

**ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE
MODEL ÇÖZELTİLERDEN
SİTRİK ASİT GERİ KAZANIMI**

Beyhan Hacıoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran - 2006

**RECOVERY OF CITRIC ACID
FROM MODEL SOLUTIONS
WITH ELECTRODIALYSIS METHOD**

Beyhan Hacıoğlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June- 2006

**ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE
MODEL ÇÖZELTİLERDEN
SİTRİK ASİT GERİ KAZANIMI**

Beyhan Hacıoğlu

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman: Doç. Dr. Altan Güvenç

Haziran – 2006

BEYHAN HACIOĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Elektrodiyaliz Yöntemi İle Model Çözeltilerden Sitrik Asit Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Doç. Dr. Altan GÜVENÇ

Üye: Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye: Doç. Dr. Mustafa ANIK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

İlaç, gıda, kozmetik ve diğer kimyasal ürünlerde geniş ölçüde kullanılan sitrik asit ihtiyacı her yıl artmaktadır. Fermente mayalarından elde edilen sitrik asit üretimi için klasik metotlar; pH kontrolü için baz ilavesi, nötralizasyon, ısıtma ve filtrasyon, saflaştırma için iyon değişimi ve evaporasyon ile derişikleştirme dahil pek çok adımları içermektedir. Bu süreçlerin, büyük ölçüde atık üretmesi nedeniyle, elektrodializ tekniği, sitrik asidin klasik metotlarla geri kazanımına alternatif olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada sitrik asidin model çözeltilerden geri kazanımı, etkin bir membran ayırma süreci olan elektrodializ yöntemi ile incelenmiştir. Deneyler üç bölmeli bir elektrodializ hücresinde, kesikli geri döngülü olarak yürütülmüştür. Elektrodializ hücresinde Ionac MC 3470 katyon ve MA 3475 anyon değişim membranları kullanılmıştır. Model çözelti kullanılarak yapılan deneylerde uygulanan gerilimin, çözelti akış hızının, başlangıç sitrik asit derişiminin ve pH değerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir.

Çalışmalar sonucunda; % 96.88'lik bir akım verimi ve 6.48 kWh/kg'lık enerji tüketimi ile 270. dakikada % 99.5'lik sitrik asit geri kazanımına; 15 Volt gerilimde, 2.60 mL/s çözelti akış hızında, 8.0 g/L başlangıç derişiminde ve pH=3.0 değerinde ulaşılmıştır.

Sonuçlar elektrodializin monopolar membranlar kullanılarak model çözeltilerden sitrik asit giderimi için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler

Elektromembran süreçleri

Sitrik Asit

Monopolar membranlar

SUMMARY

The requirement of citric acid, which is widely used in the field of pharmaceuticals, foods, cosmetics and other chemical products, is increasing every year. The traditional process for the production of citric acid from fermentation broth's consist of several steps, including base addition for pH control, neutralization, heating and filtration, ion exchange for purification and concentration by evaporation. Because of this process generates a considerable amount of waste, the electrodialysis technique uses as an alternative to the traditional citric acid recovery process.

In this study, the feasibility of the recovery of citric acid from its model solutions by electrodialysis, which is the one of the electrochemical membrane separation method, has been investigated. Experiments have been conducted at a three compartment cell by applying batch recirculation mode. Ionac MC 3470 cation and MA 3475 anion exchange membranes has been used in electrodialysis cell. In the experiments made by electrodialysis method with using model solutions, the effects of applied potential, flow rate, initial citric acid concentration and pH value were examined on the recovery of citric acid, current efficiency and energy consumption.

The result of studies; 99.5 % recovery of citric acid have been reached to with 96.88 % current efficiency and 6.48 kWh/kg energy consumption at 270th minute, at 15 volt potential, 2.60 mL/s flow rate , 8.0 g/L initial concentration and pH=3.0 value.

The results have indicated that electrodialysis is an effective method for recovery of citric acid from model solutions by using monopolar membranes.

Key Words

Electromembrane Process

Citric Acid

Monopolar membranes

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, bu çalışmayı yapabilmem için her türlü olanağı sağlayan, desteğini çalışmalarımın her aşamasında esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Altan GÜVENÇ'e;

Tez çalışmam sırasında yardımlarını gördüğüm başta Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU ve Araş. Gör. Murat DOĞRU'ya;

Elektrodiyaliz hücresinde kullandığım anyon ve katyon değiştirici membranları bana sağlayan ÖKOTEK Çevre Teknolojisi ve Kimya San. Ltd. Şti.'den Teknik koordinatör Çevre Mühendisi Burcu KALELİ'ye;

Başta Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN olmak üzere bölümdeki tüm hocalarıma ve bölüm elemanlarına,

Ayrıca bana her konuda destek olan olan, eşime ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRAN VE MEMBRAN SÜREÇLERİ	4
2.1. Membranın Tanımı.....	7
2.2. Membran Türleri	8
2.2.1. İzotropik membranlar.....	9
2.2.1.1. Mikro gözenekli membranlar	9
2.2.1.2. Gözeneksiz yoğun membranlar.....	10
2.2.1.3. Elektriksel yüklü membranlar	11
2.2.2. Anizotropik membranlar	12
2.2.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar.....	12
2.3. Polarizasyon Olayı ve Membran Kirlenmesi	13
2.3.1. Membran kirlenmesi	15
2.3.2. Derişim polarizasyonu	17
2.4. Membranlarda Ayırma Mekanizması ve Membran Süreçleri.....	19
2.4.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri	20
2.4.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri	20
2.4.2.1. Ters ozmoz (hiperfiltrasyon)	23
2.4.2.2. Ultrafiltrasyon	24
2.4.2.3. Mikrofiltrasyon	26
2.4.3. Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri	26

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3. ELEKTRODİYALİZ	29
3.1. Elektrodializ Sürecinin Prensipleri.....	29
3.2. Süreç Parametreleri	30
3.3. Elektrodializ Hücresi.....	33
3.4. İyon Değişim Membranları	34
3.4.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması.....	34
3.4.2. İyon değişim membranlarının özellikleri.....	37
3.5. Elektrotlar ve Özellikleri.....	39
3.6. Elektrodializ Membranlarında Taşınım	42
3.6.1. Sınırlı akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu	42
3.6.2. Akım verimi ve enerji tüketimi.....	44
3.6.3. Elektrodializ ve diğer ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması	46
3.7. Elektrodializ Uygulamaları	48
3.7.1. Tuz Giderme.....	49
3.7.1.1. Tuzlu suda tuz giderimi	49
3.7.1.2. Deniz suyunda tuz giderimi	49
3.7.2. Gıda ve Süt Endüstrileri	50
3.7.2.1. Süt ürünleri	50
3.7.2.2. Meyve suları	50
3.7.3. Elektrodializin Diğer Uygulamaları.....	51
4. SİTRİK ASİT	52
4.1. Sitrik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	53
4.2. Sitrik Asidin Doğada Bulunduğu Yerler.....	53
4.3. Sağlık Açısından Sitrik Asit.....	54
4.4. Sitrik Asidin Kullanım Alanları.....	54
4.5. Sitrik Asidin Depolanması ve Saklanması.....	55

