuz ve kalsiyum klorür elde edilmesi

Soda üretiminde amonyağın yeniden kazanılması sonucu meydana gelen atık sıvı çoğunlukla kalsiyum klorür ve sodyum klorür içerir. Atık sıvının bileşimi yöntemde kullanılan tuz ve kireçtaşının bileşimine, ton başına damıtılan sıvı hacmine, kulelerdeki bozunma yüzdesine ve kullanılan kireç sütünün derişimine göre değişir. Normal olarak bir ton soda üretimine karşı 10-12 m³ atık sıvı oluşur. Atık sıvının bileşimi ve derişimi yöntemin verimliliğini gösteren bir gösterge gibidir. Örneğin;

- Atık sıvısının yoğunluğu ve derişimi düşük ise, bu ton başına damıtılan sıvı hacminin gereğinden fazla olduğunu, dolayısıyla buhar tüketiminin ve amonyak kaybının yüksek olduğunu gösterir
- CaCl_2 / NaCl oranı düşük ise, bu karbonatlaştırma kulelerindeki derişimin düşük olduğunu ve gereğinden çok tuz kullanıldığını gösterir.

Mersin soda fabrikasında yaklaşık 1,5 milyon ton/yıl atık sıvı elde edilmekte olup, kimyasal analizi çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.6.Mersin soda fabrikasının atık sıvısının kimyasal analizi (g/L)

Maddeler	A	B	C
CaCl	110,4	101,8	85-90
NaCl	49,4	65,7	45-50
CaCO ₃	6,6	14,6	6-15
Ca(OH) ₂	10,5	14,3	3-5
CaSO ₄	2,8	3,1	3-5
Mg(OH) ₂	-	-	3-10
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	-	-	1-3
SiO ₂	-	-	1-4
NH ₄ OH	0,3	-	0,01-0,02
Diğerleri	3,7	-	-

(A) Mersin Soda Fabrikası Analiz Sonuçları

(B) TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü Analiz Sonuçları

(C) Kaynaklarda verilen analiz sonuçları

Çizelgede görüldüğü gibi, analiz sonuçları kaynaklarda belirtilen sınırlar içindedir. Atık sıvıda yaklaşık 100 g/L CaCl_2 ve 50 g/L NaCl çözelti halindedir. Ayrıca, az miktarda Ca(OH)_2 , SiO_2 , CaCO_3 , Mg(OH)_2 , CaSO_4 gibi suda çözünürlüğü düşük katı maddeler vardır. Bu katı maddeler dinlendirme havuzlarında çöktürüldükten sonra kalan sıvı

denize dökülmektedir. Havuz kısa zamanda dolduğundan, katı maddelerin atılması soda üretiminin başlıca sorunlarından biridir.

Atık sıvıda fazla miktarda tuz vardır. Gerçekten yöntem gereği kullanılan tuzun %25 ten fazlası atık olarak atılmaktadır. Çünkü üretimde tuzun kullanılma katsayısı %75 olup, bu oran yıkamalarla %70'e düşmektedir. Dolayısıyla Solvay Yönteminin ekonomik olabilmesi için, ön koşul bol ve ucuz tuz teminidir. Bu da fabrikanın tuz madenleri yakınına kurulması ile çözümlenmektedir.

Tuz ve kalsiyum klorürün sudaki çözünürlükleri farklı olduğundan, atık sıvıdan bunları ayrı ürünler halinde kazanmak mümkündür. Kalsiyum klorür suda tuza nazaran çok daha fazla çözünmektedir. 100 gr suda ve 20°C de 74,5 gr CaCl_2 , 35,7 gr NaCl çözünürken, 100°C'de 159 gr CaCl_2 ve 39,8 gr NaCl çözünmektedir. Doymuş kalsiyum klorür çözeltisinde ise, pek az tuz çözünebilmektedir. Bu nedenle buharlaştırma yoluyla tuzu öncelikle kristallendirerek sıvıdan tamamen ayırmak mümkündür.

Soda endüstrisinde çok miktarda atık sıvı elde edilmesine karşın, bunun pek az kısmı değerlendirilebilmektedir. Kalsiyum klorürün kullanılma alanı çok geniş değildir; tuz ve kalsiyum klorür nispeten ucuz maddelerdir ve bunları atık sıvıdan elde edebilmek için fazla miktarda yakıtı ihtiyaç vardır. Dolayısıyla yöntem her zaman ekonomik olmayabilir. Bununla beraber, bir miktar kalsiyum klorür ve tuz yan ürün olarak elde edilmektedir. Atık sıvı içeresinden karbon dioksit gazı geçirmek suretiyle çözeltideki kalsiyum hidroksit karbonata dönüştürülür ve diğer katı maddelerle birlikte çöktürülür. Katı maddelerden arıtılmış sıvı CaCl_2 , NaCl ve pek az çözünmüş CaSO_4 içerir. Bu sıvı çift tesirli buharlaştırıcılarda buharlaştırılarak derişimi artırılır. Tuzla beraber az miktarda CaSO_4 kristalleri oluşarak çözeltiden ayrılır. Tuz kristalleri santrifüjlerden geçirilerek süzülür. Bu sırada üzerinde su püskürtülerek yıkanır. Yıkanmış saf tuz 100-200 kg'lık torba veya varillere doldurulur. İstenirse santrifüj veya disk filtrelerden sonra yaş tuz sıcak hava ile döner kurutucularda kurutulur. Buharlaştırıcıya 1,11 g/cm³ yoğunlukta giren sıvı 1,22 g/cm³ yoğunluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra ikinci kademeye alınır ve burada yoğunluğu 1,42 g/cm³ e erişinceye kadar buharlaştırılır. Bu

yoğunlukta tuzun hemen tamamı kristallenerek sıvıdan ayrılır. Bundan sonra gerekirse sıvıya kalsiyum hipoklorür ilave edilerek demir oksitlenir ve demir hidroksit halinde çöktürülerek sıvıdan ayrılması sağlanır. Kalsiyum klorür çözeltisinin aşırı soğumasına fırsat verilmemelidir aksi halde $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallenir. Elde edilen çözelti %42-45 CaCl_2 içerir ve piyasada tankerlele taşınan sıvı kalsiyum klorür olarak satılır. Sıvı kalsiyum klorür soğutma sistemlerinde soğutucu olarak, karayollarında buz tutmaya ve toza karşı kullanılır. Beton harcına katıldığında betonun daha çabuk donmasını sağlar.

Katı kalsiyum klorür elde etmek istendiğinde, %45 lik çözelti dökme demirden üstü açık kanallarda 165°C 'ye kadar kaynatılır. Erimiş madde soğuyunca katılaşıp %75 CaCl_2 içeren $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ elde edilir. Diğer bir yöntemine göre, çözelti tek kademeli buharlaştırıcılarda ve basınç altında buharlaştırılır. Kullanılan yüksek basınçlı buhardır ve kazanda kaynatmaya nazaran ısı tüketimi daha azdır. Erimiş haldeki kalsiyum klorür 350 kg'lık çelik bidonlara doldurulup ağzı kapatılır. Pul şeklindeki kalsiyum klorür elde etmek istendiğinde %75'lik kalsiyum klorür erimiş halde iken, su soğutmalı döner tamburlardan geçirilir.

Susuz kalsiyum klorür elde etmek için %75'lik kalsiyum klorür reverber veya karıştırmalı fırınlarda ısıtılır. Erimiş kalsiyum klorür sık sık karıştırılarak suyu tamamen buharlaştırılır. Bu arada az miktarda kalsiyum klorür bozunarak kalsiyum oksit ve klorlu hidrojen oluşur. Çıkan klorlu hidrojen buharları erimiş kalsiyum klorürü gözenekli hale sokar. Böylece elde edile %95'lik kalsiyum klorür soğutulduktan sonra 150-200 kg'lık çelik bidon veya kâğıt kaplı tahta varillere doldurulur, ağzı kapatılır ve piyasaya sevk edilir. Erime noktası yüksek, 775°C olduğundan kazanda kaynatmak suretiyle susuz kalsiyum klorür elde etmek güçtür.

Granüle kalsiyum klorürü döner fırında $400-475^\circ\text{C}$ 'de giren ve 100°C 'de çıkan fırın gazları ile kurutmak suretiyle toz kalsiyum klorür elde etmek mümkündür. İri parçalar fırında ufalanır ve inceleri gazlarla sürüklenerek toz tutucularda tutulur. Böylece %73 kalsiyum klorür içeren susuz bir ürün elde edilir. Pul veya granüle kalsiyum klorür buz

yapımında soğutucu olarak kullanılır, tozlu ve buzlu yollara serpilir, antifriz olarak kullanılır. Susuz kalsiyum klorür ayrıca organik gaz ve sıvıları da kurutmakta kullanılır.

2.2.2. Atık Sıvının Türkiye’de Değerlendirilmesi

Mersin soda fabrikasından yılda 1,5 milyon ton atık sıvı atılmaktadır ki bu, yaklaşık 75.000 ton/yıl NaCl ve 150.000 ton/yıl CaCl_2 içermektedir. Türkiye’de CaCl_2 tüketimi 1000 ton/yıl civarındadır ve dış alım yoluyla karşılanmaktadır. Japonya’da son yıllarda geliştirilen bir yönteme göre, pirit küllerinin demir ve cevheri olarak değerlendirilmesinde geniş çapta kalsiyum klorür kullanılmaktadır. Benzer yöntemin Türkiye’de uygulanabilmesi için araştırmalar TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsünde sürdürülmektedir. Pirit küllerini işlemek üzere böyle bir tesis kurulduğu zaman 20-40 bin ton/yıl kalsiyum klorüre gereksinim olacaktır. Ancak yöntemin ekonomik olabilmesi için kalsiyum klorürün çok ucuza elde edilmesi gerekmektedir. Tuz üretiminde ise, son yıllarda bazı dar boğazlar görülmüş ve piyasada zaman zaman tuz bulunamamıştır. Türkiye’de kalsiyum klorür tüketimi fazla olmadığından mersin soda atık sıvısından öncelikle tuzun kazanılması düşünülebilir. Ancak suyun buharlaştırılması için, fazla miktarda yakıt gereksinim vardır.

Mersin Soda atık sıvısı üzerinde yapılan denemelerde, önce atık sıvı dinlendirilerek katı maddeler süzölmüş ve geriye kalan örnek 100°C ’de kaynatılarak buharlaştırılmış ve oluşan tuz kristalleri süzölerek %90’ın üzerinde buharlaşma yapıldığında tuzla beraber kalan sıvı $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde kristalleşmiştir. Tuz kristalleri ise; yıkanmamış olduğundan bir miktar kalsiyum klorür içerdiğinden, doymuş tuz çözeltisi ile yıkandığı zaman rafine tuzla aynı kalitede saf tuz elde etmek mümkündür.

Atık sıvının buharlaştırılması güneş enerjisi ile yapıldığında %3 CaCl_2 lü bir tuz elde edilmiştir. İyi bir yıkama yapılırsa daha fazla saf tuz elde etmek mümkün olacaktır. Ele geçen kalsiyum klorür çözeltisi ise, 660 g/L CaCl_2 ve 5 g/L NaCl içermektedir. Bu işlemlerde tuz ve kalsiyum klorür kayıpları olmaktadır. Ancak atıklar tekrar devreye verildiğinde tuz ve kalsiyum klorür geri kazanma verimi kolayca %90’ın üzerine

çıkabilir. Böylece mersin civarında tuzla yapımına uygun bir alan bulunduğundan güneş enerjisinden yararlanarak daha ucuza tuz elde edilebilir. Böyle bir tesiste yan ürün olarak bir miktar da kalsiyum klorür üretilir.

2.3. Membran

2.3.1. Tarihçesi

Genellikle iki faz arasında seçici geçirgen olarak tanımlanan (Merbel *et al.* 1993) membran; bir yarı geçirgen veya fazlar arasında bir ara yüzey olarak düşünülür (Mulder 1996).

Günümüzde su ve atıksu arıtımında alternatif bir teknoloji olarak tercih edilen membran sistemler, osmoz olayının ilk olarak 1748 yılında Fransız fizikçi Jean Antoine Nollet tarafından ortaya konması ile gelişim sürecine girmiştir. Nollet bir şarap fıçısının ağız kısmına hayvan derisi gererek, fıçıyı suya batırarak ve yapmış olduğu çalışmada suyun fıçı içine geçerken şarabın suya geçmediğini görerek osmoz olayını keşfetmiştir (Özkan 2007). İlk sentetik membran, Fick tarafından 1855 yılında nitro selülozdan yapılmıştır. 1861 yılında, Graham sentetik membranlar ile ilk elektrodializ deneylerini gerçekleştirmiştir. Sonraki 30 yıl boyunca Traube osmotik basınç ve osmoz arasındaki ilişkiyi açıklamak üzere yapay membranlar hazırlamıştır. 1906 yılında Bechold ilk olarak “ultrafiltrasyon” terimini kullanmıştır. Mikro gözenekli filtreler Zigmondy tarafından 1910 yılında geliştirilmiştir.

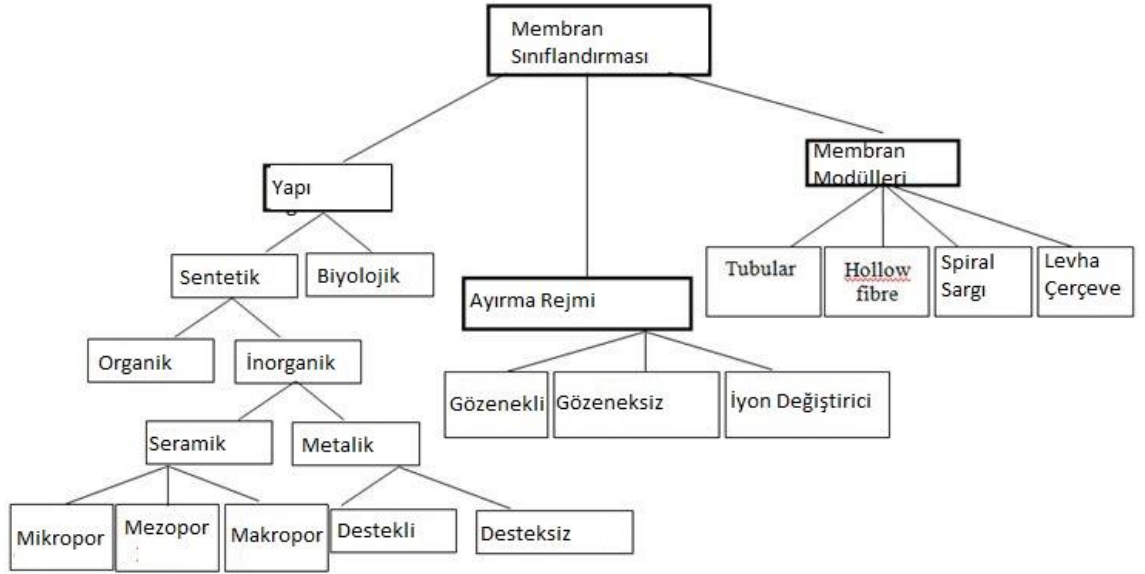
İlk ticari gelişim 1927 yılında Almanya’da Sartorius firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Ters osmoz (RO) çalışmaları ilk olarak 1920’lerde gözlenmiştir. 1945’lere kadar mikro gözenekli membranlar, öncelikli olarak mikroorganizma ve partikül gideriminde kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı sonrasında, Juda and McRae iyon seçici membranları kullanarak elektrodialize (ED) öncülük etmişlerdir. Daha sonra ED sistemler ticari olarak tuzlu su desalinasyonunda kullanılmıştır. 1950’li yıllarda polimerik ve çok ince selüloz asetat malzemeden yapılan membranlar keşfedilmiştir.

1960'lı yıllarda ise, ilk olarak tübüler RO membranları daha sonrasında tübüler membranlardan daha etkili spiral sargılı membran modülü geliştirilmiştir. Bu süreçte aynı zamanda bilim adamları yeni membran materyali ve modülleri dizayn etmişlerdir. 1970'li yıllarda ise hollow fiber ve ince film kompozit membran modülleri geliştirilmiştir (Singh 2006). Ayrıca, 1980' li yıllarda organik membranların yanı sıra inorganik membran kullanımı ile nanofiltrasyon membranları da üretilmeye başlanmıştır (Koyuncu 2001). 1980'lerden itibaren ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ proseslerinin tümü dünya çapında yaygın olarak büyük tesislerde uygulanmaya başlamıştır (Mulder 1996).

2.3.2. Membran Türleri

Oldukça fazla olan membran türleri, farklı bakış açılarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma biyolojik veya sentetik olarak kaynağına, yapısına, uygulama alanına veya ayırma mekanizmasına göre yapılabilir. Ancak, bu sınıflandırmalar birbiriyle ilişkilidir ve genel olarak, membran yapısı ve ayırma mekanizması göz önünde bulundurulur (Merbel *et al.* 1993).

Membran türleri açısından ilk sınıflandırma, membranın doğasına bağlı olarak örneğin biyolojik ve sentetik membranlar şeklindedir. Bu iki tip membran, yapıda ve işlevde tamamen farklıdır. Biyolojik membranlar canlı ve cansız membranlar olarak iki alt gruba bölünürler. Gerçek bir ayırımda, cansız biyolojik membranlar özellikle ilaç ve biyoilaç alanında artan bir öneme sahiptir. Sentetik membranlar da organik (polimerik veya sıvı) ve inorganik (seramik, metal) membranlar olarak alt gruplara ayrılırlar. Diğer bir sınıflandırma morfoloji veya yapıya göre olur. Bu sınıflandırma daha gerçekçidir, çünkü membran yapısını ayırma mekanizmasını ve uygulamalarını da kapsar (Mulder 1996).



Şekil 2.4. Genel olarak membran sınıflandırması.