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	56
5.1. Deney Düzenegi	56
5.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar ve Kimyasal Maddeler	59
5.3. Elektrodializ Hücresinde Kesikli Geri Döngülü Çalışma	60
5.4. Sitrik Asit Tayini	62
5.5. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	62
5.5.1. Geri kazanım yüzdesi	63
5.5.2. Akım verimi	63
5.5.3. Enerji tüketimi	64
6. DENEYSEL SONUÇLAR	65
6.1. Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	65
6.1.1. Geri kazanım yüzdesi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine deneysel değişkenlerin etkisinin incelendiği deney sonuçları	66
6.1.1.1. Uygulanan gerilimin etkisi	66
6.1.1.2. Çözelti akış hızının etkisi	66
6.1.1.3. Başlangıç sitrik asit derişiminin etkisi	66
6.1.1.4. pH değerinin etkisi	67
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	85
7.1. Uygulanan Gerilimin Etkisi	85
7.2. Çözelti Akış Hızının Etkisi	87
7.3. Başlangıç Sitrik Asit Derişiminin Etkisi	88
7.4. pH Değerinin Etkisi	89
8. EK AÇIKLAMALAR	90
9. KAYNAKLAR	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bir membran ile ayrılmış fazların şematik gösterimi	4
2.2. Bir membran ile ayrılmış iki fazlı sistemin şematik gösterimi	7
2.3. Mikro gözenekli bir membranın şematik gösterimi.....	9
2.4. Gözeneksiz yoğun bir membranın şematik gösterimi.....	10
2.5. Elektriksel yüklü bir membranın şematik gösterimi	11
2.6. Zamanın bir fonksiyonu olarak akı davranışı	13
2.7. Basıncın yürütücü güç olduğu membran süreçlerinde, kütle taşınımına karşı dirençlerin çeşitli türlerinin şematik gösterimi	14
2.8. Zamana karşı akı azalmasında derişim polarizasyonu ve kirliliğin ayırımı ..	15
2.9. Farklı derişimlerde iki çözeltinin, membran diyalizi ile ayırımında oluşan derişim gradientinin şematik gösterimi.....	17
2.10. Membran yüzeyindeki sınırlayıcı film tabakasının şematik gösterimi	18
2.11. Membran süreçlerinde derişim profili, (a) Basıncın yürütücü güç olduğu süreçlerdeki profil ve (b) taşınımın difüzyon ile gerçekleştiği durumlardaki profil.....	19
2.12. Membran taşınımında yürütücü kuvvetler ve akılar	20
2.13. Ozmoz olayı ve ozmotik basıncın doğuşu	23
3.1. Elektrodializinin prensibi.....	30
3.2. Hücre çiftine uygulanan dirençler.....	32
3.3. İyon değiştirici membranın akım – gerilim karakteristiği	32
3.4. Çeşitli iyon derişimleri için iyon değiştirici membranın akım- gerilim karakteristiği	33
3.5. Bir iyon değişim membranının modeli	35
3.6. Üç boyutlu tipik elektrot malzemelerinin elektron mikroskobu ile görünümü (a) karbon kumaş, (b) karbon keçe, (c) ağ şekilli camsı karbon	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.7. Elektrodializ sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminer sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C, iyon derişimi, b ve m alt indisleri yığın çözeltiliyi, c ve d üst indisleri ise derişik ve seyreltik akımı ifade eder).....	43
3.8. Elektrodializ sistemlerinde gerçekleşen enerji tüketimi ile teorik enerji tüketiminin karşılaştırılması.....	45
3.9. Ters ozmoz ve elektrodializin işlem prensibi	46
3.10. Besleme çözeltilisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodializ ve ters ozmosdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterim	47
3.11. Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	48
4.1. Sitrik asit çevrimi (Krebs Döngüsü)	55
5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi	56
5.2. Deney düzeneğinin gösterimi	57
5.3. Elektrodializ hücresinin bölümlerinin şematik gösterimi	58
5.4. Elektrodializ hücresinin bölümlerinin gösterimi	58
5.5. Inolab Level 1 pH metre	60
5.6. Sitrik asidin elektrodializ yöntemi ile giderilmesi	61
6.1.1. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ giderim yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	79
6.1.2. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	79
6.1.3. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	80
6.1.4. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ giderim yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)	80
6.1.5. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
6.1.6.	Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)	81
6.1.7.	Farklı derişim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ giderim yüzdesi (E=15Volt; pH=3.0; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	82
6.1.8.	Farklı derişim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi (E=15Volt; pH=3.0; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	82
6.1.9.	Farklı derişim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi (E=15Volt; pH=3.0; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	83
6.1.10.	Farklı pH değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ giderim yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$; E=15 Volt; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	83
6.1.11.	Farklı pH değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$; E=15 Volt; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	84
6.1.12.	Farklı pH değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$; E=15 Volt; çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s)	84
7.1	Uygulanan farklı gerilim değerleri için akım-gerilim karakteristiği (8.0 g/L başlangıç derişimi, çözeltili akış hızı $Q_c = 2.60$ mL/s, pH=3.0).....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Olaylarla ilgili eşitlikler	5
2.2. Bazı membran süreçleri ve yürütücü güçler	6
2.3. 2000 yılı dünya membran pazarı, yıllık satış ve büyüme değerleri	6
2.4. Membran ayırma süreçleri ve uygulamaları	21
3.1. Katyon ve anyon değişim membranlarında kullanılan iyon değişim grupları	37
3.2. En çok kullanılan elektrot malzemeleri	40
3.3. Elektrodializ uygulama alanları	48
4.1. Sitrik asidin çeşitli bitkilerde ve sebzelerde bulunma oranları	53
4.1. Sitrik asidin hayvansal dokularda bulunma oranları.....	54
5.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranların özellikleri.....	59
6.1.1. 7.5 V gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q _ç =2.60 mL/s)	68
6.1.2. 15 V gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q _ç =2.60 mL/s)	69
6.1.3. 30 V gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q _ç =2.60 mL/s)	70
6.1.4. 45 V gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q _ç =2.60 mL/s)	71
6.1.5. 1.0 mL/sn çözelti akış hızı için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; 15 Volt).....	72
6.1.6. 2.60 mL/sn çözelti akış hızı için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; 15 Volt).....	73
6.1.7. 6.80 mL/sn çözelti akış hızı için deney sonuçları (8.0 g/L C ₆ H ₈ O ₇ derişimi; pH=3.0; 15 Volt).....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.1.8. 8.0 g/L $C_6H_8O_7$ için deney sonuçları (E=15 Volt; pH=3.0; çözelti akış hızı=2.60 mL/s).....	75
6.1.9. 16.0 g/L $C_6H_8O_7$ için deney sonuçları (E=15 Volt; pH=3.0; çözelti akış hızı=2.60 mL/s).....	76
6.1.10. pH=3.0 $C_6H_8O_7$ için deney sonuçları (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi, E=15 Volt; çözelti akış hızı=2.60 mL/s).....	77
6.1.11. pH=4.0 $C_6H_8O_7$ için deney sonuçları (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi, E=15 Volt; çözelti akış hızı=2.60 mL/s).....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Elektrot yüzey alanı (cm ²)
ADM	Anyon değişim membranı
ATP	Adenozin Tri Fosfat
C	Sitrik asit derişimi (g/L)
C ₀	Başlangıç sitrik asit derişimi (g/L)
E	Gerilim (Volt)
F	Faraday sabiti (96500 As/eşg)
<i>F</i>	Ayarlı 0.1N sodyum hidroksit çözeltisinin faktörü
<i>i</i>	Akım yoğunluğu (A/cm ²)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KDM	Katyon değişim membranı
M _E	Sitrik asidin eşdeğer ağırlığı (64,04g/eş g)
<i>n_i</i>	Elektrodiyaliz hücresi içindeki membran çifti sayısı
N	Ayarlı sodyum hidroksit (NaOH)' in normalitesi
Q _ç	Çözeltisi akış hızı (mL/s)
R	Yığın direnci (ohm)
S	Deney numunesinin titrasyonu için sarf edilen ayarlı 0.1N sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi (L)
T	Mutlak sıcaklık (K)
Δn	Molar akı (eşg/L)
t	Zaman (s)
V	İşlem gören çözelti hacmi (L)

1. GİRİŞ

Sitrik asit doğal bir bileşiktir. Her hücrenin enerjiye ihtiyacı vardır ve bu enerji ATP olarak bilinen bileşenden sağlanır. ATP başlıca sitrik asit döngüsündeki tepkimelerden üretilir; bu yüzden sitrik asit döngüsü solunum için zorunludur. Canlı hücreler sitrik asit olmadan işlevlerini gerçekleştiremezler (Othmer,1979). Antioksidan ve antikanserojen etkisi sebebiyle çok farklı alanlarda (ilaç, gıda, kozmetik ve diğer kimyasal ürünlerde) farklı amaçlar için kullanılan sitrik asidin ihtiyacı her geçen yıl artmakta ve dünya çapında üretiminin yılda beş milyon ton olduğu düşünülmektedir. Bu durum gittikçe büyüyen sitrik asit pazarına dikkati çekmektedir (Novalic et al., 1995).

Sitrik asit, ticari olarak yüksek miktarda sitrik asit içeren *Aspergillus niger* mayası kullanılarak sakkoroz veya melas gibi karbonhidratların yüzey kültür fermantasyonundan elde edilir. Sitrik asit bu teknoloji ile yarışacak hiçbir sentetik kaynağın bulunmadığı, makrofermentasyon süreci tarafından başarı ile geliştirilmiş tek organik asittir (Pazouki and Panda, 1998).

Diğer bir ticari üretim yöntemi ise, sitrik asit içeren çözeltideki kirleticilerin arındırılması amacı ile gerekli çöktürme işlemlerinden sonra filtrasyon sonucu sitrik asidin geri kazanılması şeklindedir. Bu yöntemde kireç ilavesinden sonra, sitrik asit kalsiyum sitrat olarak çöker ve çöken kalsiyum sitrat sülfürik asit ile muamele edilerek $CaSO_4$ 'ün ayrımı filtrasyon yöntemi ile gerçekleştirilir ve sitrik asit elde edilir. Bu yöntem uygulanabilir bir yöntem olmasına rağmen, bir ton sitrik asit üretimi için iki buçuk ton atık ortaya çıkarmaktadır (Bauer et al., 1989).

Çözücü ekstraksiyonu klasik elde etme metodlarına alternatif bir yöntemdir. Filtrasyon yönteminde kullanılan kireç, sülfürik asit ve diğer kirleticiler bu yöntemde kullanılmamaktadır (Pazouki and Panda, 1998). Alifatik aminlerin fermente mayasından estrakte edilmesi esasına dayanan yöntem de sıvı-sıvı ekstraksiyonu temel alınır (Röhr et al., 1983).

Yukarıda bahsedilen klasik yöntemler haricinde, pazar payı giderek büyüyen sitrik asidin geri kazanılmasında daha az atıkla, daha ekonomik ve daha etkili bir yöntem kullanmak çok önemlidir.

Çevre dostu yöntemlerin arasında en yaygın olarak kullanılan, elektrokimyasal yöntemdir. Elektrokimyasal yöntemin uygulanan kimyasal yöntemlerden daha iyi sonuç verdiği ve daha küçük yatırım maliyeti gerektirdiği ortaya konulmuştur (Öğütveren ve Koparal, 1991). Yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal arıtım yöntemleri arasında elektrokoagülasyon, elektroflokülasyon, elektrokimyasal yükseltgeme ve membran destekli elektrokimyasal arıtım yöntemleri verilebilir (Grimm. et al.,1998). Seyreltik akımlar için uygulanan elektrokimyasal membran yöntemleri arasında en yaygın kullanılanı elektrodializdir (Spoor et al., 2002).

Elektrodializ elektrik yüklü membranların ve elektriksel potansiyel farkının yürütücü gücü altında iyonik türleri sulu çözeltilerden ayırmak için kullanılan bir elektrokimyasal ayırma sürecidir. Genelde bir elektrodializ hücresi, anyon ve katyon değiştirici membranların birbiri ardına iki elektrot arasına yerleştirilmesi ile oluşturulur. Elektrodializ endüstriyel elektrokimyada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ayırma süreci, iyonik çözeltileri derişikleştirmek, tuz çözeltilerini deiyonize etmek ve seyreltik akımlardan metal iyonlarının giderimi için kullanılır. Temel uygulaması içme suyu elde etmek için tuzlu suyun saflaştırılmasıdır. Aynı zamanda, kaplama endüstrisinden gelen durulama suyunu derişikleştirmek için kullanılır (Koene and Janssen, 2001, Güvenç and Karabacakoğlu, 2005).