Günümüzde en fazla kullanılan sentetik membranlar çok farklı kimyasal yapılara sahip olmaları ve farklı özellik göstermelerine karşın genel olarak

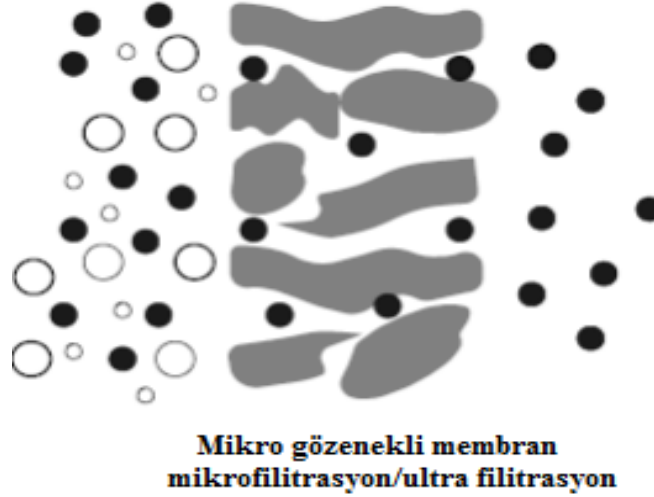
- izotropik,
- anizotropik ve
- seramik, metal ve sıvı membranları olmak üzere üç grup altında sınıflandırılabilir (Baker 2001).

2.3.2.a. İzotropik membranlar

Bu bölümde, izotropik membranlar; mikro gözenekli membranlar, gözeneksiz yoğun membranlar ve elektriksel yüklü membranlar olmak üzere üç grupta incelenmiştir.

Mikro gözenekli membranlar: Bir mikro gözenekli membran, yapı ve fonksiyon bakımından klasik bir filtreye çok benzer (Şekil 2.5). Bu tip membranlar gözenek çapı 5 nm ve 50 µm aralığında değişen katı bir matristen oluşur. Bir karışımdan farklı bileşenlerinin ayrılması membranın gözenek çapı ve ayrılacak bileşenin boyutunun

temel değişken olduğu boyut-ayırma mekanizmasına göre gerçekleşir (Pinto *et al.* 1999).

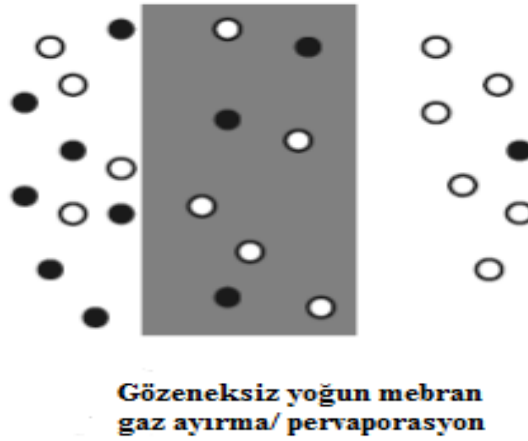


Şekil 2.5. Mikro gözenekli bir membranın şematik gösterimi (Baker 2001)

Gözenekli membranlar seçici değildir ve bu yüzden uygun boyuttaki herhangi bir bileşenin gözenekler içerisinden basit yayınma yoluyla taşınımına uygundur. Bununla beraber, çözünen maddenin moleküllerinin membran malzemesinde çözünmesi sıklıkla görülür (Merbel *et al.* 1993). Genel olarak, boyutları farklı moleküllerin etkin ayırımı, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonda olduğu gibi sadece mikro gözenekli membranlar tarafından gerçekleştirilir (Baker 2001).

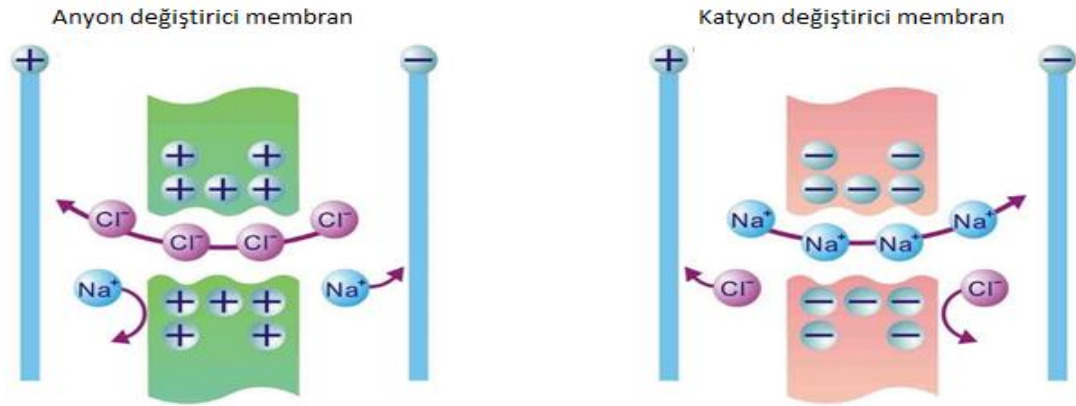
Gözeneksiz yoğun membranlar: Gözeneksiz yoğun membranlar, yoğun bir film tabakası içerirler (Şekil 2.6). Yoğun bir film tabakası içeren bu membranlarda taşınım; basınç, derişim veya elektriksel yürütücü gücün etkisi altındaki yayınma tarafından yürütülür. Bir karışımın çeşitli bileşenlerinin ayırımı membranın taşınım hızı ile ilişkilidir (Baker 2001). Bu membranlar boyunca taşınım yalnızca yayınma tarafından değil ve fakat aynı zamanda önemli derecede membranda mevcut kimyasal türlerin çözünürlüğü tarafından da yürütülür. Geçirgenliği belirleyen parametreler; membranın kalınlığına, tipine ve kimyasal özelliğine bağlıdır (Pinto *et al.* 1999). Bir sıvı ya da polimer filminden oluşan gözeneksiz yoğun membrandan bir molekülün geçebilmesi için

molekölün membranda çözünmesi gereklidir. Bu yüzden sıvı yığın faz ve membran arasında bir bileşiğin dağılım katsayısı taşınım süreci üzerinde önemli bir etkiye sahip değişkendir (Merbel *et al.* 1993). Gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz yöntemlerinde çoğunlukla, işlemi gerçekleştirmek için gözeneksiz yoğun membranlar kullanılır (Baker 2001).



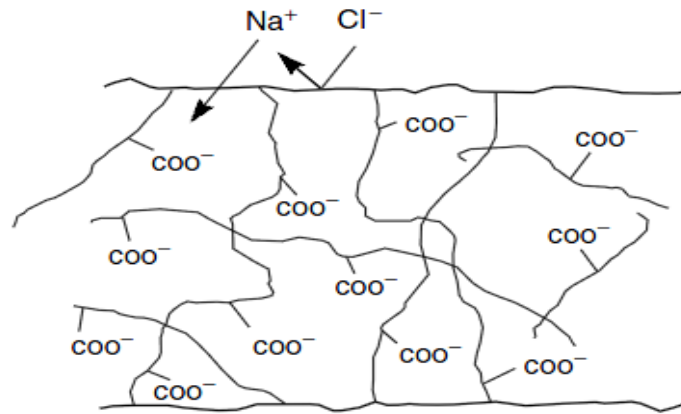
Şekil 2.6. Gözeneksiz yoğun bir membranın şematik gösterimi (Baker2001)

Elektriksel yüklü membranlar (İyon Değiştirici Membranlar): Elektriksel yüklü membranlar; yoğun veya mikro gözenekli olabilir, fakat genel olarak gözenek çeperleri sabit pozitif veya negatif yüklü iyonları taşıyan çok iyi mikro gözenekli membranlardır. Bir membran pozitif yüklü iyonlar taşıyorsa o anyon değiştirici, negatif yüklü iyonlar içeriyorsa katyon değiştirici membran olarak adlandırılır (Baker 2001). Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_4^{2-}$, $-\text{PO}_4\text{H}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $-\text{NH}_3^+$, NRH_2^+ , $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}^{2+}$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir (Xu 2005).



Şekil 2.7. İyon değiştirici membranların şematik gösterimi (anonim)

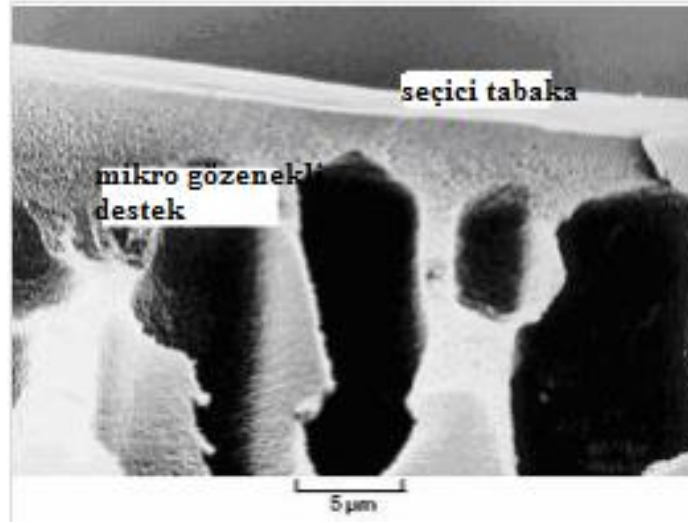
Ayrırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir Anyon değiştirici membranlarda, fosfonyum ve sülfonyum grupları da kullanılmalarına rağmen genellikle kuaterner amonyum iyonları kullanılır. Kasyon değiştirici membranlarda fosforik, karboksilik ve arsenik grupları kullanılmasına rağmen en çok kullanılan gruplar sülfoniktir (Pinto *et al.*1999). Bu membranların seçiciliği sabit yük ile aynı işaretli iyonları itmesinden ve sabit yüke göre zıt yüklü iyonları geçirmesinden kaynaklanır (Şekil 2.7). Taşınım mekanizması, membranın yapıldığı madde ile etkileşimi içerdiğinden, bu durum çözünme-yayınma mekanizması olarak bilinmektedir (Pinto *et al.* 1999). Şekil’de karboksilik asit gruplu bir kationik membranın, sodyum gibi katyonları geçirirken, klorür gibi anyonları geçirmediği gösterilmiştir (Baker 2001).



Şekil 2.8. Elektriksel yüklü bir membranın şematik gösterimi

2.3.2.b. Asimetrik membranlar (Anizotropik)

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. Entegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. Entegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır. Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak üretilebilir. Şekil 2.9’da kesit görünümü verilen kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve sızıntı hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: kuru, yaş, ısı ve polimer katkılı yöntemler. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelerden çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makro gözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısı katkısı) sağlanır. Bu membranlar, yüksek seçicilikte bir yoğun membran ile yüksek geçirgenlik hızına sahip çok ince bir membranın bileşimidir (Mulder 1997).



Şekil 2.9. Kompozit bir membranın kesit görünümü (Salt ve Dinçer 2006)

2.3.2.c. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir. Seramik membranlar; mikro gözenekli membranların özel bir sınıflandırılmış halidir, çözücü direnci ve ısı kararlılık gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılırlar. Yoğun metal membranlar; özellikle paladyum membranlar, gaz karışımlarından hidrojenin ayrılmasında düşünülmekte ve sıvı filmlerle desteklenmiş membranlar ise taşıyıcı için uygun olan süreçler için geliştirilmektedir (Baker 2001).

İnorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikro gözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikro gözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler.

Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir.

Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir; emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır. Sıvı membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı taşınım için geliştirilmişlerdir. Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikro gözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikro gözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar.

2.3.3. Membran modülleri

Membranların modül olarak adlandırılan cihazlara yerleştirilmesi gereklidir. Membran modülleri; kapiler, içi boş lif, levha-çerçeve, spiral sargı ve borusal olarak hazırlanabilirler. Spiral sargı ve içi boş lif modüller en çok kullanılanlarıdır. Levha-çerçeve modüller filtre press prensibinden esinlenerek oluşturulmuştur. Spiral sargı membranlar birim hacim başına yüksek bir membran alanı verir. Borulu ısı değiştiricilere benzer şekilde imal edilen içi boş lif modüllerde en iyi alan hacim oranına ulaşılmaktadır.

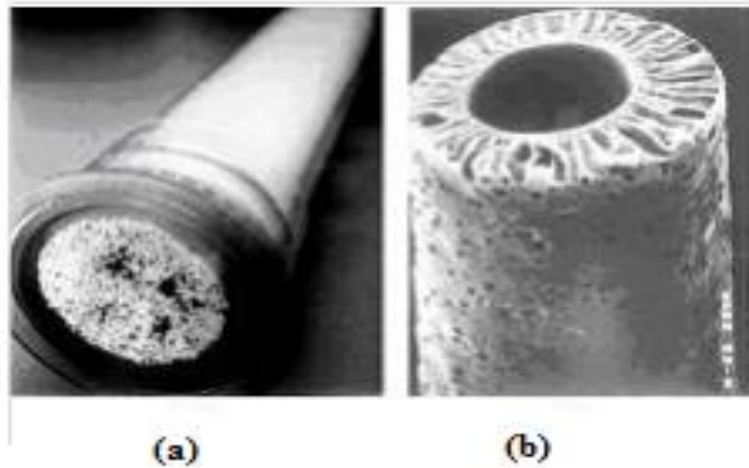
2.3.3.a. İçi boş lif modülü

Tipik bir içi boş lifin iç çapı 50 µm, dış çapı ise 100-200 µm aralığındadır. Besleme sıvısı liflerin dışından gönderilmektedir. Bu çap aralığındaki liflerden hazırlanan modüller çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve ticari RO uygulamalarında, 200-500 µm aralığındaki çapa sahip liflerden oluşan içi boş lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayırmaları ve UF uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, lif çapı 200

μm ' den daha büyükse besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Besleme akımının nispeten temiz olduğu durumlarda kullanılır. Deniz suyundan saf su eldesinde de bu tip modüller kullanılmaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı $0,2\text{-}1\text{ m}^2$ arasındadır.

2.3.3.b. Kapiler modül

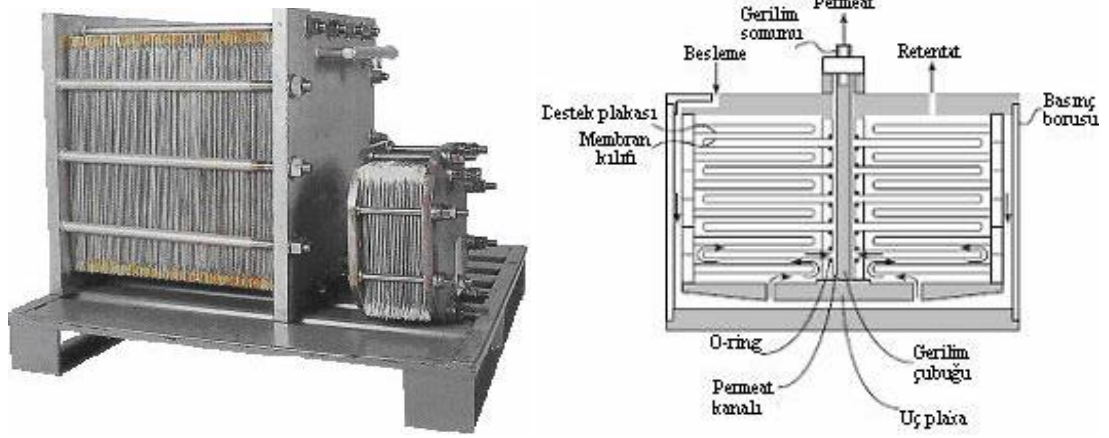
İçi boş lif modüllere benzer yapıdadır. Ancak lif çapları $500\text{-}3000\text{ }\mu\text{m}$ aralığındadır ve besleme liflerin içinden gönderilmektedir. UF ve PV uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır.



Şekil 2.10. (a) Tipik bir içi bos lif modülü, (b) Tek bir lifin kesit görünümü (Salt and Dinçer 2006)

2.3.3.c. Levha-çerçeve modülü

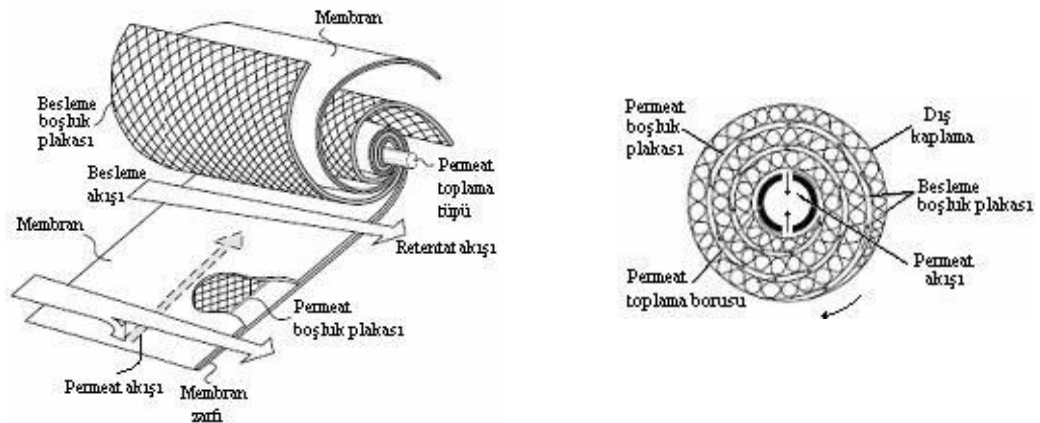
Levha-çerçeve modülleri küçük ölçekli uygulamalar için geliştirilmiştir, ancak alternatifleriyle karşılaştırıldığında pahalıdır. Her bir plaka için gerekli olan contalardan meydana gelen sızıntılar ciddi bir problemdir. Günümüzde sadece ED ve PV uygulamalarında ve sınırlı sayıda RO ve UF sistemlerinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.11. a) Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte levha çerçeve modülü (Salt ve Dinçer 2006)

2.3.3.d. Spiral-sargı modülü

Spiral-sargı modülünün başlıca uygulaması RO'dur. Spiral-sargı modüller, iç gözenekli sızıntı toplama tüpü etrafına düz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların sandviçleşmesiyle oluşturulur. Sızıntı, toplama tüpüne radyal olarak akarken, besleme ara plakalar tarafından oluşturulan kanallarda (sandviç boyunca) eksenel olarak akar.