Laboratuar ölçeğindeki, laktik asit ve itakonik asit gibi organik asitlerin sürekli bir elektrodializ sisteminde kendilerine karşılık gelen fermente mayalarından elde edilebilmesi, mikrobiyal asit üretkenliğinin değerini ortaya çıkarmıştır (Bauer et al.1991). Elektrodializ ayrıca peynir altı suyundan sitrik asit ve diğer önemli asitlerin geri kazanımında da kullanılarak, bu maddelerin özellikle bebek mamaları için mükemmel bir kaynak haline gelmesini sağlamıştır (Audinos, 1992; Batchelder, 1987; 1992; Lacey and Loeb, 1972).

Çevre dostu olarak bilinen elektrodializ son yıllarda sitrik asit geri kazanımında yaygın olarak kullanılan klasik metotlara alternatif bir yöntem olarak görülmektedir (Novalic et al., 1995). Özellikle sitrik asidin elektrodializ yöntemi ile geri kazanımında hücre konfigürasyonunun önemini ortaya çıkarmak için, bipolar ve

monopolar membranlar birlikte test edilmiştir Böylece daha az enerji tüketimi ve daha az atık ile sitrik asit geri kazanımı gerçekleştirilmiştir (Data and Bergamann,1996, Mancini et al.,1995; Sappino et al.,1996). Monopolar membranlar kullanılarak sitrik asit geri kazanımında yapılan bir diğer çalışmada, iyon ve su taşınım modellemesi yapılarak sitrik asit geri kazanımına olan etkileri incelenmiştir (Ling et al.,2001).

Bu çalışmada, elektrodializ yöntemi ile model çözelti kullanılarak, kesikli geri döngülü bir süreçte uygulanan gerilimin, çözelti akış hızının, başlangıç derişiminin ve pH değerinin sitrik asit geri kazanım yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri, her defasında tek etken yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

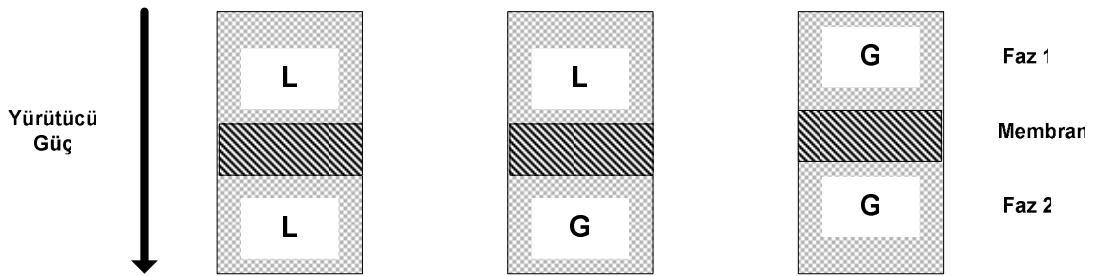
2. MEMBRAN ve MEMBRAN SÜREÇLERİ

Membran süreçleri; membran kullanımına dayanan, bir besleme akımındaki bir veya birkaç bileşenin membrandan seçici olarak geçip karışımdaki diğer bileşenlerin membran tarafından geçişine izin verilmemesine dayanan süreçlerdir (Mulder, 1997).

Membran süreçleri dört ana alanda kullanılır:

1. Moleküler ve partiküler karışımların ayrılmasında,
2. Aktif ajanların kontrollü salımında,
3. Membran reaktörler ve yapay organlarda,
4. Enerji dönüşüm sistemleri ve enerji depolamada (Scott and Hughes, 1996).

Membran ile ayırma süreçlerinde fazlar, iki sıvı, iki gaz veya gaz-sıvı fazları şeklindedir (Şekil 2.1.). Membran süreçlerinde oldukça büyük, gözle görülebilen partiküllerden (gaz veya sıvı fazdaki), mol ağırlıkları birbirlerinden çok küçük moleküllere ve iyonlara kadar geniş bir aralıkta bileşenlerin ayrılması yapılır (Scott and Hughes, 1996).



Şekil 2.1. Bir membran ile ayrılmış fazların şematik gösterimi (Mulder, 1997).

Membran ayırma yöntemlerini diğer ayırma tekniklerinden ayıran özellik membranın diğer bir faz olarak bulunmasıdır. Katı, sıvı ya da gaz olabilen bu faz ayırma işleminde bulunan iki yığın faz arasında bir ara yüzey sağlar ki bu da verimi ve seçiciliği artırabilir (Scott and Hughes, 1996). Membran kullanılan süreçlerde kütle membrandan bir türün mutlak geçiş hızı geçirgenlik, iki farklı maddenin geçiş hızları

arasındaki oran da seçicilik olarak adlandırılır. Seçicilik ve bunun yanı sıra akı membran ve membran süreçlerindeki en önemli özelliklerdendir (Pinto et al., 1999).

Membran aracılığıyla aktarım beslemedeki bileşenler üzerinde etkili bir itici gücün sonucunda oluşmaktadır. Pek çok durumunda membran aracılığıyla geçirgenlik hızı yürütücü güce orantılıdır. Örneğin, akı- itici kuvvet ilişkisi olaylara ait bir doğrusal eşitlik ile tarif edilebilir. Akı ve yürütücü kuvvet arasındaki oransal ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (2.1)$$

Burada A olaylara ait bir katsayı ve (dX/dx) yürütücü güçtür ve aktarım yönüne dik x koordinatı boyunca X gradienti olarak (sıcaklık, derişim, basınç) ifade edilir. Olaylara ait eşitlikler kütle aktarımı tanımlamasında yeterli değildir fakat ısı akısını, hacimsel akıyı, momentum akısını ve elektriksel akıyı tarif etmek için kullanılır (Mulder, 1997).

Olaylarla ilgili katsayılar ve yasalar ile ilgili akı ve kuvvetler şöyledir; difüzyon katsayısı (D, Fick yasası), geçirgenlik katsayısı (L_p , Darcy yasası), ısı yayınlılık (λ , Fourier yasası), kinematik vizkozite ($\nu = (\eta/\rho)$, Newton yasası) ve elektriksel iletkenlik ($1/R$, Ohm yasası). Ayrıca, olaylarla ilgili eşitlikler Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir (Mulder, 1997).

Çizelge 2.1. Olaylarla ilgili eşitlikler

Kütle akısı	$J_m = -D dc / dx$	(Fick)
Hacimsel akı	$J_v = -L_p dP / dx$	(Darcy)
Isı akısı	$J_h = -\lambda dT / dx$	(Fourier)
Momentum akısı	$J_n = -\nu dv / dx$	(Newton)
Elektriksel akı	$J_m = -1 / R dE / dx$	(Ohm)

Membran süreçleri, işlevleri ve farklı uygulama alanları ile ilgili olarak çok büyük değişiklik göstermelerine karşın sahip oldukları bazı ortak özellikler onları ayırma alanında çekici alternatifler haline getirmiştir (Çizelge 2.2.). Genellikle bu süreçler daha hızlı, daha verimli ve diğer ayırma tekniklerinden daha ucuzdur. Ek olarak, çoğu

durumda bu süreçler oda sıcaklığında yürütülürler. Bu da ısıya duyarlı türlerin işlenmesi ve ayrılmasında büyük üstünlük sağlar (Pinto et al., 1999).

Çizelge 2. 2. Bazı membran süreçleri ve yürütücü güçler (Mulder, 1997).

Membran süreçleri	faz 1	faz 2	yürütücü güç
mikrofiltrasyon	L	L	ΔP
ultrafiltrasyon	L	L	ΔP
nanofiltrasyon	L	L	ΔP
ters ozmoz	L	L	ΔP
gaz ayırma	G	G	ΔP
buhar geçirgenliği	G	G	ΔP
pervaporasyon	L	G	ΔP
elektrodiyaliz	L	L	ΔE
membran elektrolizi	L	L	ΔE
diyaliz	L	L	Δc
difüzyon diyalizi	L	L	Δc
termo-ozmoz	L	L	$\Delta T / \Delta p$
membran distilasyonu	L	L	$\Delta T / \Delta p$

Membran ile ayırma süreci yeni bir ayırma sürecidir, ticari hale gelmesi son 20-30 yılda olmuştur. Membran pazarı henüz küçük olsa da hızlı bir büyüme göstermektedir (Çizelge 2.3.).

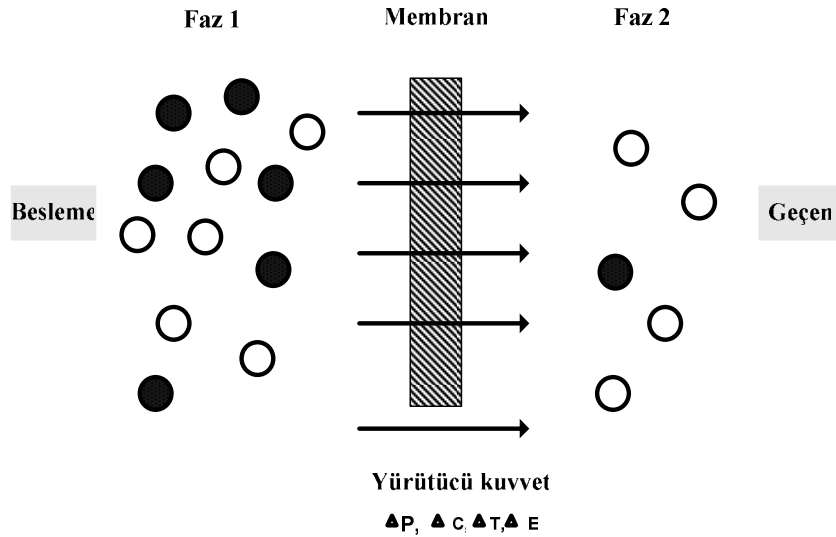
Çizelge 2.3. 2000 yılı dünya membran pazarı, yıllık satış ve büyüme değerleri (Strathmann, 2001).

SÜREÇ	2000 YILI SATIŞI (MİLYAR USD)	YILLIK % BÜYÜME
Hemodiyaliz / Filtrasyon	2200	8
Medikal Uygulama	350	2
Tuz Giderme	350	10
Atık Su Arıtımı	400	10
O ₂ /N ₂ Ayrımı	100	8
Gıda Endüstrisi	200	10
Biyokimya Endüstrisi	150	15
Elektrokimya	150	8
Analitik	150	10
Diğer	350	10
TOPLAM	4400	>8

2.1. Membranın Tanımı

Membran, her membran sürecinin kalbidir ve bir yarı geçirgen engel veya fazlar arasında bir ara yüzey olarak düşünülür (Mulder, 1997). Farklı membran ayırma süreçlerinde sürece özel membranlar kullanılır ve ayırma prensibi de buna göre farklılık gösterir. Bu yüzden membran için kesin bir tanım yapmak güç olmakla beraber genel olarak iki faz arasında seçici bir engel olarak tanımlanabilir (Merbel et al., 1993).

Bir membran sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.2’ de verilmiştir. Burada faz 1 genellikle besleme veya verici ve faz 2 sızıntı veya alıcı faz olarak adlandırılır. Genelde membranın mükemmel bir yarı geçirgen engel olmadığı bilinmesine rağmen, ayırma işlemi membranın verici fazdan sızıntı faza bazı bileşenleri diğerlerinden daha kolaylıkla taşıma yeteneğine sahip olması nedeniyle gerçekleşir (Merbel et al., 1993). Bir ayırma işleminde membran bazı molekülleri diğerlerinden daha hızlı taşımalıdır. Bu yüzden bazı bileşenler için yüksek ve diğerleri için düşük geçirgenliğe sahip olmalı yani seçici geçirgenliği yüksek olmalıdır (Weber, 1972).



Şekil 2.2. Bir membran ile ayrılmış iki fazlı sistemin şematik gösterimi (Mulder, 1997).

Membranların temel kullanım alanları; ayırma, geri kazanma ve saflaştırma olmasına rağmen, diğer önemli uygulamaları da; membranların belli tip reaktörler

içinde (elektrokimyasal hücreler, membran reaktörler), güç kaynaklarından (bataryalar, yakıt hücreleri) ve sensörlerde kullanılmalarıdır (Scott and Hughes, 1996).

Membranlarda ve membran süreçlerinde seçicilik ve akının yanı sıra mekanik, kimyasal ve ısı kararlılık da önemlidir. Ayrıca, membranlar için; kirlenme eğiliminin düşük olması, operasyon ortamı ile uyumu, ucuzluğu ve hasarsız üretimi de çok önemlidir (Scott and Hughes, 1996).

2.2. 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).

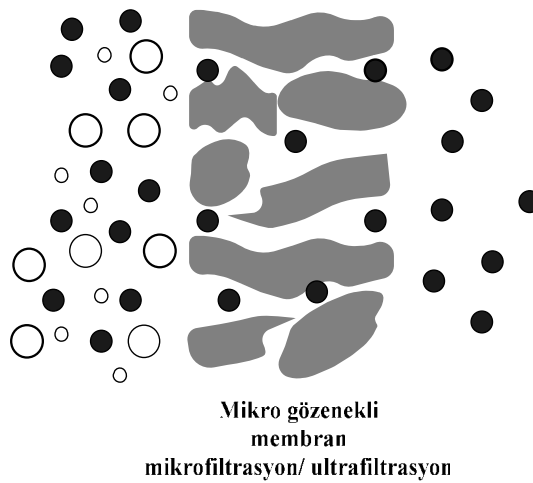
Membran türleri açısından ilk sınıflandırma, membranın doğasına bağlı olarak örneğin biyolojik ve sentetik membranlar şeklindedir. Bu iki tip membran birbirinden tamamen yapıda ve işlevde farklıdır. Biyolojik membranlar canlı ve cansız membranlar olarak iki alt gruba bölünürler. Gerçek bir ayırımda, 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 ayırım mekanizmasını ve uygulamalarını da kapsar (Mulder, 1997). Günümüzde en fazla kullanılan sentetik membranlar çok farklı kimyasal yapılara sahip olmaları ve farklı özellik göstermelerine karşın genel olarak 1) izotropik, 2) anizotropik ve 3) seramik, metal ve sıvı membranları olmak üzere üç grup altında sınıflandırılabilir. (Baker, 2001). Literatürde izotropik membranların simetrik, anizotropik membranların asimetric olarak adlandırıldığı görülmüştür (Merbel et al., 1993).

2.2.1. İzotropik membranlar

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

2.2.1.1. Mikro gözenekli membranlar

Bir mikro gözenekli membran, yapı ve fonksiyon bakımından klasik bir filtreye çok benzer (Şekil 2.3.). 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). 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 mikrofiltrasyon da olduğu gibi sadece mikro gözenekli membranlar tarafından gerçekleştirilir (Baker, 2001).

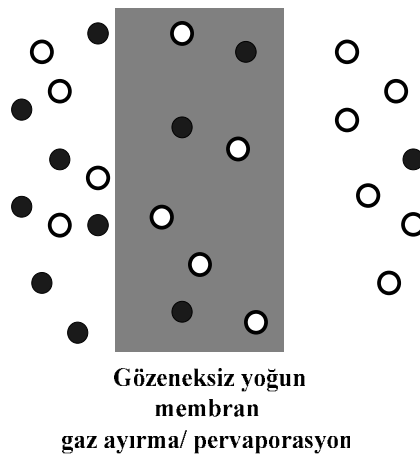


Şekil 2.3. Mikro gözenekli bir membranın şematik gösterimi (Baker, 2001)

2.2.1.2. Gözeneksiz yoğun membranlar

Gözeneksiz yoğun membranlar, yoğun bir film tabakası içerirler (Şekil 2.4). 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 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 filmde oluşan gözeneksiz yoğun membrandan bir molekülün geçebilmesi için molekülün 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 ozmoz yöntemlerinde çoğunlukla, işlemi gerçekleştirmek için gözeneksiz yoğun membranlar kullanılır (Baker, 2001).

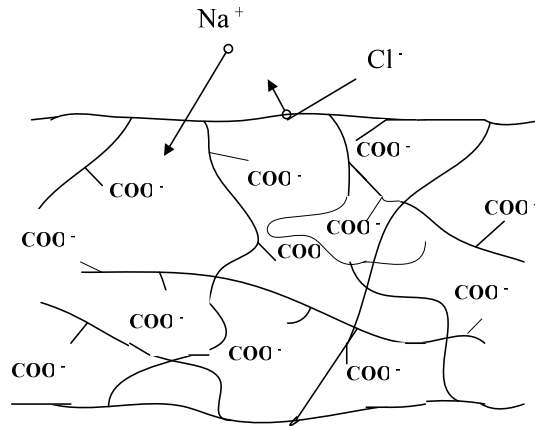


Şekil 2.4. Gözeneksiz yoğun bir membranın şematik gösterimi(Baker, 2001)

2.2.1.3. Elektriksel yüklü 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). Anyon değiştirici membranlarda, fosfonyum ve sulfonyum grupları da kullanılmalarına rağmen genellikle kuaterner amonyum iyonları kullanılır. Katyon 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. Taşınım mekanizması, membranın yapıldığı madde ile etkileşimi içerdiğinden, bu durum çözünme-yayınma mekanizması olarak bilinmektedir (Pinto et al., 1999). Şekil 2.5.'de karboksilik asit gruplu bir katyonik membranın, sodyum gibi katyonları geçirirken, klorür gibi anyonları geçirmediği gösterilmiştir. Elektriksel yüklü membranlar elektrodiyaliz süreçlerinde kullanılırlar (Baker, 2001).



Şekil 2.5. Elektriksel yüklü bir membranın şematik gösterimi (Baker, 2001)

2.2.2. Anizotropik membranlar

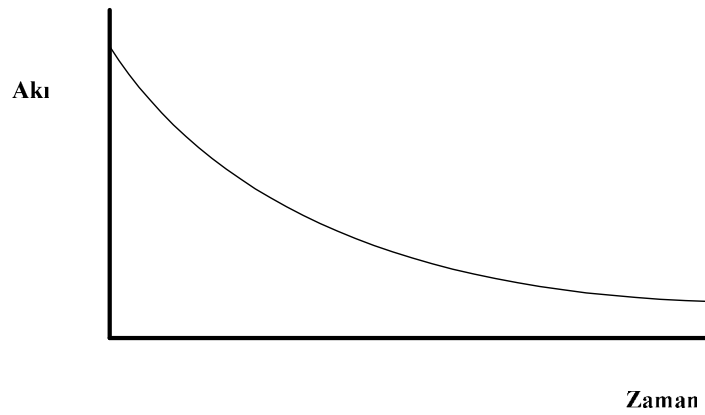
Membrana doğru bileşenlerin taşınım hızı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Ekonomik sebeplerden ötürü yüksek taşınım hızı arzu edilen bir sonuçtur. Bu yüzden membran olabildiğince ince olmalıdır. Geleneksel film üretim teknolojisi kusursuz, yaklaşık 20 µm kalınlığında, mekanik olarak güçlü film üretimleri ile sınırlanmıştır. Anizotropik membran yapılarının üretimi, membran üretim tekniklerindeki gelişmeler açısından son 30 yılın en büyük buluşudur (Baker, 2001). Endüstriyel uygulamalarda yeni bir buluş olan anizotropik membranlar kalın bir gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş oldukça ince bir tabaka veya çok yoğun bir üst tabakadan oluşur. Bu membranlar, yüksek seçicilikte bir yoğun membran ile yüksek geçirgenlik hızına sahip çok ince bir membranın bileşimidir (Mulder, 1997).

2.2.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Membran malzemeler hakkındaki son görüşler membran malzemelerin organik polimerler olmasını açıklar ve gerçekte ise ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğu polimer tabanlıdır. Bunun yanı sıra, yakın zamanda geleneksel malzemelere ilgi, azalma eğilimindedir. 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).

2.3. Polarizasyon Olayı ve Membran Kirlenmesi

Bir membran sürecinde özel bir ayırımın gerçekleştirilebilmesi için, ilk adım uygun bir membran seçimidir. Bunun yanında, genel bir ayırma sırasında, örneğin basıncın yürütücü güç olduğu süreçlerde, membran performansı zamanla çok değişebilir ve sıklıkla akı – zaman davranışı gözlenebilir. Membranlara yüzeyine doğru akı, zamanla azalır. Bu davranış şematik olarak şekil 2.6.'da gösterilmekte olup, bu durum çoğunlukla derişim polarizasyonu ve kirlenmeden kaynaklanmaktadır.