Şekil 2.12. a) Spiral-sargı modülü, b) Spiral-sargı modülü çapraz kesiti

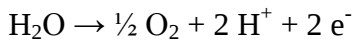
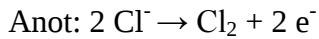
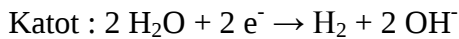
2.4. Elektrodializ

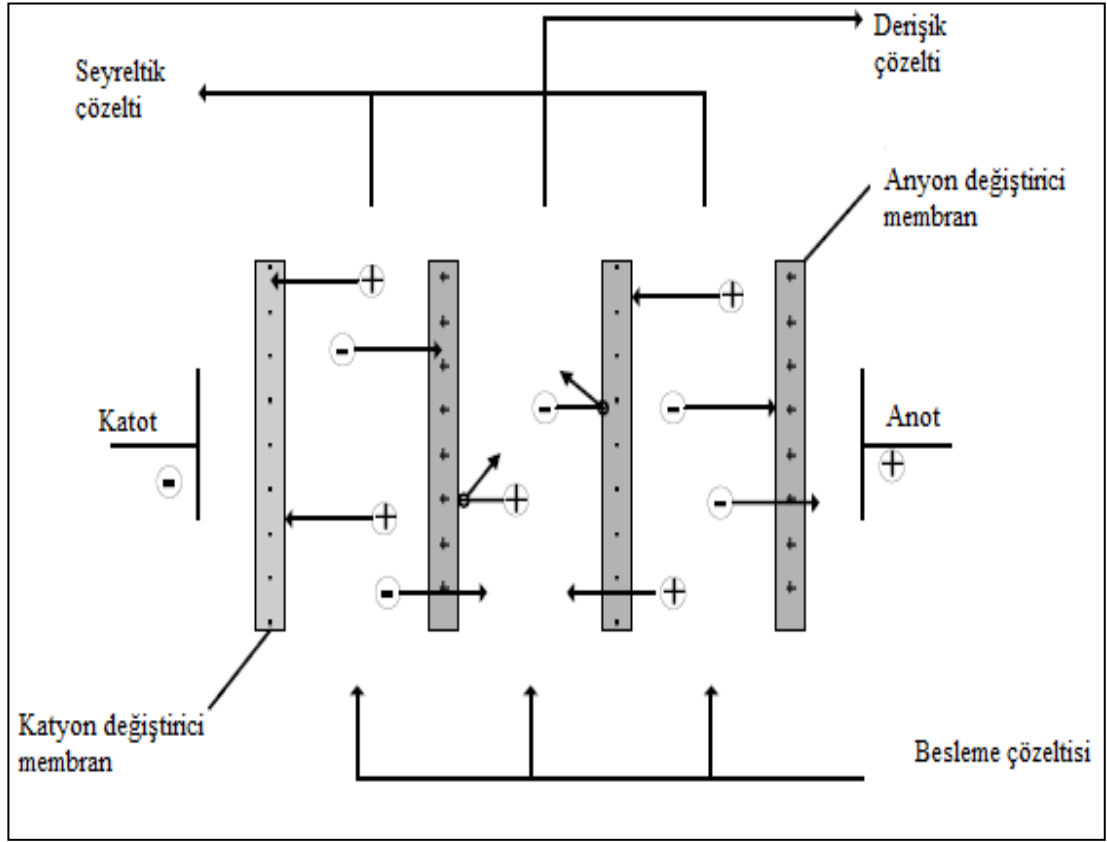
2.4.1. Elektrodializ sürecinin prensipleri

Elektrodializ bir elektrolit çözeltisinden iyonların uzaklaştırılması veya bu çözeltiyi konsantre hale getirmek için elektriksel potansiyelin sürücü kuvvet olarak kullanıldığı bir prosestir (Krol 1997).

İyon değişim membranları kullanan elektrodializ, genel olarak, hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının yürütücü gücü altında gerçekleşir (Baker 2001). Bu süreçlerde elektriksel yüklü membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması sağlanır. Katyon ve anyon değıştirici membranlar serisi, katot ve anot arasına sıralı olarak yerleştirilir. İyonik besleme çözeltisi (örneğin NH_4Cl), hücre çiftlerine pompalandığında, hiçbir değışim olmayacaktır. Oysa doğru akım uygulanmasıyla pozitif yüklü amonyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise, anoda doğru göç ederler. Sonuç olarak, elektrodializ hücresinde seyreltik ve derişik çözeltiler oluşur.

Anotta ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar oluşur





Şekil 2.13.Elektrodiyalizin prensibi (Mulder 1997)

2.4.2. Süreç parametreleri

Membrana doğru taşınan iyonların miktarı, elektriksel akım I (A) veya akım yoğunluğu e (A/cm²) ile orantılıdır. Elektriksel akım aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$I = z F q \Delta c_i \zeta$$

Burada,

z ; değerlik,

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

q ; akış hızı (litre/saniye),

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

ξ ;akım kullanımıdır.

Akım kullanımı, yığın içerisindeki hücre çiftinin sayısı ile ilişkilidir ve iyonların taşınımı için etkin kullanılan toplam akım miktarı hakkında bilgi sağlar. Teorik olarak, 1 Faraday (96500 coulomb veya bir saatte uygulanan akımın 26,8 amperi), katyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin, sodyumun 23 gramı) katoda ve anyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin klorun 35,5 gramı) anoda taşır. Ohm kanununa göre, elektriksel akım, elektriksel potansiyel ile ilişkilidir:

$$E = I^2.R$$

Membran yığınının uygulanan toplam direnç R ile ifade edilebilir. R 'nin değeri yığındaki hücre çifti sayısı (N) ile hücre çiftinin direnci R_{cp} 'nin çarpımına eşittir.

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

Hücre çiftinin direnci, seri içindeki dört direncin toplamına eşittir.

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc}$$

Burada;

R_{cp} = birim alanda bir hücre çiftinin direnci

R_{am} = anyon değiştirici membranın direnci

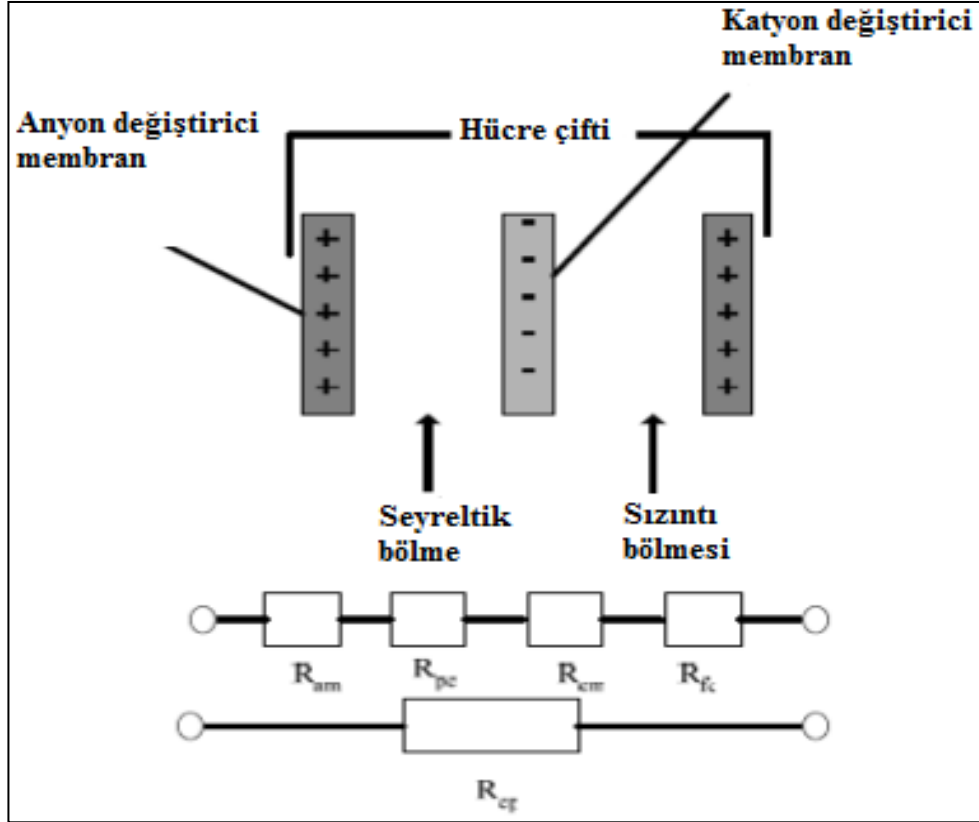
R_{pc} = sızıntı bölümünün direnci

R_{cm} = katyon değiştirici membranın direnci

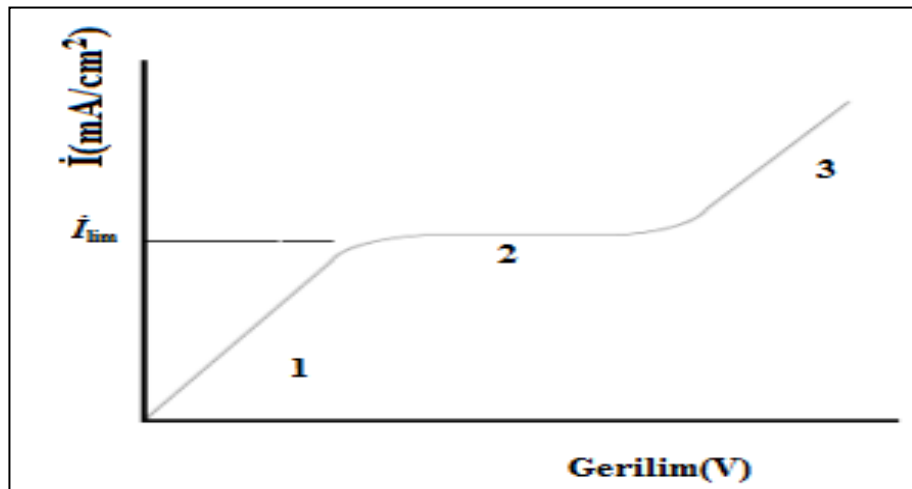
R_{fc} = besleme bölümünün direnci

Akım yoğunluğu, membran yığınının toplam direnci ve uygulanan gerilim ile tanımlanır. Akım yoğunluğunun artması taşınan iyon sayısının arttığını göstermektedir.

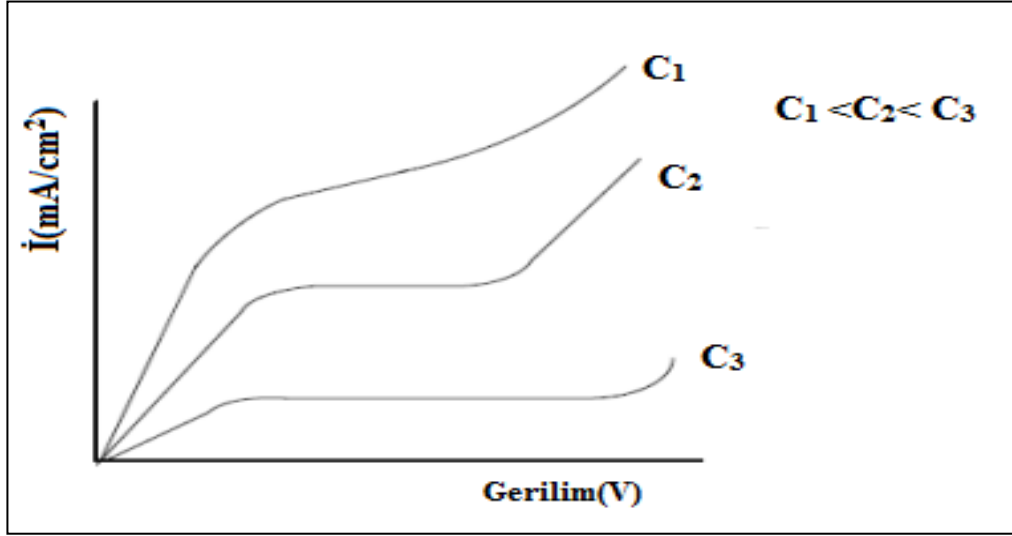
Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Şekil 2.15-16 akım–gerilim karakteristiğini göstermektedir.



Şekil 2.14. Hücre çiftine uygulanan dirençler (Mulder 1997)



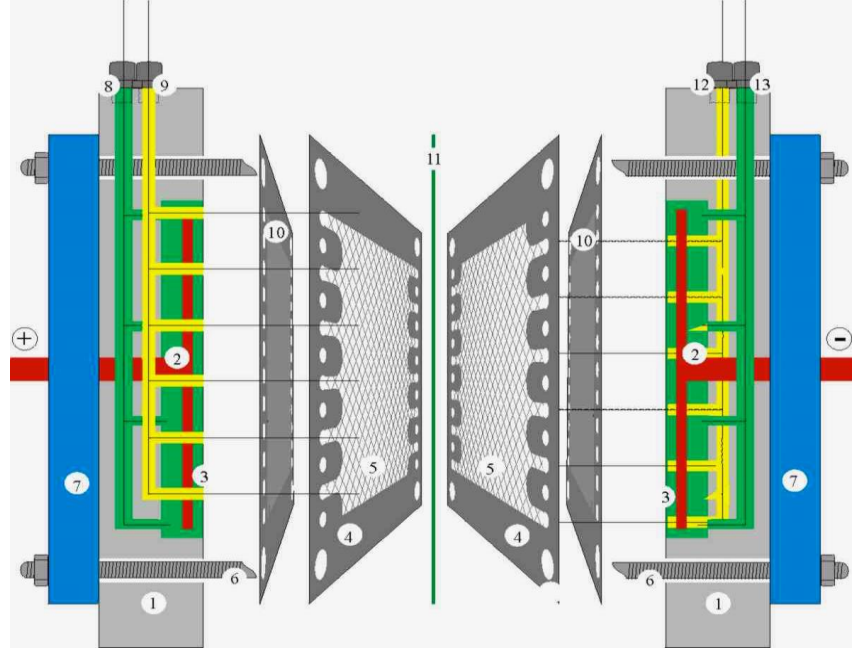
Şekil 2.15. İyon değiştirici membranın akım–gerilim karakteristiği



Şekil 2.16. Farklı iyon derişimlerinin akım–gerilim karakteristikleri

Burada, akım–gerilim karakteristiğinin çiziminde üç bölge elde edilebilir. Birinci bölge, elektriksel akım veya akım yoğunluğunun Ohm kanununa göre elektriksel potansiyel farkı ile ilişkili olduğu ohmik bölgedir. İkinci bölgede; akım, ohmik direncin arttığını gösteren plato değerine ulaşır burası sınırlayıcı akım yoğunluğu bölgesidir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu (mA/cm^2), tüm uygun iyonların taşınımı için gerekli olan akımdır. Gerilim daha da arttırıldığında, yük taşınımını gerçekleştirecek hiçbir uygun iyon kalmayacaktır. Bu bölge sınırlayıcı akım yoğunluğunun üzerindeki bölgedir. Eğer iyon derişimi artarsa, sonrasında sınırlı akım yoğunluğu da artar, fakat plato değeri azalır (Mulder 1996).

2.4.3. Elektrodializ Hücresi



Şekil 2.17. Elektrodializ hücresinin iç kesiti (PCCELL GmbH)

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. Polipropilen uç tabakası | 8. Giriş anot hücre |
| 2. Elektrot | 9. Giriş konsantresi hücre |
| 3. Elektrot odası | 10. Katyon değişim membran |
| 4. Spacer sızdırmazlık PVC | 11. Anyon değişim membran |
| 5. Spacer kumaş | 12. Giriş seyreltik hücre |
| 6. Vidalar | 13. Giriş katot odası |
| 7. Çelik konstrüksiyon | |

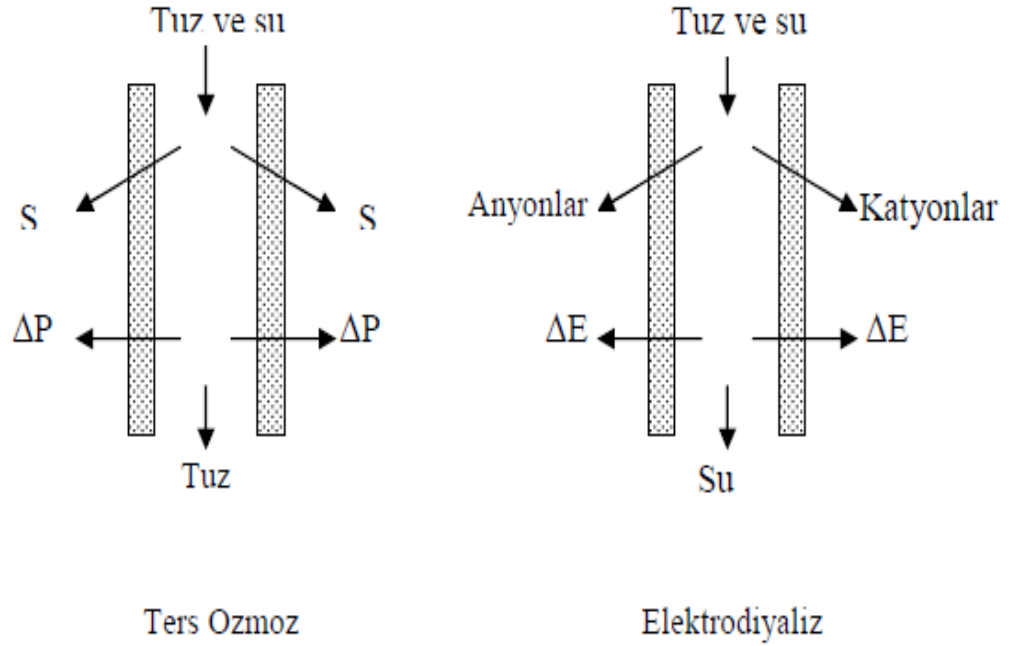
Hücresinin içine elektrik akımının uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasında iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir.