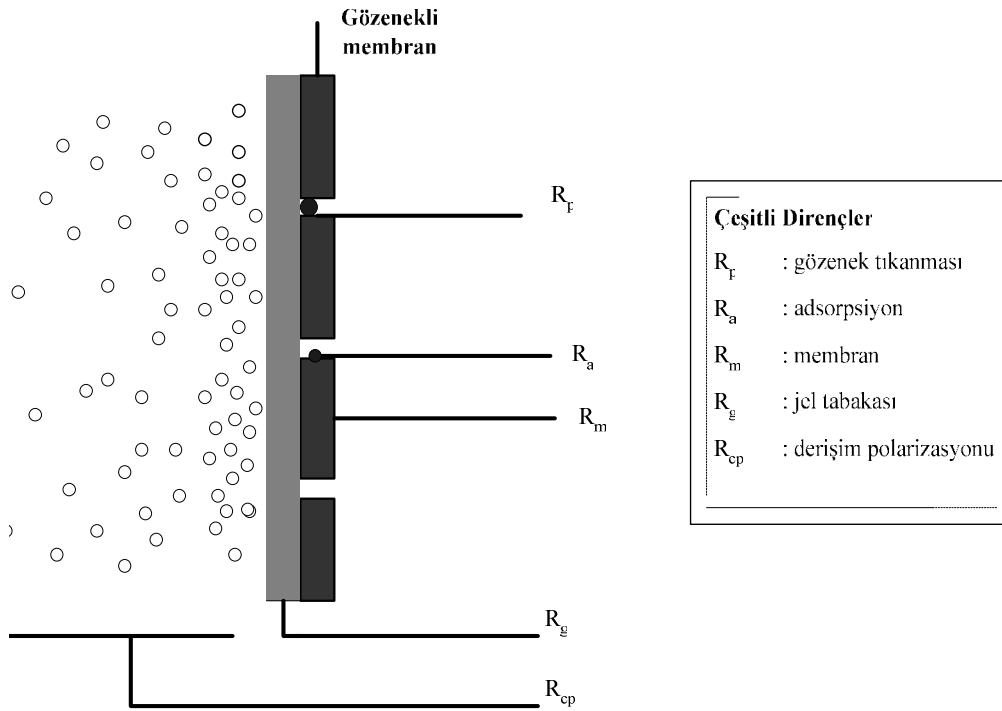
Şekil 2.6. Zamanın bir fonksiyonu olarak akı davranışı

Akı azalmasına birçok faktör neden olmaktadır; örneğin derişim polarizasyonu, adsorpsiyon, jel tabaka yapısı ve gözeneklerin tıkanması gibi. Tüm bu faktörler membrana doğru besleme tarafındaki aktarımın üzerinde ilave dirençlere neden olmaktadır. Bu olayların miktarı; membran süreçlerinin türüne ve kullanılan besleme çözeltisine bağlıdır. Membranlara doğru konvektif akı aşağıdaki şekilde yazılabilir (Mulder, 1997):

$$Akı = \frac{\text{Yürütücü kuvvet}}{\text{vizkozite} \times \text{toplam direnç}} \quad (2.2)$$

Ortaya çıkabilecek çeşitli dirençler şekil 2.7.' de gösterilmiştir. İdeal durumda toplam direnç sadece membran direncini R_m , içerir; çünkü membran belirli miktarda

çözüneni tutar, bu nedenle membran yüzeyinin yakınında tutunan moleküller bir birikim oluşturur, böylece membran yakınındaki tabaka daha derişik hale gelir ve bu tabaka da kütle transferine karşı bir direnç oluşturur, bu da derişim polarizasyonu direnci R_{cp} ile gösterilir. Birikmiş çözünen moleküllerin derişiminin çok yükselmesi ile jel bir tabaka oluşur, bu tabaka direnci R_g 'dir. Bu durum, çoğunlukla protein içeren çözeltilerde ortaya çıkar. Gözenekli membranlar ile bazı çözünenlerin membrana sızması olasıdır ve gözenekler bu sayede tıkanma olur, bu durumda gözenek tıkanması R_f direnci oluşur. Son olarak da, ortaya çıkabilecek diğeri bir direnç adsorpsiyon direnci R_a 'dır.



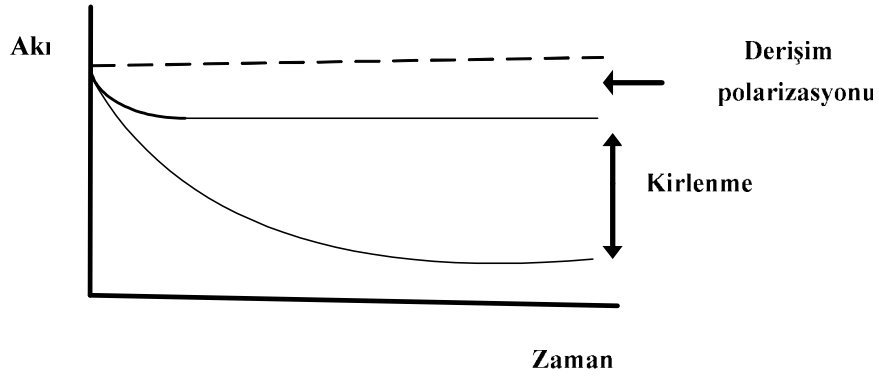
Şekil 2.7. Basıncın yürütücü güç olduğu membran süreçlerinde, kütle taşınımına karşı dirençlerin çeşitli türlerinin şematik gösterimi (Mulder, 1997).

Akı azalması verilen membran süreçlerinin maliyeti üzerinde negatif bir etkiye sahiptir. Bu problemlerin çözümünde bazı genel metotlar geliştirilmelidir. Öncelikle derişim polarizasyonu ve kirlenmenin ayırımını yapmak gerekir. Buna rağmen, her ikisi de birbirlerinden tamamen bağımsız değildir. Kirlenme, polarizasyon olayının bir sonucu da olabilir (Mulder, 1997).

2.3.1. Membran kirlenmesi

Membran süreçlerinin performansı, polarizasyon olayı tarafından azalır. Tüm polarizasyon olaylarında (derişim ve sıcaklık polarizasyonu), akı, sonlu bir zamanda daima asıl değerinden daha düşüktür. Yatışkın durum koşullarına ulaşıldığında akı gözlenmez, akı artık zamanın bir fonksiyonu olan bir sabit olacaktır. Polarizasyon olayları tersinir süreçlerdir, fakat uygulamalarda, akıda sürekli bir azalma sıklıkla gözlemlenebilir. Bu durum şekil 2.8.'de şematik olarak gösterilmiştir.

Bu tür akı azalmaları membran kirlenmesi ile sonuçlanır. Membran kirlenmesi; membran üzerinde veya içinde tutunan partiküllerin, kolloidlerin, makro moleküllerin, tuzların, emülsiyonların ve süspansiyonların tersinir yer değiştirilmeleri olarak tanımlanabilir. Bu durum; adsorpsiyonu, gözenek blokesini ve kek yapısında içine alır. Kirlenme olayı çok karmaşıktır ve teorik olarak tanımlı zordur. Verilen bir çözelti için kirlenme; derişim, sıcaklık, pH, iyonik güç ve özel etkileşimler (hidrojen bağı, dipol-



Şekil 2.8. Zamana karşı akı azalmasında derişim polarizasyonu ve kirliliğin ayırımı (Mulder, 1997)

dipol etkileşimleri) gibi fiziksel ve kimyasal parameterelere bağlıdır. Bunun yanında; akı azalması, süreç tasarımı için önemle dikkate alınmalıdır (Wijmans et al., 1986).

Kirlenme olayının karmaşıllığı nedeniyle, kirliliği azaltıcı metotlar tüm süreçler için genel olarak tanımlanabilir, ancak tüm ayırma süreçlerinin kendine özgü kirliliği azaltma metotları da vardır. Bunlar şöyledir:

- *Besleme çözeltilisine ön uygulama:* Bu durum; ısı uygulaması, pH ayarlaması, kompleks ajanların (örneğin EDTA vb) ilavesi, kimyasal arıtım gibi ön çalışmaları içerir. pH ayarlaması proteinler için çok önemlidir. Klasik bir filtrasyon ve mikrofiltrasyon işleminde ön uygulama için besleme tarafından sisteme kirliliği önleyici partiküllerin girişi yapılır.

- *Membran Özellikleri:* Membranın özelliklerindeki bir değişim kirliliği azaltabilir. Gözenekli membranlardaki kirlenme genel olarak gözeneksiz yoğun membranlardakinden daha fazladır. Hidrofobik membranlardan çok hidrofilik membranların kullanımı kirliliği azaltabilir.

- *Süreç Koşulları:* Derişim polarizasyonu azaldığı zaman kirlenmede azalır. Derişim polarizasyonu kütle taşınım katsayısının (yüksek akış hızı) artırılması ile azalabilir. Bunun yanı sıra çok çeşitli türbülens destekleyicilerinin kullanılmasında kirliliği azaltabilir.