Membran tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı iletirmek için ayırıcılar kullanılır. Pek çok hücre tasarımında, hem membranı desteklemek ve hem de besleme çözeltisinin akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasında bazı tip dağıtıcılar yerleştirilmiştir (Kraaijeveld *et al.*1995).

Elektrodiyaliz sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem türü vardır. Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodiyalizin verimi iyon değişim membranlarının kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamalarında kirlenmiş membran ve elektrotların yenileri ile değiştirilmesinin kolay olması bakımından kesikli işlemler tercih edilir.

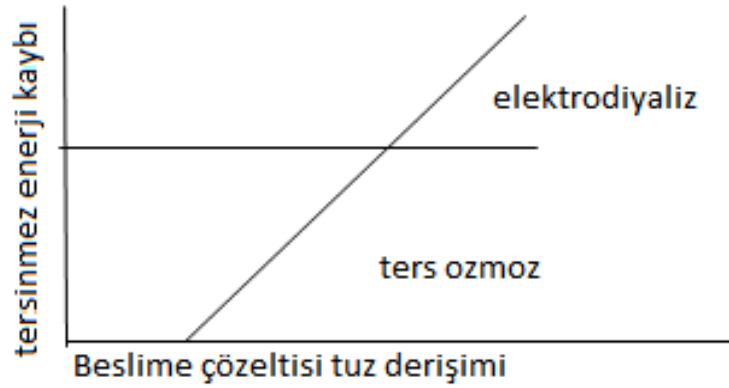
2.4.4. Elektrodiyaliz ve diğer ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması

Elektrodiyaliz, sahip olduğu bazı üstünlükleri nedeniyle, çoğu uygulamada ters ozmos, iyon değişimi ve diyaliz gibi diğer ayırma süreçleri ile rekabet halindedir. Bu üstünlükleri; yüklü bileşenler için yüksek seçicilik sağlaması, yüksek ürün geri kazanma oranına sahip olması, besleme suyu bileşenlerini en az değişikliğe uğratması, besleme suyu için belirgin bir ön işlem veya kimyasal madde gerektirmemesi ve düşük enerji ve yatırım maliyeti ile sürekli işlem yapabilmesidir (Scott 1994). Tüm ayırma süreçleri için teorik olarak gerekli minimum enerji hemen hemen aynı iken tersinmez enerji dağıtımında belirgin farklılıklar vardır. Bir tuz çözeltisinin tuzunun giderilmesinde elektrodiyalize ek olarak ters ozmos, iyon değişimi ve damıtma kullanılabilir. Bu süreçler için teorik olarak gereken minimum enerji aynıdır, fakat tersinmez enerji dağıtımı Şekil 2.18’de elektrodiyaliz ve ters ozmos için şematik olarak gösterildiği gibi her süreç için farklıdır (Strathmann 1994).



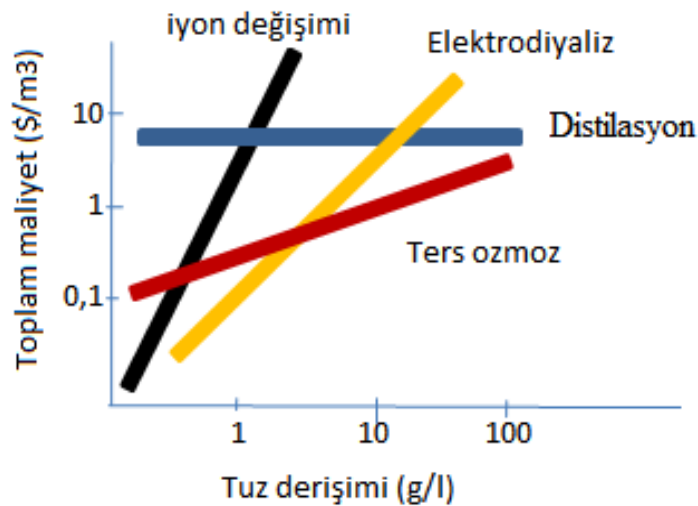
Şekil 2.18. Ters ozmos ve elektrodiyalizin işlem prensibi (Strathmann 1994)

Ters ozmos ve elektrodiyaliz arasındaki temel farklılık; ters ozmosda hidrostatik basınç farkının yürütücü kuvveti altında membrandan su geçerken, elektrodiyaliz işleminde elektriksel potansiyel farkının etkisiyle membrandan tuzun geçmesidir. Ters ozmosda tersinmez enerji kaybına, membran matrisinden geçerken her bir su molekülünün sürtünme kaybı neden olur. Elektrodiyalizde ise, bu enerji kaybına membran içinden seyreltik bölmeden derişige geçerken her bir iyonun sürtünmesi neden olur ve dolayısıyla tersinmez enerji kaybı iki bölme arasındaki derişim farkına bağlıdır. Bu yüzden düşük tuz derişimine sahip besleme çözeltileri için, enerji gereksinimi elektrodiyaliz işleminde ters ozmosa göre daha az iken, Şekil 2.19’da görüldüğü gibi yüksek tuz derişimlerinde bu durum tersine döner (Strathmann 1994).



Şekil 2.19. Besleme çözeltisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodiyaliz ve tersosmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterimi

Enerji tüketimi açısından diğer süreçler ile karşılaştırıldığında elektrodiyalizde enerjinin pahalı bir biçimi olan elektrik kullanılırken damıtmada daha ucuz olan ısı kullanılır. İyon değişiminde doğrudan enerji gereksinimi çok azdır, fakat reçinelerin rejenerasyonu için kullanılan kimyasallar önemli bir maliyet getirir. Ayrıca toplam maliyete göre bu süreçler karşılaştırıldığında çok düşük tuz derişimlerinde en ekonomik sürecin iyon değişimi olduğu görülmektedir (Şekil 2.20). 500 mg/L civarında ise elektrodiyaliz daha ekonomik görünmektedir (Strathmann 1994).



Şekil 2.20. Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması (Strathmann 1994)

2.4.5. Elektrodializ uygulamaları

Elektrodializin endüstride bilinen pek çok uygulaması vardır. Temel alanlar su giderimi, tuz üretimi ve çeşitli uygulamaların olduğu gıda, süt, kâğıt ve aşağıda özetlenen diğer endüstrilerdir.

Elektrodializ uygulama alanları (Scott 1996).

- Atıklardan yararlı ürünlerin ve suyun geri kazanımı
- Gıda süreçlerinden tuz ve asitlerin ayrırımı
- Medikal çözeltilerin giderimi
- Deniz suyundan tuz eldesi
- Tuzlu su atıklarından bipolar membranlar ile asit ve bazların üretimi
- Asetik asidin geri kazanımı
- Meyve sularından asit geri kazanımı
- Proteinlerin saflaştırılması
- Fotografik kimyasalların rejenerasyonu
- Yakıt hücreleri
- Elektroforez kaplama banyolarının saflaştırılması

Tuz giderme: Elektrodializ uygulamasının esası; iyonik türlerin nötr türlerden ayrılması, giderim, geri kazanım ve minerallerin ayrırımıdır. Elektrodializ yöntemi tuz giderme için geniş ölçüde kullanılmasına rağmen, bu alanda ters ozmos elektrodializin en güçlü rakibi durumundadır.

Tuzlu suda tuz giderimi: Tuzlu suyun içilebilir suya dönüştürülmesi sırasındaki hemen hemen tüm durumlarda ya ters ozmos ya da elektrodializ kullanılır. Membran teknolojisindeki hızlı gelişmeler özellikle ters ozmosda enerji tüketimi, maliyet ve operasyon koşullarının basitleştirilmesi anlamında yukarıdaki yöntemlere alternatif örneğin evaporasyon gibi teknikler geliştirmiştir. Elektrodializ genel olarak içilebilir

su üretimi maliyeti açısından ters ozmosa göre daha ekonomiktir. Elbette ki bu durum ülkeden ülkeye değişerek elektrik enerjisi fiyatları gibi çeşitli faktörlere bağlanmıştır (Scott1996).

Herhangi bir tuz giderme işlemi için membran ayırımından önce sistemin kendi ihtiyaçlarına özgü gereksinimlere yer vermek gerekir. Soğutma, yumuşatma, pıhtılaşma ve asidifikasyon gibi ön çalımsalar; sonrasında çalışılacak olan membranın ömrü için gereklidir. Tipik bir membranın kullanım ömrü iki ila üç yıldır. Tuz giderme işlemi ile tuzlu sudan yüksek saflıkta içilebilir su eldesi işlemi; sürekli bir süreçte reçine, membran ve elektriksel akım kullanılarak gerçekleştirilir (Scott 1996).

Deniz suyundan tuz giderme: Yeraltı su kaynaklarının tuzlu olduğu bölgelerde deniz suyundan içilebilir su üretimi için çok çeşitli elektrodializ hücre tasarımları mevcuttur. Ekonomik açıdan bakıldığında deniz suyunun tuzunun giderilmesi işleminde elektrodializ yöntemi çok ekonomik olmamakla birlikte, ters ozmos bu işlem için daha uygundur.

Gıda ve Süt Endüstrileri: Membran süreçleri; süt ve gıda endüstrilerinde önemli bir rol oynarlar. Özellikle elektrodializ meyve sularının, şarabın, sütün ve peynir altı suyunun, deiyonizasyonu veya deasidifikasyonun da kullanılan bir yöntemdir. Bu uygulamalarda elektrodializ özellikle sürekli sistem koşullarında daha ekonomik olmasından ötürü iyon değiştiriciler ile rakip durumundadır (Scott 1996).

Süt ürünleri: Ultrafiltrasyon ve ters ozmoz; laktoz, protein ve diğer minerallerin süt ürünlerinden ve peynir altı suyundan üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Peynir altı suyunun evaporasyonu ve kurutulması işleminden sonra uygulanan ultrafiltrasyon ile yüksek protein içeren toz ürünler üretilir. Yüksek laktoz içerikli ürünlerle gelecekte ters ozmos kullanılarak hayvansal besinler üretilebilir. Gıda endüstrisinde peynir altı suyundan organik asitlerin elektrodializ yöntemi ile geri kazanımı çok yaygındır. Peynir altı suyunun ticari değeri laktik asit fermentasyonu ile daha da artmıştır. İşlem görmemiş peynir içinde de kalsiyum, fosfor ve diğer inorganik tuzlar bulunur ve tüm

bunlar bebek maması, ekmek, dondurma gibi gıdaların üretiminde kullanılmak amacıyla peynirden ayrılır. Bu amaçla da elektrodializ yöntemi kullanılır (Scott 1996).

Meyve suları: Portakal, elma ve limon gibi meyve sularının deasidifikasyonunda da elektrodializ kullanılır. Portakal suyunun deasidifikasyonu için ticari olarak geliştirilmiş hücreler sadece anyon değiştirici membran içerirler. Bu sayede, sadece anyonlar, meyve sularından sitrat iyonlarının ekstraksiyonu ve onların hidroksil iyonlarının yer değiştirmesi ile membranlardan geçebilirler (Scott 1996).

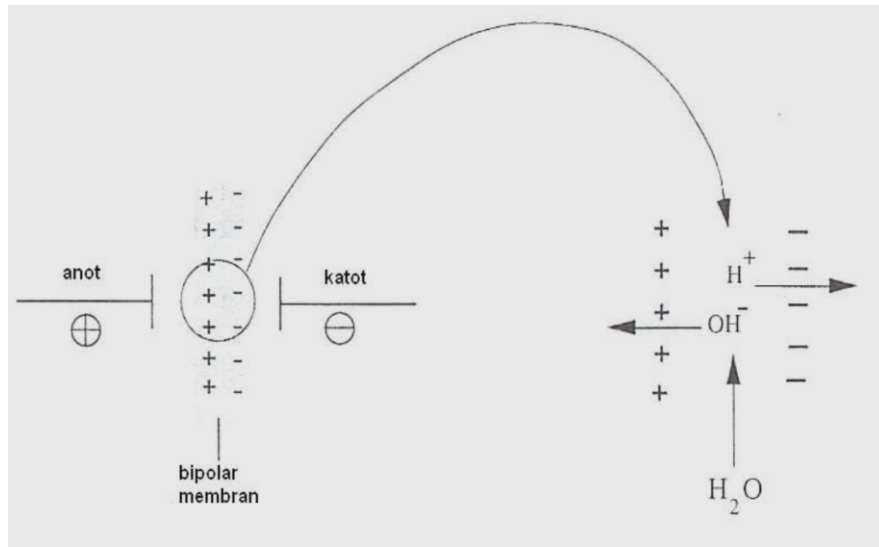
2.5. Bipolar Membranlar

Bipolar membranlar ilk olarak 1950'li yıllarda ortaya konulmuş, iyon seçici membranların bir çeşididir (Koter ve Warszawski 2000). Bipolar membranın temel çalışma prensibi su moleküllerinin elektriksel alan altında ayrıştırılmasıdır. (Shee *et al.* 2007). Bipolar membran elektrodializ sistemine benzer şekilde iki elektrot arasındaki bir anyon ve bir katyon seçici membran paralel olarak ayarlanır (Noble ve Stern 1995). Elektriksel alan etkisiyle yeterli elektrolit çözeltisi sayesinde membran suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayırabilir (Amokrane *et al.* 1997). Bipolar membranlar ile ikincil bir tuz kirliliği olmaksızın tuzdan asit ve baz üretimi mümkündür. Bu yüzden ekonomik ve çevresel yarar sağlayan bir teknolojidir. Sağlamış olduğu yararlar sebebiyle bipolar membran elektrodializ sistemler (EDBM) kimya, gıda, biyokimya endüstrisi ve çevre koruma alanlarında kullanılmaktadır. Bipolar membran teknolojisinin endüstriye ve ekolojiye ne gibi katkılarının olduğunun tam olarak bilinmemesi, membran maliyetlerinin yüksek olması, bu konu üzerine literatürde yeterli çalışma bulunmaması ve işletme deneyiminin az olması bipolar membranların gelişimini kısıtlayıcı etmenlerdir (Huang and Xu 2006).

Bipolar membran, en az bir katyon ve anyon seçici membran tabakasından oluşan bir membran kompozisyonudur (Xu 2005). Bipolar membran yapısında bulunan bu anyon ve katyon seçici tabakalar suyun iyonlarına ayrılması, depolamayı ve tıkanmayı önleme ve tek ve çift yüklü iyonların birbirinden ayrılması gibi uygulamalarda yer

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

Elektrolizde, elektrotlarda O_2 ve H_2 gazları çıktığı için daha çok enerji harcanır. Elektroliz prosesi için enerji tüketimi 198 kJ/mol olurken, bipolar membranlarla suyun ayrıştırılması için sadece 79,9 kJ/mol olmaktadır (Frilette *et al.* 1956). Bu özelliğinden dolayı asit ve baz üretiminde klasik yöntemlere göre daha yüksek enerji verimliliğine sahip olan bipolar membranlar suyun ayrıştırılması işleminde ilgi odağı olmuştur. Bir mol asit ve bir mol baz oluşumu %100 geçirgen-seçici bipolar membran için teorik potansiyel farkı $25^\circ C$ 'de 0,83 V'dur (Alcaraz *et al.* 2001).

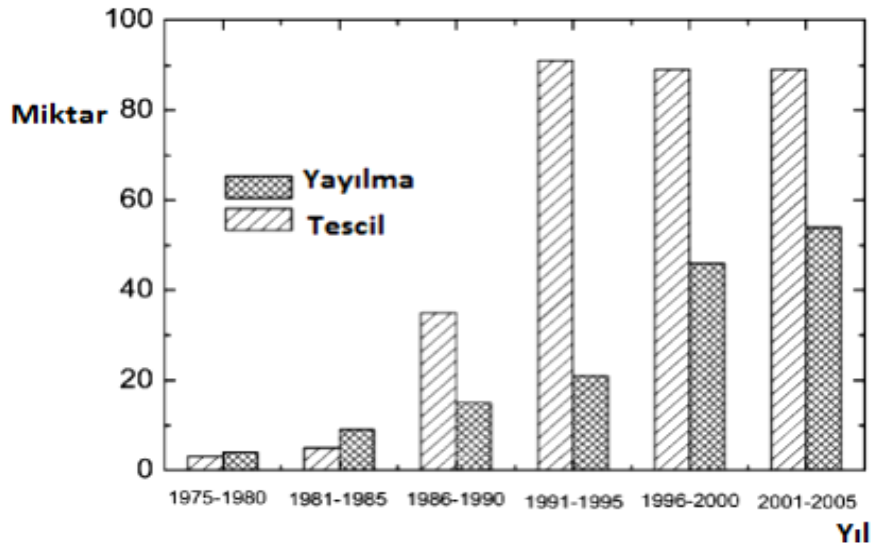


Şekil 2.21. Bipolar membranın şematik gösterimi (Mulder 1998)

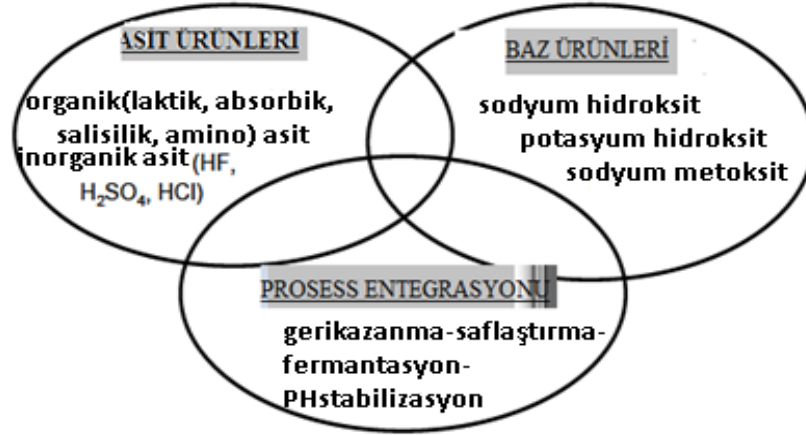
Elektrolizle asit ve baz üretimi için harcanan enerji kullanılan tuza bağlıdır ve $25^\circ C$ 'de çoğu tuz için teorik potansiyel 2,1 -2,2 volt arasındadır. Gerçek potansiyel farkı katyon

ve anyon değişim membranların ara faz alanının elektriksek direncinden dolayı daha yüksektir. Klasik elektroliz metodu ve bipolar membranlarla asit ve bazların elektrodialitik üretimi karşılaştırıldığında, düşük çalışma maliyeti, elektrokimyasal bir oksidasyon ve redüksiyon meydana gelmemesinden dolayı arzu edilmeyen ürünlerin oluşmaması gibi üstünlüklere sahiptir (Simons 1993).

EDBM prosesler (Şekil 2.23); asit (Alvarez *et al.* 1997) ve organik asit üretimi (Wang *et al.* 2010), asit geri kazanımı (Molnar *et al.* 2010), suyun iyonlarına ayrıştırılması (Mafe *et al.* 1998), gıdaların ekstrakte edilerek desalinasyonu (Shi *et al.* 2010), nutrientlerin ve organik bileşenlerin tuz bileşiklerinden ayrılması (Zhanga *et al.* 2009), deniz suyu arıtımı (Sadrzadeh and Mohammadi 2009), içecek endüstrisinde atık suların arıtımı ve konsantre eldesi (Lameloise *et al.* 2009), mikrobiyal yakıt hücrelerinden demir iyonları giderimi (Heijne *et al.* 2006) vs. gibi birçok konuda kullanımı mevcut bir teknolojidir. Kullanım alanı gün geçtikçe genişlemektedir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. EDBM sistemlerin gelişim kronolojisi (Huang and Xu 2006)



Şekil 2.23. Bipolar membranlarla elektrodializ (ED-BPM) olası uygulama alanları (Wilhelm *et al.* 2001)

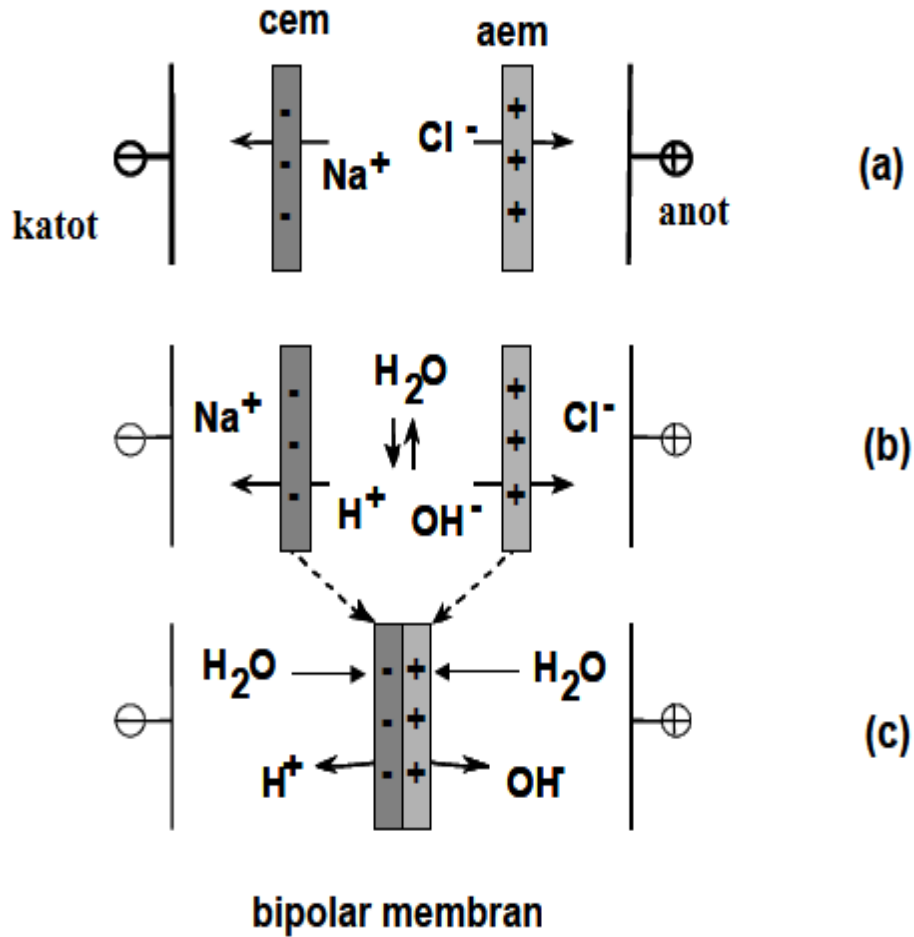
2.5.1. Bipolar membranlar ile elektroliz

Elektrodializ bipolar membran sistemler son 20 yılda daha çok dikkat çekmişlerdir. 1986'dan 2004'e kadar bipolar membran dünya çapında toplam 3010 m² alanda kurulmuştur. Bunun 1660 m²'si Amerika'da, 650 m²'si Asya'da ve 700 m²'si ise Avrupa' da kullanılmıştır (Huang and Xu 2006).

Klasik elektroliz metodunda bir hücre içerisinde suyun ayrışması sadece anot ve katotta gerçekleşirken, bipolar membranlı elektroliz metodunda elektrot seti içine çok sayıda bipolar membran yerleştirilebilir. Su sistemde birçok yerde parçalanacağından dolayı sistemin verimine ve ekonomik katkısı normal elektrodializ metoduna göre artar. Aynı zamanda bipolar membran içinde gerçekleşen su ayırma anot ve katottakinden çok daha hızlı gerçekleşir (Frilette 1956). Bu ayrışmanın daha hızlı olması farklı mekanizmalarla açıklanmaya çalışılmıştır ve halen üzerinde tartışılmakta olan bir konudur (Simons and Khanarian 1978).

Bu mekanizmalardan bir tanesi, 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.



Şekil 2.24. Bipolar membran içinde elektrodiyotik suyun ayrışması (Strathmann *et al.*1993)

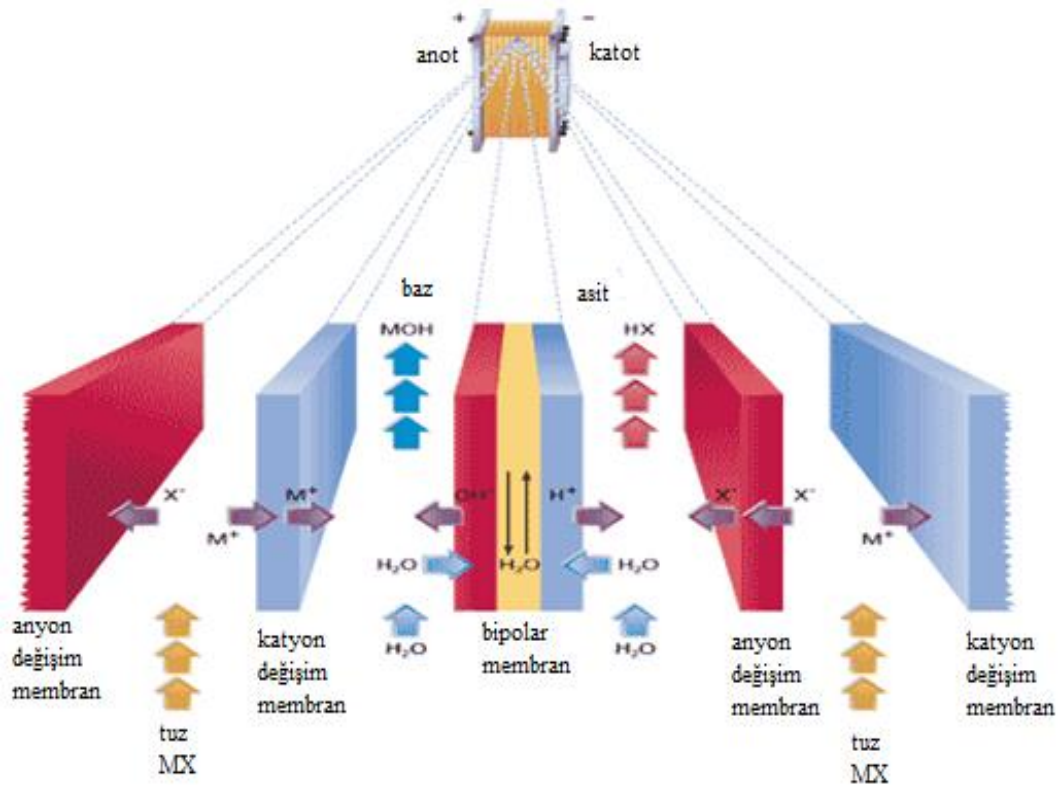
Diğer mekanizma ise proton transfer reaksiyonlarıdır (Fu *et al.* 2005). Yüksek elektrik alanı gerilimlerinde elektrolit çözeltilerinin iletkenliği artar. Kuvvetli elektrolitlerde elektrik alanı geriliminin iyon üzerine etkisi o kadar büyüktür ki, iyonik atmosferin bozulmasıyla iletkenlik artar. Kuvvetli elektrolitlerde iletkenlik üzerine elektrik alan geriliminin etkisi Wien etkisi olarak bilinir. Yeteri kadar yüksek elektrik gerilimlerinde zayıf elektrolitlerinde iletkenlikleri artar, bunun sebebi ayrışmamış moleküllerle yüksek hıza ulaşmış iyonların çarpışmasıdır. Zayıf elektrolitlerde ayrışma üzerine elektrik alanının ikinci Wien etkisi olarak bilinir. Su zayıf bir elektrolit olduğu için, bipolar

membranlarla suyun ayrışmasında iyileşme ikinci Wien etkisi ile açıklanabilir (Krol 1997).

2.5.2. Bipolar membranlı hücre yapılandırmaları

Üç bölmeli elektrodializ hücresi

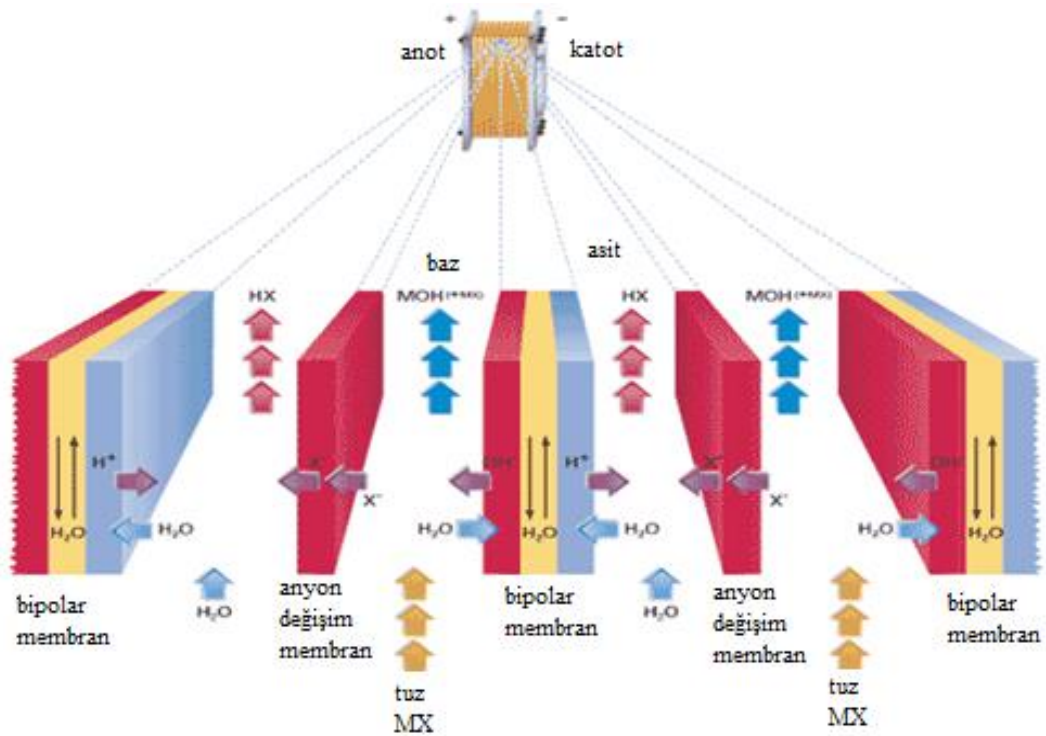
Bir üç bölmeli hüce genel bir elektrodializ hücre içerisine bipolar membran eklenerek elde edilir. Üç bölmeli bir oluşumda bipolar mebran üçlü bölmeleri oluşturmak üzere Şekil 2.25’de görüldüğü gibi her iki taftanda anyon ve katyon değişim membranlarla çevrilidir (Wilhelm *et al.* 2001).



Şekil 2.25. Bipolar membran, katyondeğişim ve anyon değişim membrandan oluşan üç bölmeli bipolar membran sistemi (Gillery *et al.* 2002)

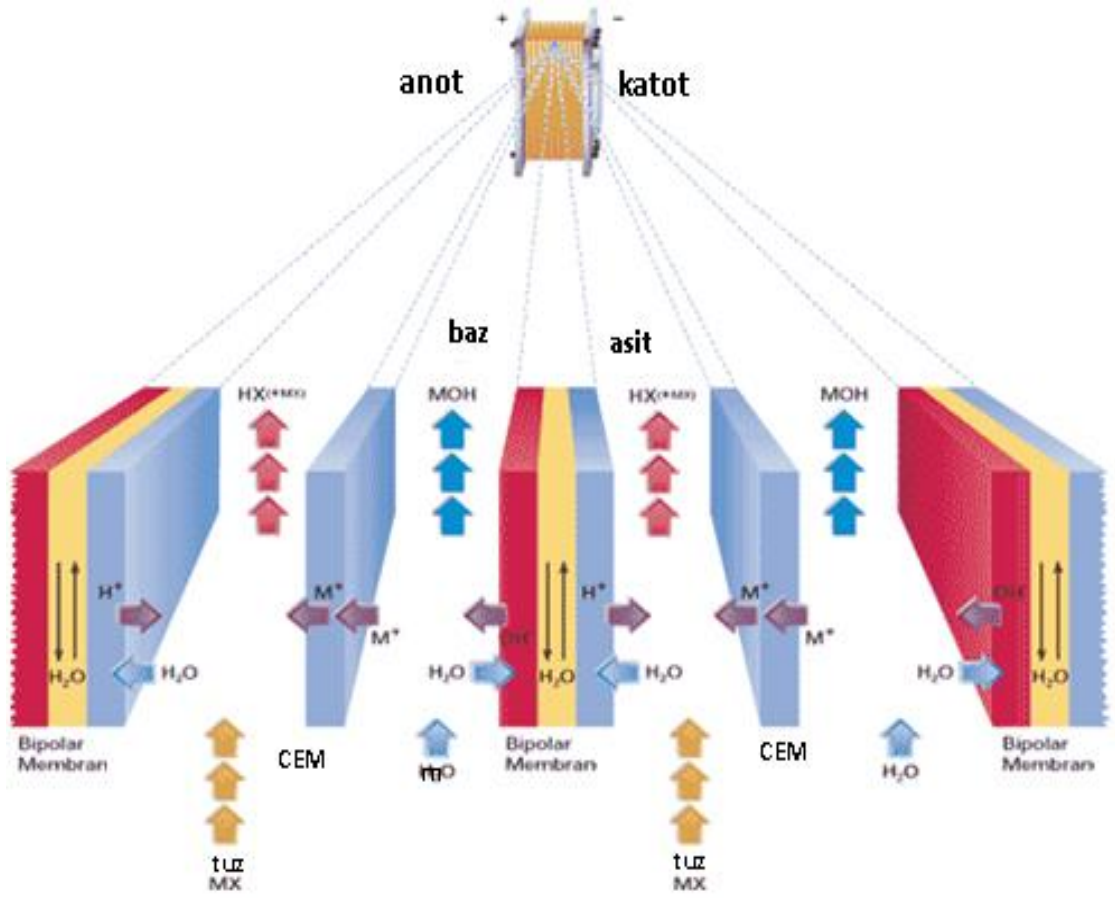
Asit bipolar ile anyon değişim membran arasından, baz bipolar ile katyon değişim membran arasından ve tuz katyon ile anyon değişim membran arasından geçer ve üç farklı bölme bu şekilde görev yapar. ED yığınlarında olduğu gibi bir çok hücre bir yığın içerisinde yerleştirilebilir (ED için 200 BPM ye çıkabilir) ve membran ve spacer araları besleme sistemi tüm ilgili bölümlerin paralelinde yığın arasında üçlü devreleri oluşturur: asit, baz ve tuz (Wilhelm *et al.* 2001).

Diğer yapılandırmaları: Yaygın olarak kullanılan iki ana yapılandırma vardır: bipolar ve katyon değişim membranlı (Şekil 2.26) veya bipolar ve anyon değişim membranlı iki bölmeli hücre (Şekil 2.27).