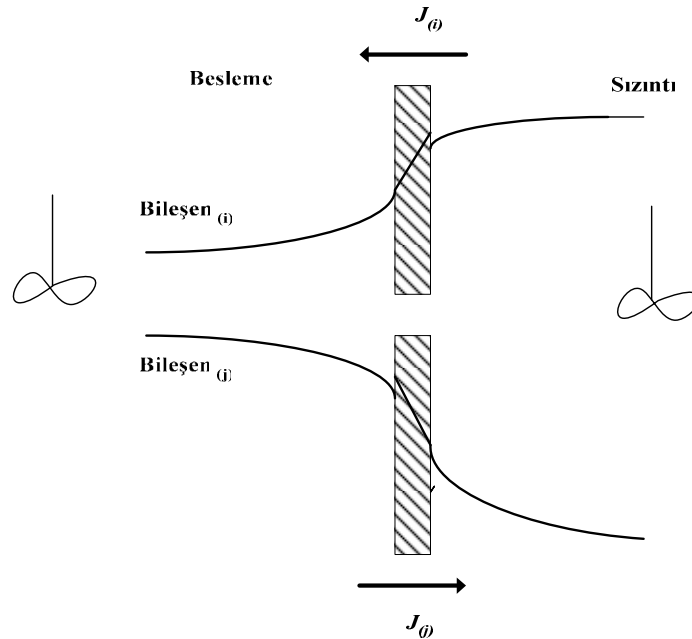
- *Temizleme:* Yukarıda bahsedilen kirliliği azaltıcı tüm yöntemlere rağmen uygulamada her sistem kendine özgü süreç koşullarına göre temizlenmelidir. Temizleme hidrolik temizleme, mekanik temizleme, kimyasal temizleme ve elektriksel temizleme olarak çeşitlendirilebilir. Temizleme metodunun seçimine; tamamen hücre tasarımına, membran türüne, membranın kimyasal direncine ve kirliliğin çeşidine göre gerçekleştirilir. Hidrolik temizleme metotları yalnızca mikrofiltrasyon ve açık ultrafiltrasyon membranlarında geçerlidir. Mekanik temizleme ise, sadece tübüler sistemlere uygulanabilir. Kimyasal temizleme belli sayıda kimyasalları ayrı ayrı veya birleşimi şeklinde kullanarak kirliliği azaltmada en önemli metotlardan biridir. Kimyasalların derişimi (örneğin aktif klor) ve temizleme süresi aynı zamanda membranın kimyasal direnci ile ilişkili olması açısından önemlidir. En çok kullanılan kimyasallar aşağıdaki şekilde verilebilir:

- Asitler (fosfat gibi güçlü veya sitrik asit gibi zayıf)
- Bazlar (NaOH)
- Enzimler
- Kompleks ajanlar (EDTA, sodyum hegzametafosfat)
- Buhar ve gaz sterilizasyonu

Temizleme çözeltisinin asidik veya bazik olması durumunda ortam pH'sı değiştirilerek kirliliğin gevşetilmesi veya çözünmesi sağlanır (Mulder, 1997).

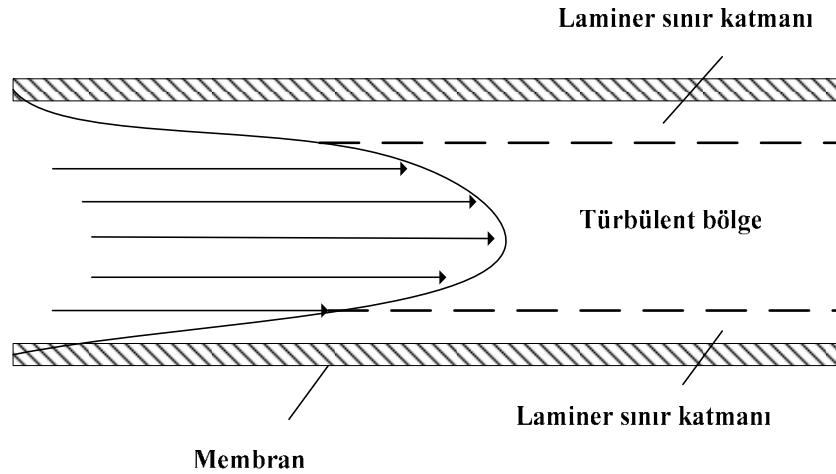
2.3.2. Derişim Polarizasyonu

Membran ayırma süreçlerinde; gaz veya sıvı karışımlar membranın besleme tarafından beslenir ve sızıntı yönünden zenginleşmiş karışım içindeki bileşenlerden biri membranda besleme akımı yönünde birikir, bunun nedeni, besleme karışımı bileşenlerinin farklı hızlarda ve derişimlerde membrandan geçmeleridir. Bu olay derişim polarizasyonu olarak bilinir. Şekil 2.9.'da diyaliz uygulamalarında ki derişim polarizasyonu gösterilmiştir.



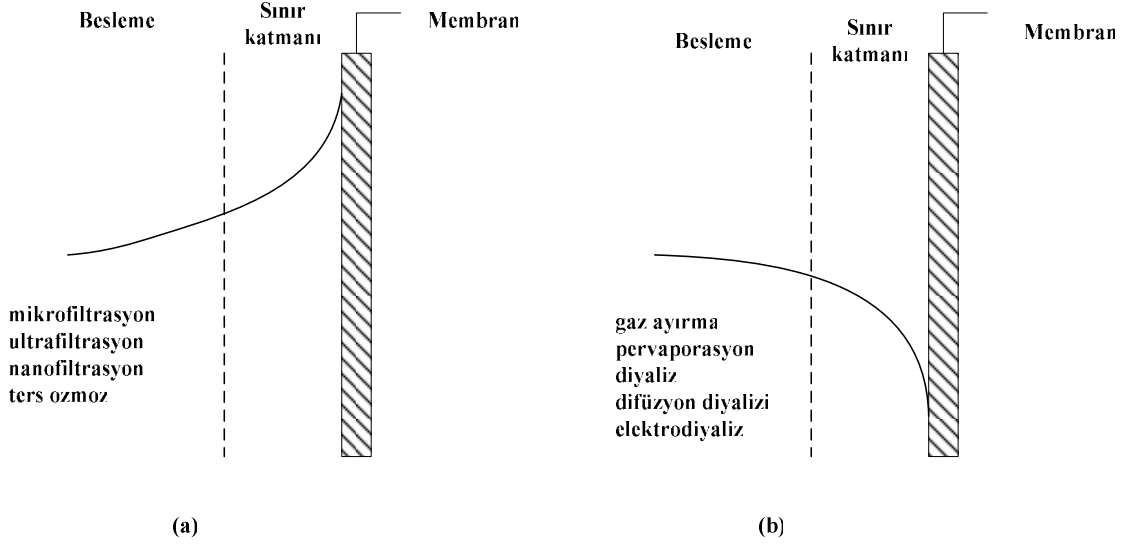
Şekil 2.9. Farklı derişimlerde iki çözeltinin, membran diyalizi ile ayırımında oluşan derişim gradientinin şematik gösterimi (Baker, 2001).

Farklı derişimlerde iki çözeltilinin bir membranda ayırımının gerçekleştirildiği diyaliz uygulamalarında; çözünen (i) sağdan sola, çözücü (j) soldan sağa difüzyonlanır. Çözeltiler birbirine karışmadığı sürece membranın diğer tarafı üzerinde çözeltiler derişim gradienti oluşturur. Bu durum ara yüzeye doğru kütle ve ısı taşınımını içeren diğer süreçlerde de geçerlidir. Membran yüzeyine yakın bir yerde oluşan çözelti tabakası (sınırlayıcı film tabakası), beslemedeki bileşenlerin hızının yüksek olduğu yerde türbülent, düşük olduğu yerde laminer tabaka meydana getirir (Şekil 2.10). Derişim polarizasyonu bu tabakalarda etkin hale gelmektedir (Baker, 2001).



Şekil 2.10. Membran yüzeyindeki sınırlayıcı film tabakasının şematik gösterimi

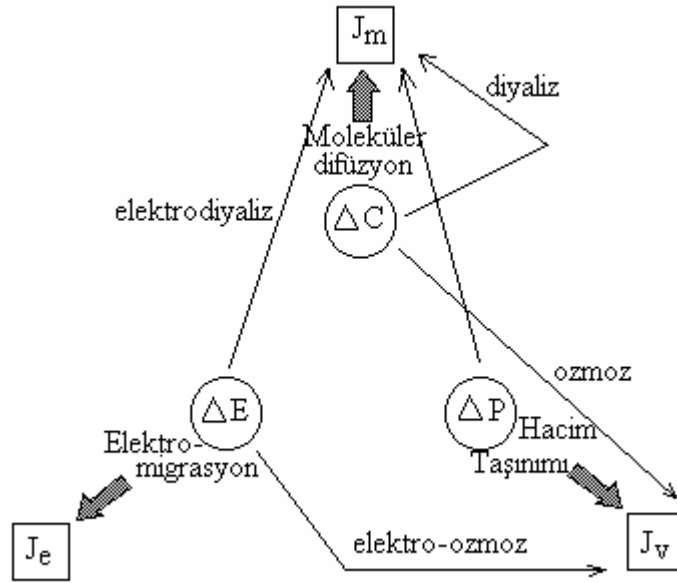
Sınırlayıcı film tabakası, membran yüzeyine yakın bir yerde, membranın besleme bileşenlerinden birini zenginleştirirken, kütle taşınımı sonucu diğer bileşenin tükenmesine neden olur (Şekil 2.11.) Derişim polarizasyonu sızıntı bileşenlerin derişim farkını azaltarak, membran seçiciliğini ve akıyı düşürür. Derişim polarizasyonunun önemi membran ayırma süreçlerine bağlıdır. Derişim polarizasyonu, membran performansını ultrafiltrasyon, elektrodiyaliz, ters ozmoz ve pervaporasyon gibi uygulamalarda önemli ölçüde etkiler, fakat bu durum endüstride kolaylıkla kontrol edilebilir. (Baker 2001).



Şekil 2.11. Membran süreçlerinde derişim profili; (a) Basıncın yürütücü güç olduğu süreçlerdeki profil ve (b) taşınımın difüzyon ile gerçekleştiği durumlardaki profil (Mulder, 1997).