Şekil 2.26. Bipolar membran ve anyon değişim membrandan oluşan iki bölmeli bipolar membran sistemi (Gillery *et al.* 2002)

Her iki konfigürasyonu kullanımda bazı durumlarda mümkün olabilir ve daha az membran kullanımından ve enerji gereksiniminden kaynaklanan daha düşük yatırım ve işletme maliyeti gibi ekonomik fayda getirebilir



Şekil 2.27. Bipolar membran ve katyon değişim membrandan oluşan iki bölmeli bipolar membran sistemi (Gillery *et al.* 2002)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler HCl (hidroklorik asit), NH₃(amonyak), NaOH (sodyum hidroksit), fenolftalein (phenolphthalein) ve metil oranj (methyl orange) indikatörü MERCK firmasından ve NH₄Cl (amonyum klorür) Doğa ilaç sanayiinden temin edilmiştir. Bipolar membranlı elektrodiyaliz hücresi, elektrodiyalizde kullanılan membran ve spacerlar ise, PCCELL firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hücre ve spacer özellikleri Çizelge 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'te gösterilmiştir. Akışı sağlamak ve ölçmek için pompa ve flowmetreler Cole Palmer firmasından temin edilmiştir. Hücreye akım sağlamak için Maksimel LPS 30-10 Marka doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Üç odalı sistem PCCELL ED 64 004 özellikleri (PCCell Gmbh)

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

Çizelge 3.2. Hücre yapımında kullanılan malzemeler (PCCell Gmbh)

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

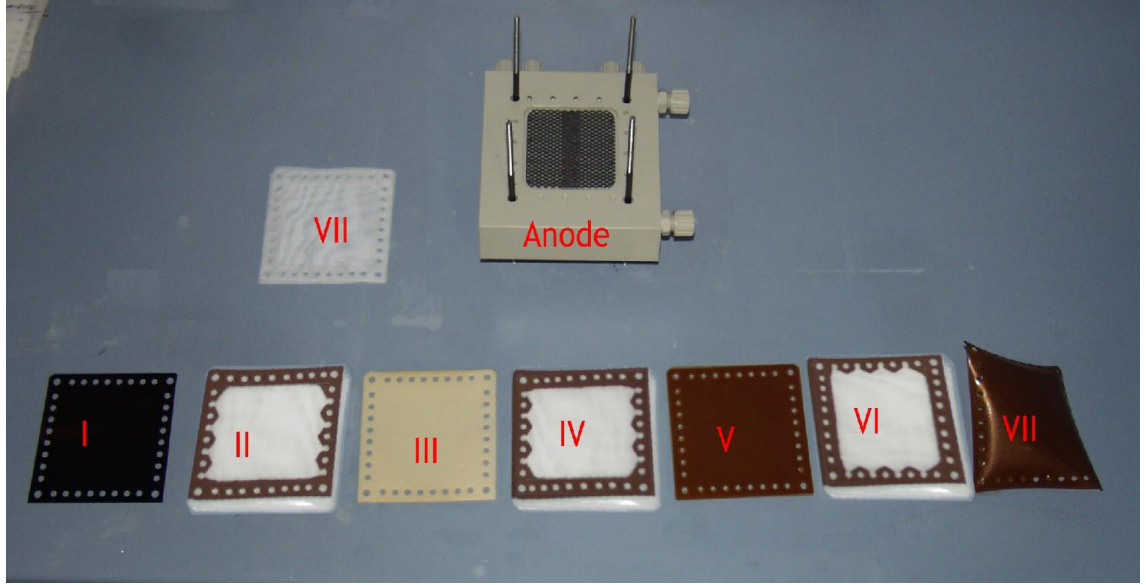
Çizelge 3.3. Hücrede kullanılan membranların boyutları ve sayısı (PCCell Gmbh)

Membran boyutu	110mm x 110 mm
Aktif membran alanı	64 cm ²
Membran boşluk	elektrot - membran: 1 mm, hücreleri üzerinde: 0,5 mm
Membranlar sayısı	9 adet (4 katyon değişim, 3 anyon değişim, 2 bipolar)
Akım konnektörleri	4 mm fiş
Proses uzunluğu	80 mm

Çizelge 3.4. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell Gmbh)

	Mineral asit serisi PC Acid 60-ED 64004 Anyon değişim ;	Standard Seri PC SK-ED 64004 Katyon değişim
Genel kullanım	Monovalent asid (HCl/HNO ₃ /HF)	Standar desalination tuzdan arındırma
Membran tipi	Kuvvetli alkalın amonyum	Kuvvetli asidik sülfonik asid
Aktarım numarası KCl (0.1 / 0.5 N) ^(a) Acid (0.7/3 N)	>0.95 55	>0,95
Direnç / Ωcm^2	~ 2	~ 2.5
Su içeriği ağırlıkça %	~ 7	~ 9
İyon değişim kapasitesi Kuvvetli bazik (meq/g): Zayıf bazik (meq/g):	ca 1.14 ca 0.45	n/a
Patlama mukavemeti kg/cm ²	4 - 5	4-5
Kalınlık (μm)	160-200	160-200
Takviye ^(d)	Polyester	Polyester
Sevk edilen iyonik form	Cl ⁻	NH ₄ ⁺

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



Şekil 3.1. PCCELL ED 64 004 bipolar membranlı elektroliz hücresi membran ve spacer dizilişi

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



Şekil 3.2. Deney düzeneği

Deney Sistemi

- | | | | | |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1. Elektrodiyaliz hücresi | 2. Katot | 3. Anot | 4. Çözelti tankları | 5. Pompalar (3adet) |
| 6. Vanalar (3 adet) | 7. Flowmetreler | 8. Doğru akım güç kaynağı | 9. Ampermetre | |
| 10. Voltmetre | 11. Sabit sıcaklık sirkülatörü | 12. Çözelti başaltma muslukları | 13. pH metre | |



Şekil 3.3. Thermo Orion 290+amonyum metre

3.2. Elektrodiyaliz Deneyleri

Çalışmada kullanılan yöntem elektrokimyasal bir yöntemdir. Deneyler bipolar membranlı üç bölmeli elektrodiyaliz hücresinde sürekli akış modunda yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Hücre içerisindeki elektrotlar paslanmaz çelik katot ve Pt/Ir kaplamalı Ti anottur. Çalışmada her biri 64 cm² yüzey alana sahip 3 adet anyon değişim, 4 adet katyon değişim ve 2 adet bipolar olmak üzere toplam 9 adet membran kullanılmıştır. Membranların dizilişi Şekil 3.1’de görülmektedir.

Asit, baz ve tuz tankı olmak üzere üç adet çözelti tankı ve bunların her birini hücreye beslemek için üçer adet pompa ve üç adet flowmetre kullanılmıştır. Sisteme gerekli enerjiyi sağlayabilmek için doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Deneylerde değişken olarak; amonyum klorür konsantrasyonu (1500ppm, 2500ppm, 3500ppm ve 4500ppm), çözelti akış hızı (0,38 lt/dak), potansiyel (5V, 7,5V, 10V), sıcaklık (15°C, 25°C, 35°C, 45°C) değerlerinde çalışılmıştır. Deneylere 1'er litre belirli konsantrasyonlarda amonyum klorür ve her bir deney için 10^{-3} M başlangıç değerinde hidroklorik asit ve amonyak çözeltisi ile başlanmıştır. Bütün deneylerde 30 dakika aralıklarla akım değeri, pH değeri kaydedilmiş ve tüm çözeltilerden NH_3 ve HCl analizi için numune alınmıştır.

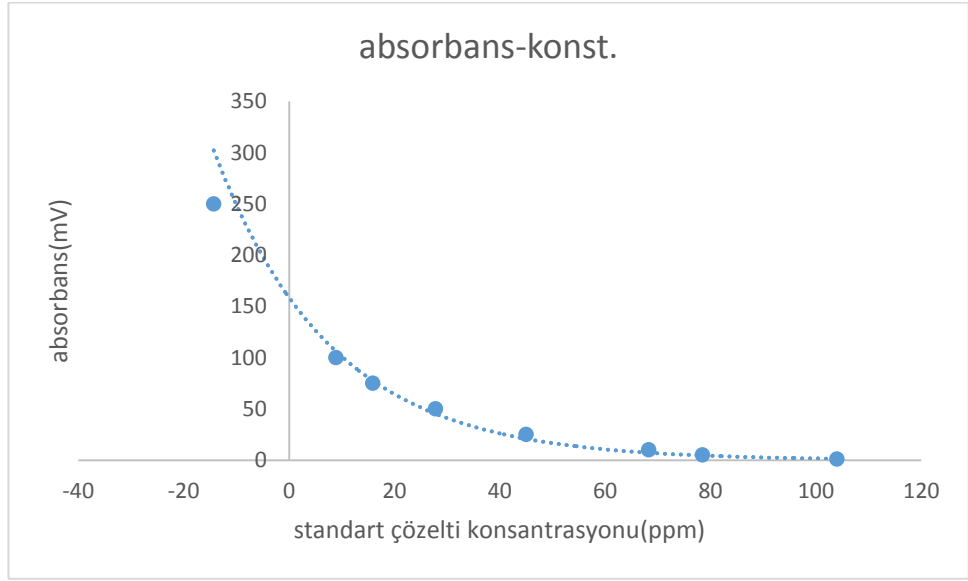
3.2.1. HCl Analizleri volumetrik titrasyon ile aşağıdaki gibi yapılmıştır

İlk başta NaOH tayini yapıldı. Bunun için belirli bir normalitede HCl çözeltisi hazırlandı. %36,5 luk yoğunluğu 1,189 g/ml olan HCl'den 2,1 ml alınarak, içinde az miktarda su bulunan 250 ml'lik balon jojeye konuldu ve hacmi 250 ml'ye tamamlandı. Teoride bu çözeltinin normalitesi 0,1 dir ama HCl primer standart bir madde olmadığından Na_2CO_3 ile ayarlama (gerçek normalitesini bulma işlemi) yapıldı.

Daha sonra da ayarlanan HCl çözeltisiyle NaOH molaritesi ayarlandı ve bu şekilde fenol ftalein indikatarü yardımıyla HCl çözeltilerinin konsantrasyonları NaOH ile yapılan titrasyonlarla belirlendi.

3.2.2. NH_3 analizleri amonyum metre ile aşağıdaki gibi yapılmıştır

Su ile amonyum klorürden konsantrasyonu bilinen standart numuneler hazırlandı. Cihaz amonyum ölçüm konumuna getirildi, sonra standartlar okutularak okuma değerleri kaydedildi ve kalibrasyon eğrisi çizildi. Buna göre amonyak konsantrasyon tayini yapıldı.

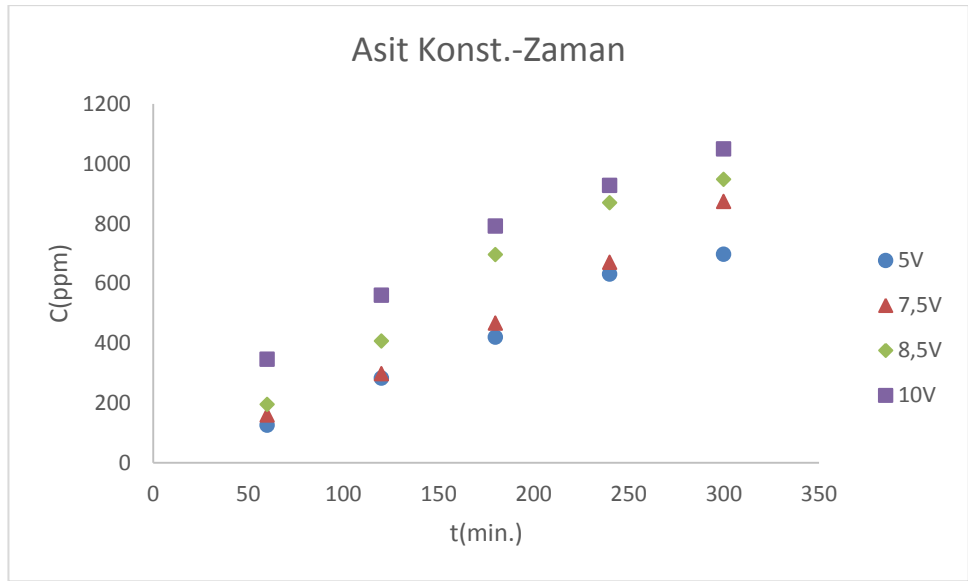


Şekil 3.4. Konsantrasyonu bilinen standartlara karşı cihazın okuduğu mV değerleri

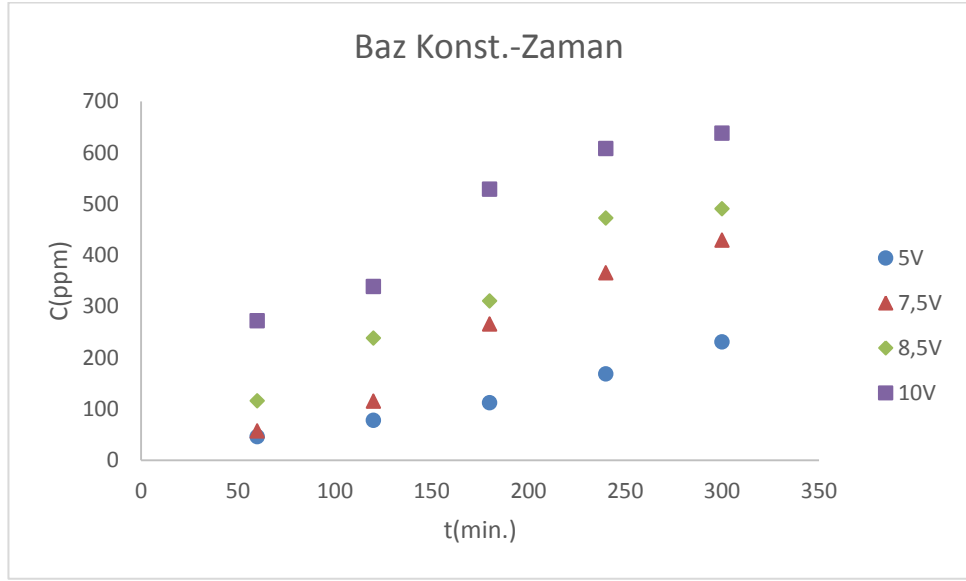
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Potansiyel Farkın Amonyak ve Hidroklorik Asit Üretimine Etkisi

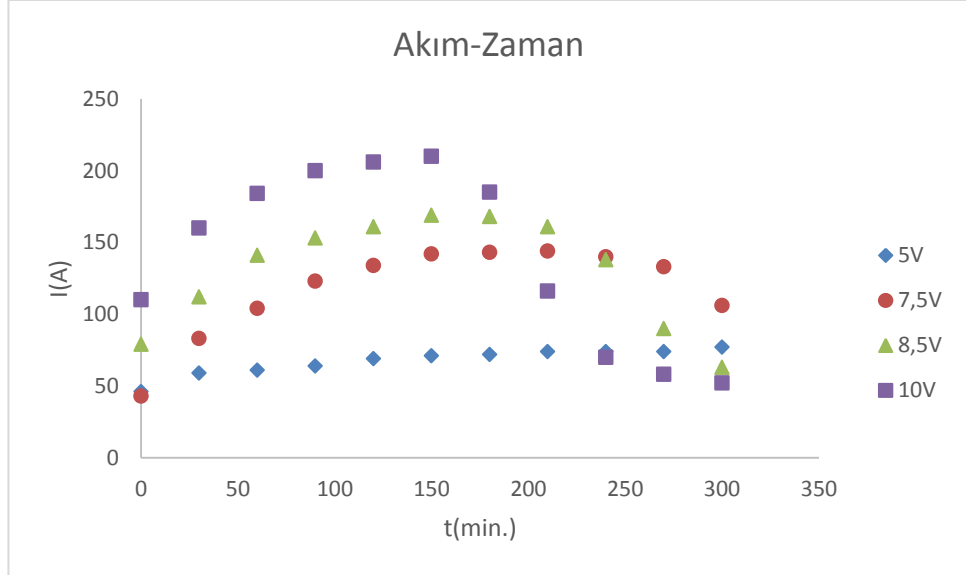
Bipolar membranlı elektrodializ sisteminde amonyum klorürden amonyak ve hidroklorik asit eldesi üzerine potansiyel değişimin etkisi 5, 7,5, 8,5 ve 10 voltlarda çalışıldı. Çalışma süresi boyunca HCl ve NH konsantrasyonları, sistemden geçen akım, asit ve baz bölmelerindeki pH değişimi zamanla izlendi. Elde edilen grafikler Şekil 4.1-5 da verilmiştir.



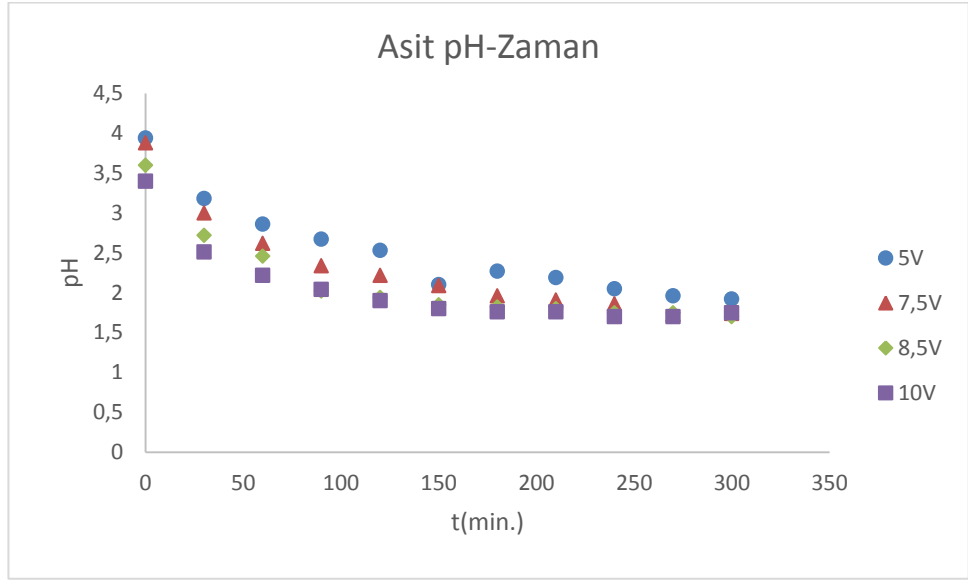
Şekil 4.1. Farklı potansiyellerde asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



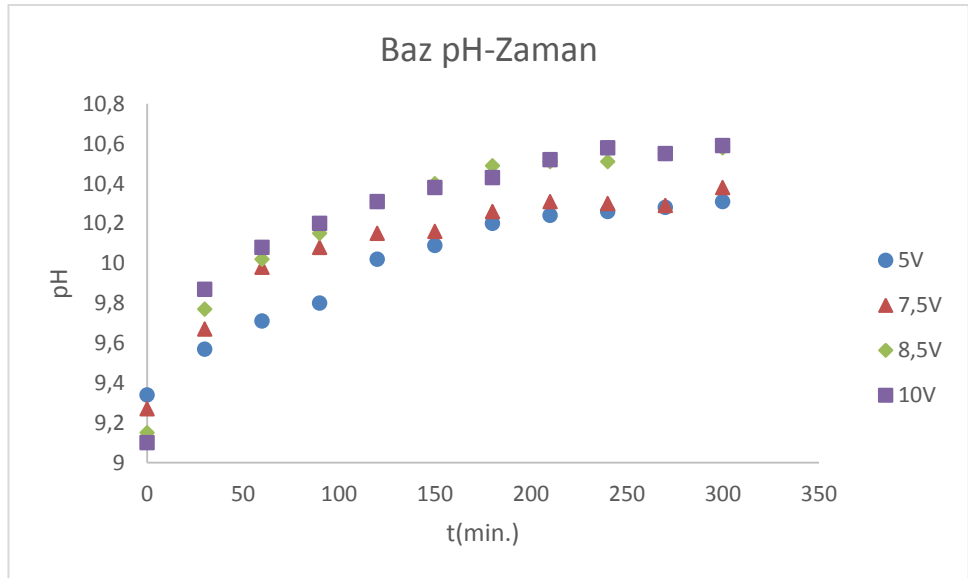
Şekil 4.2. Farklı potansiyellerde baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.3. Farklı potansiyellerde akımın zamanla değişimi



Şekil 4.4. Farklı potansiyellerde asit pH sınırın zamanla değişimi



Şekil 4.5. Farklı potansiyellerde baz pH sınırın zamanla değişimi

Yürütücü kuvvet olarak potansiyel fark kullanılan EDBM prosesinde iyon göçünün temel etkeni olan potansiyel fark ürün verimini birinci dereceden etkileyen en önemli faktördür. Gerilim artışı hücreden geçen akım yoğunluğunu dolayısıyla molar akıyı

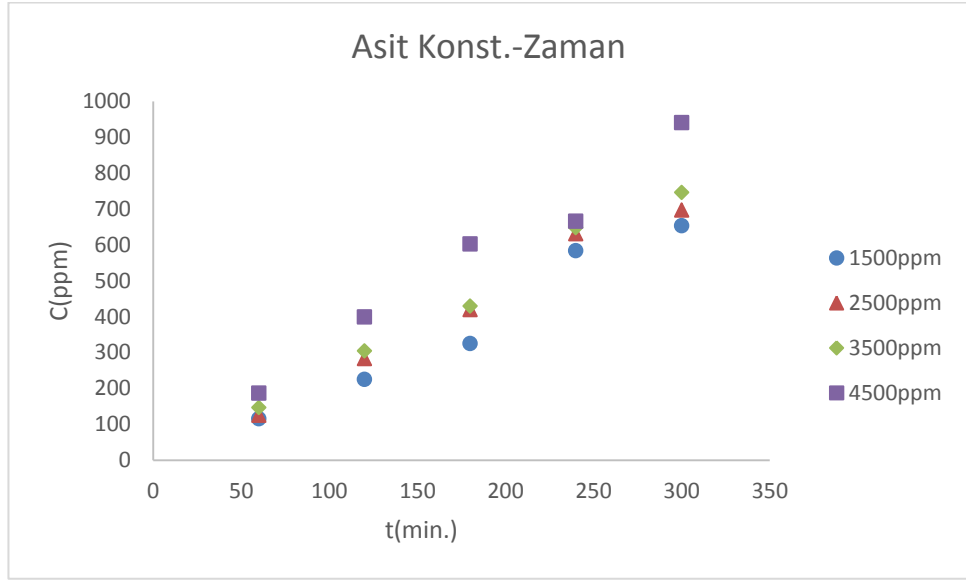
artırmaktadır. Molar akıdaki artış da iyonların anot ve katoda göçünü hızlandırarak kütle aktarım katsayısının artmasına sebep olur.

Deneylerde sıcaklık konsantrasyon ve debi sabit tutularak 5, 7,5, 8,5, 10 voltlarda hücrelerdeki NH_3 ve HCl konsantrasyonlarının değişimi, akım değişimi ve pH değişimi incelenmiştir. 2500 ppm ve 25°C 'de çalışılan deneylerde membranların yüksek potansiyellerden etkilenme olasılığı göz önünde bulundurularak azdan çoğa doğru gidilmiştir.

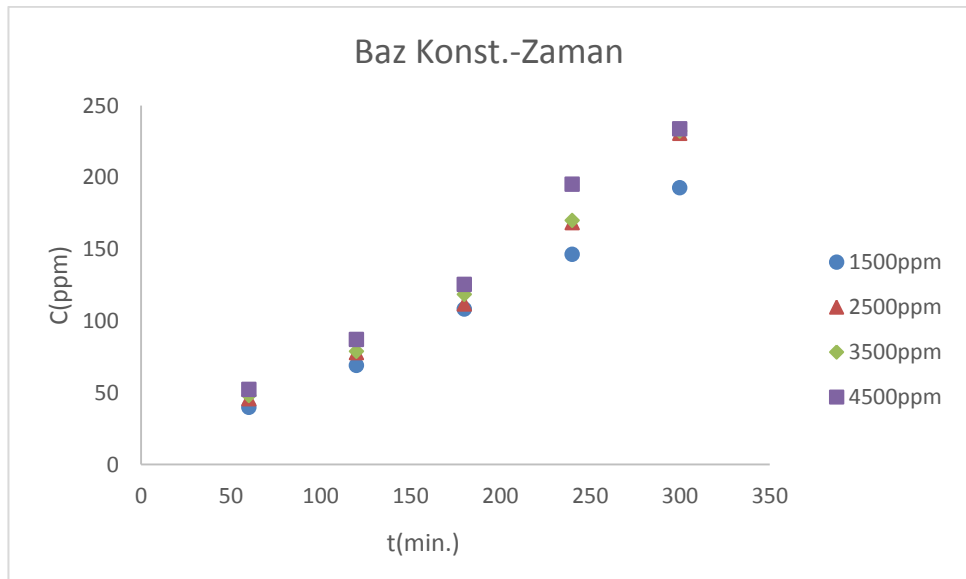
Sonuç olarak potansiyel arttıkça aynı zamanda asit ve baz oluşum miktarları artmış ve bu sonuç akım değerinin artmasıyla desteklenmiştir.

4.2. Başlangıç Tuz Konsantrasyonun Amonyak ve Hidroklorik Asit Üretimine Etkisi

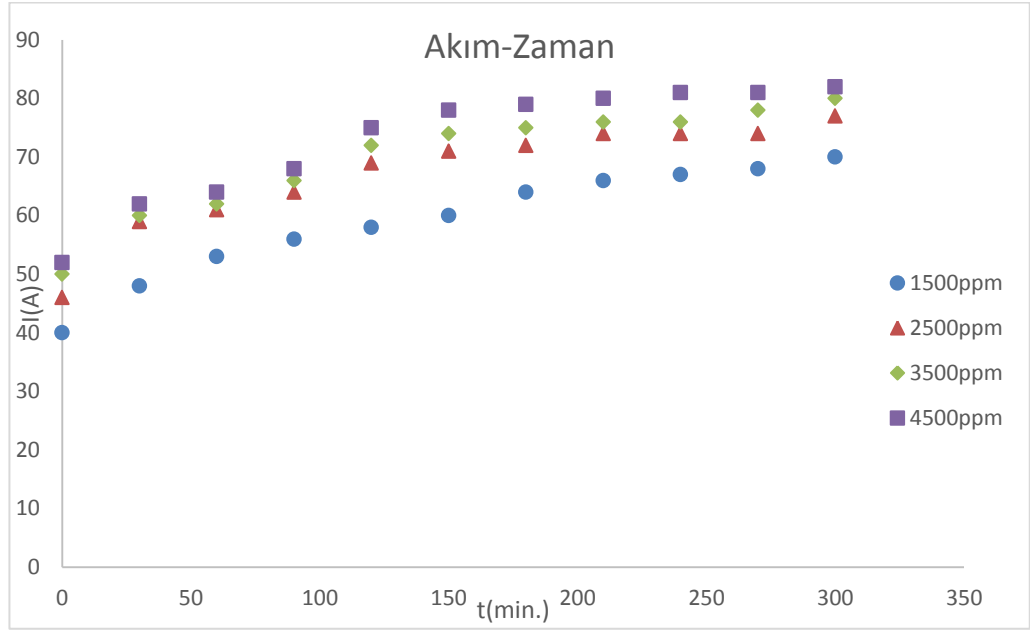
Amonyum klorürden hidroklorik asit ve amonyak üretmek için yapılan deneylerde konsantrasyon değişiminin sisteme etkisi sabit sıcaklık, sabit potansiyel, sabit akış hızında gözlemlenmiştir. Sıcaklık 25°C , akış hızı 0,38 lt/dk, 5V'luk bir yürütücü kuvvet potansiyeli altında amonyak ve hidroklorik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi, akımın zamanla değişimi ve pH'nın zamanla değişimi takip edilmiştir. Bu değişimler Şekil 4.6-10 grafiklerinde verilmiştir.



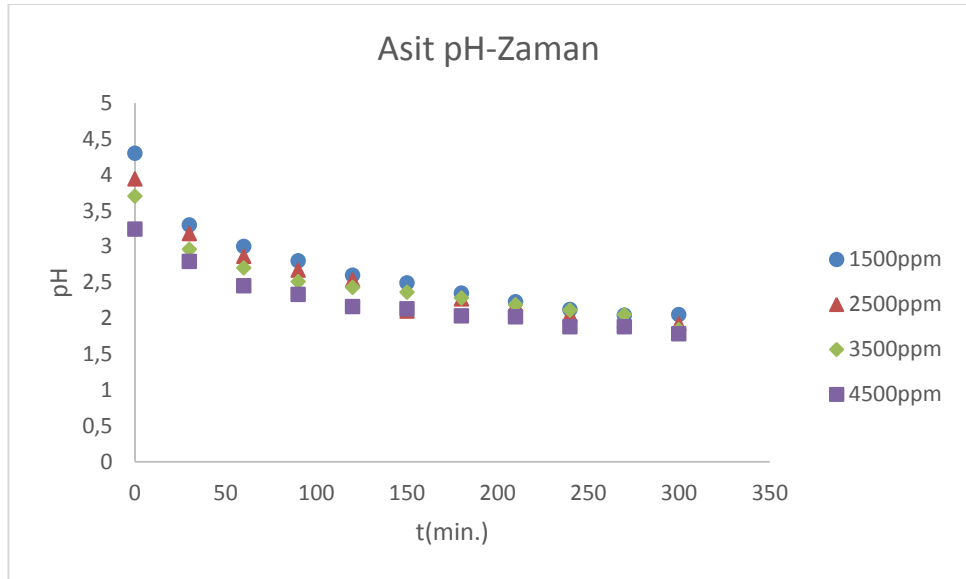
Şekil 4.6. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



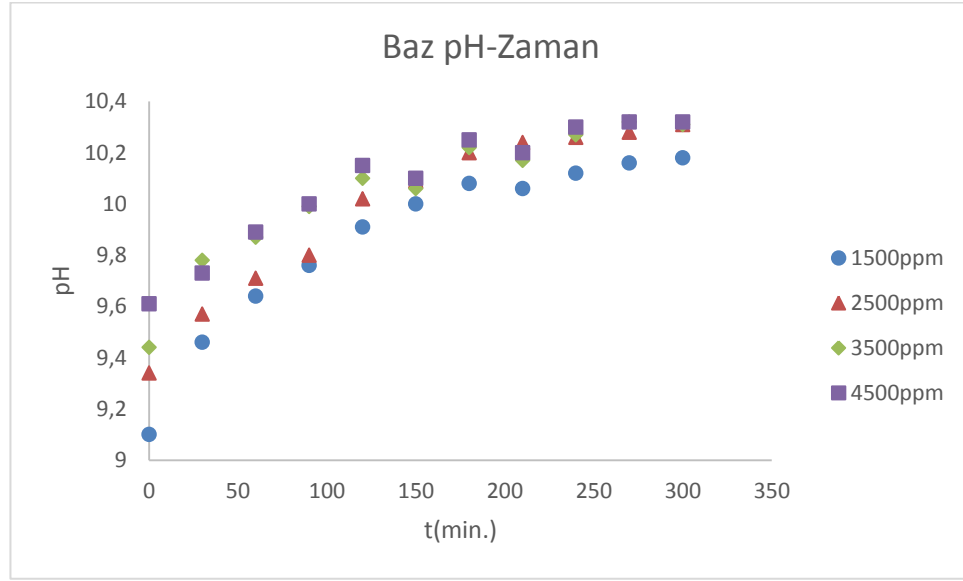
Şekil 4.7. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.8. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında zamanla akım değişimi



Şekil 4.9. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında zamanla asit pH'nın değişimi



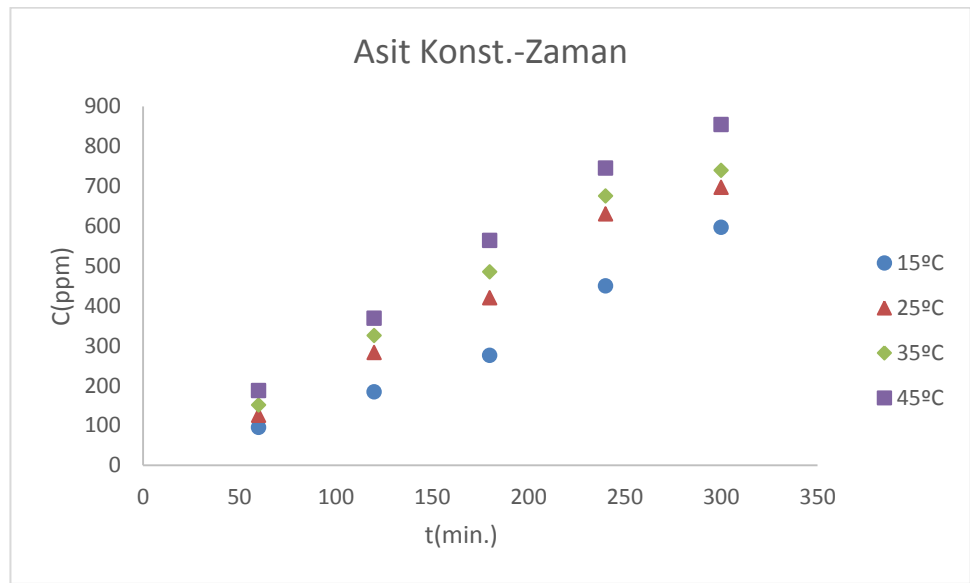
Şekil 4.10. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında baz pH sınırının zamanla değişimi

Diyaliz ve elektrolizin bileşiminde oluşan ve bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip olan membranlar boyunca iyonların aktarıldığı elektrodializ sisteminde konsantrasyon artışıyla verimin artması beklenir. Yürütücü kuvvet olarak potansiyel farkın etkin olduğu elektrodializ sisteminde diyaliz için temel yürütücü güç olan konsantrasyon farkından da yararlanılır. Aynı zamanda serbest iyon sayısı artacağından iletkenlik dolayısıyla iyon göçünde artacaktır(Erkman 2013). Buna rağmen düşük potansiyelerde akımın dolayısıyla oluşum hızının düşük olması ve düşük akış hızlarında akış ile hücre içinde üretilen gazın hücre dışına tam olarak taşınamamasından dolayı konsantrasyon değişimleri arasında fazla bir fark görülmemiştir. Bu sonuç grafiklerde de net bir şekilde gözükmemektedir.

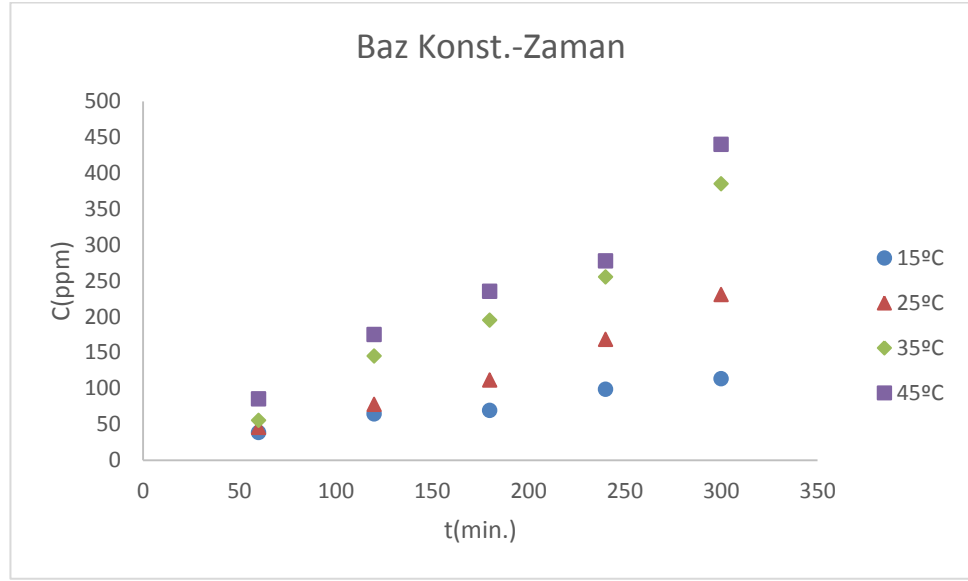
Yüksek potansiyelerde, akımın dolayısıyla oluşum hızının yüksek olması ve düşük akış hızlarında gaz taşınımının düşük olması sebebiyle konsantrasyon değişiminden kaynaklanan oluşum farkı yüksek akış hızlarındaki kadar net değildir. Yüksek konsantrasyonlarda ve yüksek potansiyelerde gaz oluşumunun daha fazla olması aynı zamanda yüksek akış hızını gerektirir ki eğer düşük akış hızlarında çalışılırsa membran ve elektrot yüzeylerinde biriken gazlar ek bir direnç oluşumuna sebep olur. Bu direnç de akımın ve oluşum hızının düşmesine sebebiyet verir.