2.4. Membranda Ayırma Mekanizması ve Membran Süreçleri

Membran esaslı süreçlerde ayırma işlemi ara-yüzey boyunca kimyasal türlerin taşınım hızlarındaki farklılıklar sonucunda gerçekleşir (Pinto et al., 1999). Bir ayırma sürecinde membranın fonksiyonu karışımdaki bileşenlerin taşınım özellikleri tarafından belirlenir. Membran boyunca bir bileşenin taşınım hızı ise membranda o bileşenin geçirgenliği ve yürütücü kuvvet tarafından saptanır (Strathman, 2001). Membranlarda ayırma mekanizması üç temel termodinamik yürütücü kuvvete göre sınıflandırılır: (i) derişim farkı, ΔC (mol/m^3), (ii) elektriksel potansiyel farkı, ΔE (Volt), (iii) basınç farkı, ΔP (bar) ve (iv) sıcaklık farkı ΔT (K). (Merbel et al., 1993). Dördüncü yürütücü kuvvet olan sıcaklık farkına, kullanımda olan önemli bir ısıl membran süreci olmadığından burada değinilmemiştir. Yukarıda sayılan yürütücü kuvvetlerin neden olduğu üç temel akı (i) moleküler akı, J_m ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$), (ii) elektriksel akı, J_e ($\text{C}/\text{cm}^2\text{s}$ veya $\text{A}/\text{cm}^2\text{s}$) ve (iii) hacimsel akıdır, J_v ($\text{m}^3/\text{cm}^2\text{s}$). Bu yürütücü kuvvetler, akılar ve birbirleriyle bağlantılarının basitleştirilmiş şematik gösterimi Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Membran taşınımında yürütücü kuvvetler ve akılar (Merbel et al., 1993).

Membran ayırma süreçlerinde kullanılan yürütücü kuvvete göre derişim, basınç ve elektriksel potansiyel farkının neden olduğu süreçler üç gruba ayrılabilir. Çizelge 2.4 membran ayırma süreçlerini ve uygulama alanlarını göstermektedir.

2.4.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri

IUPAC, derişim farkının neden olduğu tüm membran süreçleri için diyaliz teriminin kullanılmasını önermektedir (Pinto et al.,1999). Gözenekli membranlar kullanılarak yapılan diyaliz, prensipleri 19. Yüzyılın başlarına kadar dayanan en eski membran ayırma sürecidir (Merbel et al., 1993). Mikro-gözenekli filmler boyunca akış Fick yasası ile ifade edilir fakat burada dolambaçlık olarak adlandırılan tüm membranın etkileşimini içine alan bir büyüklüğü de eşitliğe dahil etmek gereklidir:

$$J = -\frac{DA}{\tau} \frac{dc}{dx} \quad (2.3)$$

Çizelge 2.4. Membran ayırma süreçleri ve uygulamaları (Merbel et al., 1993)

Ayırma Süreci	Yürütücü Kuvvet	Ayırma Mekanizması	Uygulama	Membran Yapısı
Diyaliz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Yüksek ve düşük molekül kütleli bileşenlerin birbirinden ayrılması	Simetrik, Gözenekli/gözeneksiz
Ozmoz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Suyun tuzunun giderilmesi	Simetrik, Gözenekli/
Ters ozmoz	Basınç farkı (1-10 MPa)	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Çözültiden düşük molekül kütleli bileşenlerin ayrılması	Asimetrik, gözeneksiz (0,1-1 nm)
Ultrafiltrasyon	Basınç farkı (1-10 MPa)	Membrandan geçiş farkı (eleme)	Yüksek ve düşük molekül kütleli bileşenlerin birbirinden ayrılması	Asimetrik, gözenekli (1-100 nm)
Mikrofiltrasyon	Basınç farkı (1-10 MPa)	Eleme	Bakteri filtrasyonu	Simetrik, gözenekli (100-1000 nm)
Elektrodiyaliz	Elektriksel potansiyel farkı	Seçici iyon taşınımı	Suyun tuzunun giderilmesi	Simetrik, iyonik
Elektro-ozmoz	Elektriksel potansiyel farkı	Yayınma hızındaki fark	Toprağın kurutulması	Simetrik, iyonik
Gaz ayırma	Basınç farkı	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Gaz karışımlarının ayrılması	Asimetrik, gözeneksiz
Pervaparasyon	Basınç farkı	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Sıvı karışımlarının ayrılması	Asimetrik, gözeneksiz

burada J , yayınma hızı (birim zaman da membran boyunca taşınan çözünmüş türlerin mol sayısı (mol/s)), D çözünenin yayınlık katsayısı (m^2/s), A yayınma için uygun membran alanı (m^2), dc/dx membran boyunca derişim farkı (mol/m^4) ve τ membranın dolambaçlık değeri olup genellikle 2 ile 6 arasında sabit bir değerdir. Eşitlik 2.3 yalnızca derişim farkının neden olduğu bir akıyı ifade eden özel bir durumdur. Yayınlık katsayısı olan D Stokes-Einstein ilişkisi ile ifade edilebilir:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.4)$$

burada k Boltzman sabiti (J/K), T mutlak sıcaklık (K), η ortamın vizkozitesi (kg/m s) ve r yayınan türlerin molekül çapıdır (m). İki çözünenin ayrılması yalnızca moleküler boyut farkından ortaya çıkan akılardaki farklılık sonucu gerçekleşir. Bu yüzden, diyaliz esas olarak yüksek molekül kütleli çözünenen düşük olanı ayırmak için kullanılır (Merbel et al., 1993). Bu süreçte, kolloidler gibi çok büyük moleküller inorganik iyonlar gibi küçük moleküllerden ayrılır. Ayırma, membranda farklı materyallerin tutulması ve hareketleri sonucunda oluşur. Bileşenler bir derişim farkının etkisi altında yayınır (Scott, 1996).

Diyaliz için, membran materyali olarak en sık kullanılan malzeme farklı biçimlerde kolaylıkla üretilebilen, pekçok organik maddeye karşı dirençli ve pH 2-8 aralığında kullanılabilen rejenere edilmiş selüloz ve selüloz asetat gibi simetrik hidrofilik polimerlerdir. Ancak bu malzemeler kimyasal ve ısıl olarak çok kararlı değildir ve bakteriyolojik bozunmaya meyillidirler. Membran kalınlıkları ise genellikle 10-200 μm aralığındadır (Merbel et al., 1993).

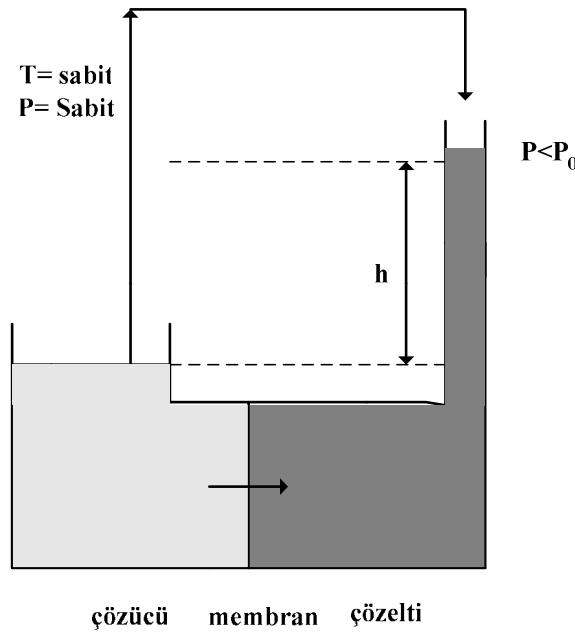
Diyalizin en önemli uygulama alanı yapay böbrek ve plazma saflaştırılmasında tıp alanındaki kullanımıdır. Endüstrideki uygulaması ise viskoz rayon üretimi sırasında oluşan hemiselüloz çözeltilerinden kostiğin geri kazanılmasıdır. Diyaliz ayrıca biradan alkolün uzaklaştırılması için de kullanılır (Scott, 1996).

2.4.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri

Basınç uygulanması aracılığıyla taşınımın gerçekleştiği membran süreçleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz olmak üzere üçe ayrılır. Bunların farklılığı membran tarafından alıkonan çözünenlerin boyutuna bağlıdır. 0,1-1 nm arasında ters ozmoz, 1-10² nm arasında ultrafiltrasyon , 10²-10⁴ nm arasında çözünen boyutları için mikrofiltrasyon kullanılır (Pinto et al.,1999).

2.4.2.1. Ters ozmoz (hiperfiltrasyon)

Ozmoz olayında, bir çözelti ile saf çözücü arasında yalnızca çözücü moleküllerini geçiren bir membran yerleştirilirse (örneğin şeker çözeltisi-su; tuz çözeltisi-su) küçük olan çözücü molekülleri (su) zardan geçerken büyük olan çözünen moleküller (şeker veya tuz) geçmez. Böylece madde geçişine karşı yarı geçirgen bir sistem oluşturulmuş olur. Burada, saf çözücünün kimyasal potansiyeli çözeltideki çözücününkinden büyük olduğu için, her iki tarafta kimyasal potansiyeller eşitlenene kadar saf çözücü çözelti tarafına geçer. İşte çözücünün saf çözücü tarafından çözelti tarafına kendiliğinden geçişine ozmoz denir. Bu olayda, çözelti hacmi artar, çözücü hacmi azalır. Çözelti hacmi arttığı için sağ taraftaki boruda çözelti yükselir, yükseklik belli bir değere ulaştınca çözücü geçişi durur ve artık her iki taraftan çözücü geçişi eşit olur. Yani saf çözücü ile çözeltideki çözücü arasında dinamik bir denge kurulur. İşte bu denge durumunda ince borudaki sıvı sisteminin çözeltiye uyguladığı hidrostatik basınca ozmotik basınç (π) denir(Şekil 2. 13). Bilindiği gibi ozmoz olayı pek çok bitki ve hayvan hücresinde suyun ozmotik taşınımı şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 2.13. Ozmoz olayı ve ozmotik basıncın doğuşu (Sarıkaya, 2004)

Şayet derişik çözeltiler tarafına ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanır ise su derişikten seyreltiğe doğru geçer (Pinto et al., 1999). Ters ozmoz membranları çözeltilerden hem organik hem de inorganik tüm çözünen türlerini ayırabilir.