4.3. Sıcaklığın Amonyak ve Hidroklorik Asit Üretimine Etkisi

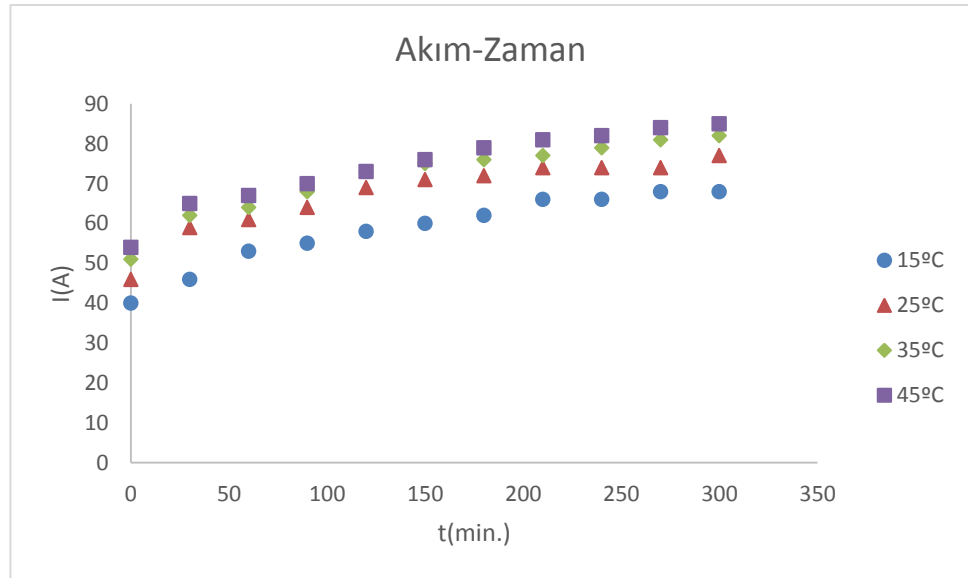
Deneylerde 15, 25, 35, 45 derece olmak üzere dört farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Akım 5V, konsantrasyon 2500ppm ve çalışma süresinin 300 dk olarak sabit alındığı deneylerde sıcaklıkla amonyak ve hidroklorik asit konsantrasyon değişimi, pH değişimi, akım değişimi takip edilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.11-15’de gösterilmiştir.



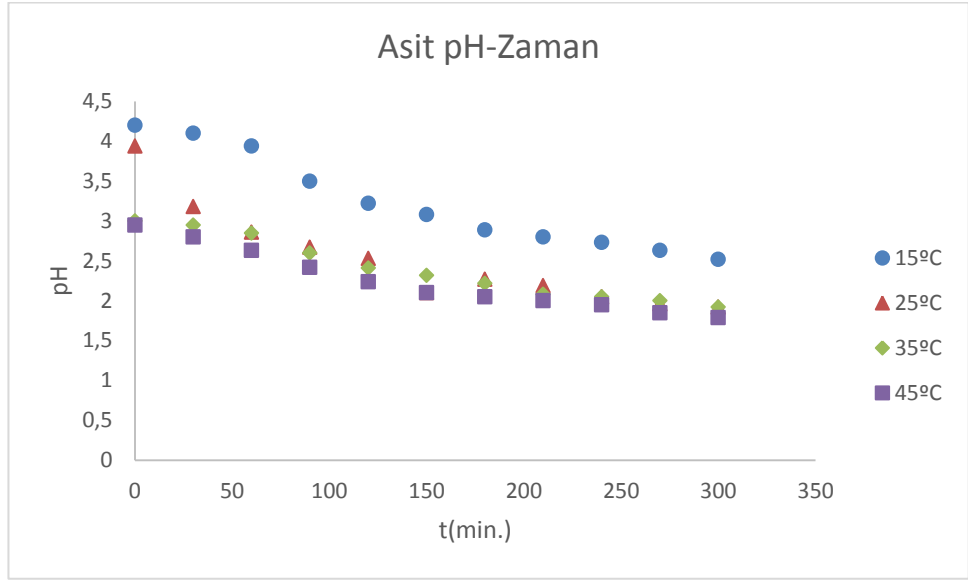
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



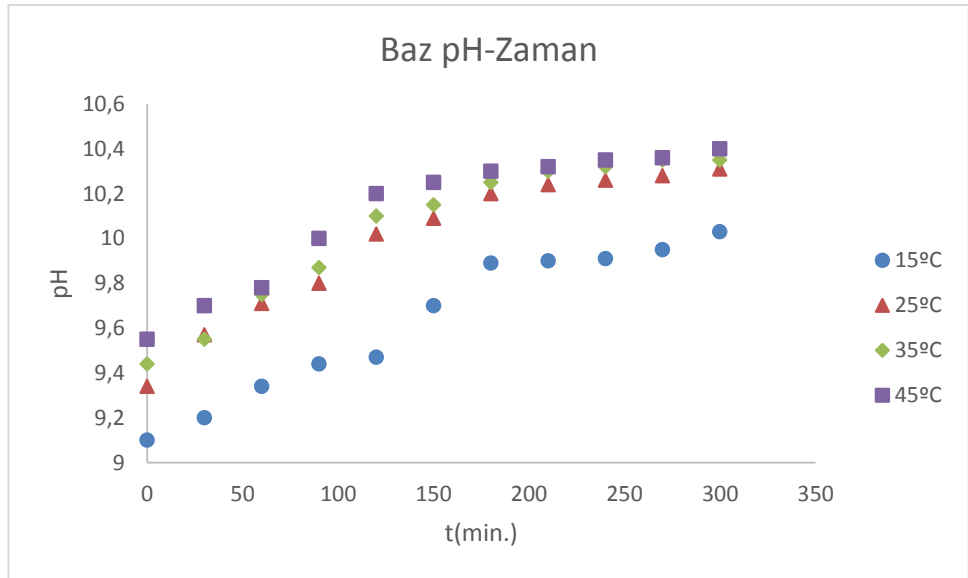
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda akımın zamanla değişimi



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda asit pH'nın zamanla değişimi



Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda baz pH'nın zamanla değişimi

Sıcaklık arttıkça amonyum klorürün çözünürlüğü, iyonlaşma hızı artar. Çözeltinin iyonlaşma hızının artması membranlardaki akıyı, asit ve baz oluşumunu hızlandırır. Membranlardan kütle aktarım katsayısı fick yasasıyla ifade edilir. Yayıncılık katsayısı olan D , Stokes-Einstein eşitliği ile ifade edilir. Eşitlik 4.1'de görüldüğü gibi sıcaklık

artışı yayınlık katsayısını, yayınlık katsayısı da birim zamanda membrandan geçen madde miktarını arttırır. Yapılan deneylerde de bu artış rahat bir şekilde görölmektedir.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \quad (4.1)$$

5. SONUÇ

Bu çalışmada, bipolar membranlı elektrodializ sistemiyle sulu amonyum klorür çözeltilerinden amonyak ve hidroklorik asit üretimine elektriksel potansiyel fark, sıcaklık ve başlangıç NH_4Cl konsantrasyonu gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir.

Yapılan deneylerde potansiyel fark 5V'dan 10 V'a artırıldığında üretilen asit miktarı yaklaşık olarak 1,5 kat, baz miktarı ise yaklaşık olarak 3 kat artmıştır. Sıcaklık 15°C'de iken üretilen asit toplam asit miktarının %35'i ve üretilen baz toplam bazın % 14'ü iken sıcaklık 45°C çıkarıldığında üretilen asit % 50'ye baz ise % 55'e çıkmıştır. 1500 ppm NH_4Cl başlangıç tuz konsantrasyonunda 654 ppm asit ve 193 ppm baz üretilirken 4500 ppm de 940 ppm asit ve 234 ppm baz üretilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, amonyak ve hidroklorik asit üretimi üzerine en etkin faktörlerin potansiyel fark ve sıcaklık olduğu başlangıç tuz konsantrasyonunun ise diğer parametrelere göre daha az etkin olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Alcaraz , A. , Wilhelm, G. , Wessling, M. and Ramirez, P. , 2001. The Role of the Salt Electrolyte on the Electrical Conductive Properties of Polymeric Bipolar Membrane. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 513.
- Alvarez, F. , Alvarez, R. , Coca, J. , Sandeaux, J. , Sandeaux, R. ve Gavach, C. , 1997. Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 123, 61-69.
- Amokrane, A. , Comel, C. ve Veron, J. , 1997. Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation. *Water Research*, 31 (11), 2775-2782.
- Anonim, 2006. Soda Külü ve Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Ankara.
- Aritomi ,T. , Boomgaard, T. , and Strathmann , H. , 1996. Current-Voltage Curve of a Bipolar Membrane at High Current Density. *Desalination*, 104,13-18.
- Baker, R. W.; Lokhandwala, K. A.; He, Z.; Pinnau, I., 2001. Processes Including PSA and Membrane Separation for Separating Hydrogen from Hydrocarbons. U.S. Patent 6,183,628.
- Balster, J. ,Sumbharaju , R. ,Pünt , I. , Stamatialis,D. F. , Jordan ,V. andWessling, M., 2007. Asymmetric bipolar membrane: A Tool to Improve Product Purity. *Journal of Membrane Science*, 287, 249-256.
- Bassignana , I. C. and Reis , H. , 1983. Ion transport and Water Dissociation in Bipolar Ionexchange Membranes . *Journal of Membrane Science*, 15.
- Datta , R. And Henry, M. , 2006. Lactic Acid: Recent Advances in Products, Processes and Technologies — a Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 81(7), 1119–1129.
- Erkmen, J. 2013. Boraksın Bipolar Membranlı Bir Hücrede Elektrodializi İle Borik Asit Ve Sodyum Hidroksit Üretimi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.
- Feng, H. , Huang, C. and Xu. T. , 2008. Production of Tetramethyl Ammonium Hydroxide Using Bipolar Membrane Electrodialysis.*Industrial and Engineering Chemistry Research*,47 (20), 7552–7557.
- Frilette, V. J., 1956. Preparation and Characterization of Bipolar Ion Exchange Membranes. *Journal of Physical Chemistry*. 60.
- Forster, M. 2012. Investigations for the environmentally friendly production of Na₂CO₃ and HCl from exhaust CO₂, NaCl and H₂O. *Journal of Cleaner Production*, 23, 195-208.
- Fu, R. Q., Xue, Y. H. , Xu, T.W. , Yang, H.Y. , 2005. Fundamental Studies on the Intermediate Layer of a Bipolar Membrane Part IV. Effect of Polyvinyl Alcohol (PVA), on Water Dissociation at the Interface of a Bipolar Membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285.
- Gao*, C. ,Dong, Y. ,Zhang, H. Zhang, J. 2007. Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, 15, 1419-1425
- Gilery, B., Dr. Bailly,M., and Bar, D.,2002. Production of organic or amino acids by bipolar membrane electrodialysis. the16th International Forum on Applied

- Electrochemistry; Cleaner Technology -Challenges and Solutions .November 10-14, Amelia Island Plantation, FL.
- Heijne, A. , Hamelers, H . , Wilde. V. , Rozendal. R.A. , Cees J. N. , Buisman, C.J.N, 2006. A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science Technology*, 40 (17), 5200–5205.
- Huang, C. and Xu, T. , 2006. Comparative Study on the Regeneration of Flue-Gas Desulfurizing Agents by Using Conventional Electrodialysis (ED) and Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED). *Environmental Science Technology*, 40 (17), 5527–5531.
- Kasikowski, T. ,Buczowski, R. ,Dejewska, V. ,Peszyn'ska-Białczyk, K. Lemanowska, E. Iglin'ski, B., 2004. Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing. *Journal of Cleaner Production*, 12, 759–769.
- Kasikowski, T. ,Buczowski, R. ,Lemanowska, E., 2004. Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study. *Journal of Environmental Management*, 73, 339–356
- Kasikowski, T. ,Buczowski, R. ,Cichosz, M. 2008. Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products. *Int. J. Production Economics*, 112, 971–984.
- Koter, S. and Warszawski, A. , 2000. Electromembrane Processes in Environment Protection. *Polish Journal of Environmental Studies*. 9, 45-56.
- Koyuncu, İ. , 2001. Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kraaijeveld, G. , Sumberova, V. , Kuindersma, S. and Wesselingh, H. , 1995. Modeling Electrodialysis Using the Maxwell-Stefan Description. *Chemical Engineering Journal*, 57, 163- 176.
- Krol, J. J. , 1997. Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes. University of Twente.
- Krol, J. J. , Jansink, M. , Wessling, M. And Strathmann, H. , 1998. Behaviour of Bipolar Membranes at High Current Density: Water Diffusion Limitation, Separation and Purification Technology. *Desalination*, 14 , 41–52.
- Lameloise, M. L. , Matinier, H. ve Fargues, C. , (2009). Concentration and purification of malate ion from a beverage industry wastewater using electrodialysis with homopolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 343: 73-81.
- Mafe, S. , Ram'irez, P. ve Alcaraz, A. , (1998). Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane. *Chemical Physics Letters*, 294, 406-412.
- Merbel, N. C. , Hageman, J. J. and Brinkman, U. A. , 1993. Membrane-based Sample Preparation for Chromatography. *Journal of Chromatography*, 634, 1-29.
- Molnar, E. , Nemestothy, N. ve Belafi-Bako, K. , 2010. Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid. *Desalination* , 250: 1128-1131.
- Mulder, M. , 1996. Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Noble, R. D. ve Stern, S. A. , 1995. Membrane Separation Technology principles and applications, Membrane Science and Technology Series 2, Department of Chemical Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424, USA.

- Özkan, Ü. , 2007. Tekstil Endüstrisi Proses Suyu Hazırlanmasında Membran Proseslerin Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pinto, C.G. , Laespodo, E. D. , Pavan, J. L. P. and Cordero, B. M. , 1999. Analytical Applications of Separation Techniques Through Membranes. *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.
- Sadrzadeh, M. and Mohammadi, T. , 2009. Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation. *Desalination*, 249, 279-285.
- Salt, Y. and Dinçer, S. , 2006. An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes . *Journal of Engineering and Natural Sciences* , 2006/4.
- Sayın, G. ,Aygören, E. ,Olcasoy, İ. 2006. Soda Külü ve Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Ankara.
- Scott, K. , 1994. Membrane Materials, Transport and Electrodialysis. An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering. The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott, K. , Hughes, R. ,1996. Overview of The Application of Synthetic Membrane Processes. *Industrial Membran Separation Technology* (Eds). Blackie and Academic Professional. Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.
- Shee, F. L. T. , Angers, P. , and Bazinet, L. , 2007. Delipidation of a Whey Protein Concentrate by Electroacidification with Bipolar Membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (10), 3985–3989.
- Shi, S. , Lee, Y. H. , Yun, S. H. , Hung, P. V. X. ve Moon, S. H. , 2010. Comparisons of fish meat extract desalination by electrodialysis using different configurations of membrane stack. *Journal of Food Engineering*, 101, 417-423.
- Simons, R. , and Khanarian, G. , 1978. Water Dissociation in Bipolar Membranes Experiments and Theory. *Journal of Membrane Biology*, 38.
- Simons ,R., 1993. Peration of a High Performance Bipolar Membrane. *Journal of Membrane Science*. 78, 13-23.
- Singh, R. , 2006. Hybrid Membran System for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations. Elsevier Science & Technology Books.
- Strathmann H. and Koops G. H. , 2000. Process economics of the electrodialytic water dissociation for the production of acid and base, in: A. J. B. Kemperman (Ed.), *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede, pp. 193–218
- Strathmann, H. , 1994, *Electrodialytic Membrane Processes and Their Practical Application*, *Studies in Environmental Science* 59 *Environmental Oriented Electrochemistry*, C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 495-533.
- Wang, Y. , Zhang, X. ve Xu, T. , 2010. Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids. *Journal of Membrane Science* , 36, 294-301.
- Wilhelm, F. G. , Punt, I. , Vegt, N. F. A. van der, Wessling, M. , Strathmann, H. , 2001. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid-base electrodialysis, *Journal of Membrane Science* 182 ,13-28.

- Wilhelm, F. G, Pünt, I. , Vegt, N. F. A. , Strathmann, H. , and Wessling, M. , 2002. Asymmetric Bipolar Membranes in Acid–Base Electrodialysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41 (3), 579–586.
- Xu, T. , 2002. Electrodialysis Process with Bipolar Membranes in Enviromental Protection. *Resources. Conservation & Recycling*, 37 ,1-22.
- Xu, T. , 2005. Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective. *Journal of Membrane Science*. 263,1-29.
- Xu, T. and Huang, C. , 2008. Electrodialysis-based Separation Technologies: A Critical Review. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) AIChE Journal*, 54 (12), 3147–3159
- Yu, L., Guo, Q., Hao, J., jiang, W., 2000. Recovery acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 129,283-288.
- Zhanga, Y. , Bruggena, B. V. , Pinoy, L. ve Meesschaertc, B. , 2009. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 332, 104-112.

ÖZGEÇMİŞ

1988 tarihinde Gaziantep’te doğdu. İlköğretim 4. Sınıfı kadar Van Edremit’te, 4. Sınıftan sonra orta öğretiminin geri kalan kısmını Tekirdağ’da tamamladı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne Başladı. 2010 Yılında mezun oldu. 2010 yılının bahar döneminde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansa başladı. Halen devam etmektedir.