Türleri ayırma mekanizması; onların boyutu, şekli, iyonik yükü ve membran ile etkileşimleri ile ilgili süreçleri esas alır. Bu mekanizma çözücü özütlemesine benzer termodinamik kontrollü ayırma olarak düşünülebilir. Çözünme-yayınma modeli olarak bilinen bu işlem prensibi, çözücü ve çözünenin çözüldüğü ve yayındığı membranın serbest amorf polimer olan yüzey tabakasında gerçekleşir. Membrandan geçenler ve membran polimeri arasındaki sürtünmeyi yenmek için, yayınma sırasında 30–100 bar aralığında işlem basınçları gereklidir. Ters ozmoz için kullanılan membranlar 50–150 µm kalınlığında gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş 1 µm’ den daha küçük kalınlıkta yoğun üst tabakaya sahip asimetrik ya da bileşik membranlardır. Bu tip membranlar aromatik polyamidden selüloz triasetat gibi selüloz esterlerinin faz dönüşümü ile elde edilirler (Scott, 1996).

Ters ozmoz, sodalı su ve deniz suyunun tuzunun giderilmesi, çeşitli endüstrilerde saf su üretimi, gıda ürünleri, ilaç, çözeltiler ve kimyasal akımların deriştirilmesi, atık su arıtımı, nitrat uzaklaştırılması ve yumuşatma gibi tuz giderme yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Scott, 1996; Croli, 1992).

2.4.2.2. Ultrafiltrasyon

Membran ultrafiltrasyonu, ters ozmozda olduğu gibi basıncın yürütücü kuvvet olduğu bir süreçtir. Gözenekli membran sıvı çözeltiler veya karışımındaki bazı bileşenler için geçirgen özellik gösterirken diğerlerini geçirmez. Ancak ters ozmozdan farklı olarak ozmotik basınç tarafından engellenemez ve 5–100 psi gibi düşük basınç farklarından etkilenebilir. Membran ultrafiltrasyonunda etkin ayırma mekanizması gözenekler boyunca seçici elemedir. Belirli bir madde için membranın itme özelliği, işlem koşulları yanında maddenin moleküler şekli, boyutu ve esnekliğiyle ilgilidir (Weber, 1972).

Prensip olarak çözünenin akısına hem basınç hem de derişim farkı neden olur. Bununla birlikte çoğu ultrafiltrasyon sürecinde yayınma akısı hacim taşınımının neden

olduğu akı yanında ihmal edilebilir. Eğer gözenekler boyunca çözücü akışı laminar kabul edilirse, hidrodinamik teoriye göre gözenekler boyunca akı uygulanan basınç farkı ile orantılıdır. Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$J = \frac{\varepsilon AR^2}{8\eta} \frac{dP}{dx} \quad (2.5)$$

burada J membran boyunca hacimsel akış (m^3/s), ε membran boşluk kesri, R gözenek çapı (m), η çözücü vizkozitesi (kg/ms) ve dP/dx membran boyunca basınç değişimidir(bar/m). Eşitlik 2.3' in diğer bir gösterim şekli olan bu eşitliğe göre akı uygulanan basınç farkının lineer bir fonksiyonudur. Beklendiği gibi yüksek bir akı elde etmek için; büyük membran alanı, büyük gözenek çapı, yüksek boşluk kesri ve düşük vizkozite gereklidir. Çözelti filtre edilirken membrandan geçemeyen bir çözünen varsa bir sorun ortaya çıkar. Bu durumda membran yüzeyinde çözünenin birikimi ile oluşan jel tabakası kütle aktarımına ek bir direnç oluşturur. Derişim polarizasyon tabakası olarak adlandırılan bu olay membran yüzeyinde alıkonmuş olan çözünen maddenin sürekli uzaklaştırılması ya da tabaka oluşumunun önlenmesi ile azaltılabilir. Bu durum daha düşük basıncın uygulanması, karıştırma ve çapraz akış filtrasyonu ile engellenebilir. Bir diğer yöntem de sıcaklığın artırılarak birikintilerin tekrar yığın faza dönmesini sağlamaktır (Merbel et al., 1993).

Ekonomik ayırmayı sağlamak için ultrafiltrasyon membranı dar bir moleköl ağırlığına ve düşük basınç farklarında yüksek çözücü akısına sahip olmalıdır (Weber, 1972). Ultrafiltrasyonda 10 barın üstündeki yüksek basınçlarda özellikle mükemmel kimyasal ve ısıl kararlılıkları nedeniyle polivinilklorür ve politetrafloroetilenden yapılmış hidrofilik polimer asimetrik membranlar kullanılır. Bununla birlikte bu tip membranlar proteinleri adsorplamaya eğilimlidir ve böylece belirgin bir derişim polarizasyonuna neden olurlar. Bu yüzden selüloz ve selüloz asetat gibi hidrofilik polimerlerin kullanımı artmaktadır. Bu maddeler düşük adsorpsiyon özelliği gösterir, fakat basıncın etkisi altında zamanla akının azalması nedeniyle istenmezler. Ultrafiltrasyon için en yaygın kullanılan membran materyali $125\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar olan çalışma sıcaklıklarında ve 1-13 pH aralığında kullanılabilen polisülfondur (Merbel et al.,1993).

Bu yöntem bakteri, virüs, nişasta, zatk, protein, kil ve boya pigmentleri gibi çok yüksek olmayan derişimdeki düşük ozmotik basınca sahip ve molekül ağırlığı 500' ün üzerinde olan çözünenlerin ayırımı için uygundur (Weber, 1972). Ultrafiltrasyon, kimyasal ve nükleer endüstride atık su ve akımların arıtılmasında, elektrokaplama banyosundan geri kazanım işlemlerinde, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, meyve suyu ve şarapların süzülerek saflaştırılmasında ve sütün steril filtrasyonu için gıda ve süt endüstrisinde, antibiyotik üretiminde, kan ve plazmanın arıtılması için biyoloji ve ilaç endüstrilerinde kullanılmaktadır (Scott, 1996).

2.4.2.3. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon daha büyük boyutlu taneciklerin ayrılması için kullanılır. Ayırma için kullanılan membran genellikle tekdüze gözenek boyutunda ve yaklaşık %80 gibi yüksek gözenek yoğunluğuna sahip ince polimer filmden yapılmıştır. Mikrofiltrasyonda, membran yüzeyi ve çözelti arasındaki etkileşimlerle ayırma gerçekleşmesine rağmen taneciklerin ortamdan ayrılması eleme olarak karakterize edilir. Ancak mekanik filtrelerde görülen partikül parçalarının filtrasyon ortamından kaçabilmesi gibi olumsuzluklar membran filtrasyonunda görülmez. Gözeneklerin membranın toplam hacminin %80' ini oluşturması nedeniyle hidrodinamik direnci düşüktür ve bu yüzden akış hızları yüksektir (Scott, 1996).

Mikrofiltrasyon işlemi, kimyasal, biyolojik, ilaç ve gıda endüstrileri ile sıvı ve gaz akımlardan taneciklerin uzaklaştırılmasında, ısıya duyarlı çözeltilerin steril filtrasyonu ve temizlenmesinde, elektronik endüstrisindeki saf su üretiminde, kimya endüstrisindeki süreçlerde çözücülerin geri kazanımında, gaz filtrasyonu ve ürün saflaştırılmasında ve atık su arıtımında kullanılmaktadır (Scott, 1996).

2.4.3. Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu süreçler

Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri, elektriksel bir akımı iletme için yüklü iyon veya molekülleri kullanır. Eğer bir

elektriksel potansiyel farkı bir tuz çözeltisine uygulanırsa, sonrasında pozitif iyonlar (kanyonlar) negatif elektrota, negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektrota göç ederler. Yüksüz moleküller yürütücü kuvvetten etkilenmezler, ve böylece elektriksel yüklü bileşenler onların yüksüz karşılıklarından ayrılabilirler. Elektriksel yüklü membranlar iyonların göçünü kontrol etmek için kullanılırlar. Bu tip membranlar elektriksel iletkendirler. İki farklı membran tipi vardır. Kanyon değiştirici membranlar pozitif yüklü iyonların, anyon değiştirici membranlar negatif yüklü iyonların geçişine izin verirler (Mulder, 1997).

Yük akışı yayınma ve elektriksel göç ile akışın birleşimi olan Nernst-Planck eşitliği ile ifade edilir (Pinto et al., 1999).

Bir membran boyunca moleküler ya da iyonik türlerin akışı J_i (mol/cm²s) derişim, kuvvet ve orantı sabitinden oluşan üç terimden oluşur (Lakshminarayanaiah, 1965). Yayınma akışına $J_{i(d)}$, kimyasal potansiyel farkı ($-d\mu_i/dx$) ile gösterilen kuvvet neden olur.

$$J_{i(d)} = \frac{D_i}{RT} C_i \left(-\frac{d\mu_i}{dx} \right) = -D_i C_i \left(\frac{d \ln a_i}{dx} \right) \quad (2.6)$$

Burada D_i yayınırlık katsayısı, R ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Eşitlik 2.6' da a_i yerine $a_i = C_i \gamma_i$ yazılırsa ifade aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$J_{i(d)} = -D_i C_i \left(\frac{d \ln C_i}{dx} + \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad (2.7)$$

$$J_{i(d)} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + \frac{C_i d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad (2.8)$$

İdeal durumda γ_i aktivite katsayısı sabit olduğu için akı eşitliği Fick' in yayınma yasına indirgenir.

$$J_{i(d)} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (2.9)$$

Yayınma diğerk bir yürütücü kuvvet olan bir elektrik alanı (yayınma potansiyeli) yaratır. Böylece bir elektrik alanının $(-d\psi/ dx)$ neden olduğu akı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$J_{i(e)} = -u_i z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad (2.10)$$

Burada u_i elektrokimyasal mobilitte ve z_i iyonun değerliğıdir. Mobilitteyi yayınma katsayısına (ideal çözeltili) bağlayan Nernst-Einstein eşitliğı,

$$u_i = D_i \frac{F}{RT} \quad (2.11)$$

şeklinde kabul edildiğinde membran sistemlerine uygulanabilir ve Eşitlik 2.10'da yerine yazıldığında Eşitlik 2.12 elde edilir.

$$J_{i(e)} = -D_i \frac{F}{RT} z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad (2.12)$$

Böylece ideal bir sistem için toplam akı aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$J_i = J_{i(d)} + J_{i(e)} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \right) \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13 aktivite katsayısı terimi de dikkate alındığında aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad (2.14)$$

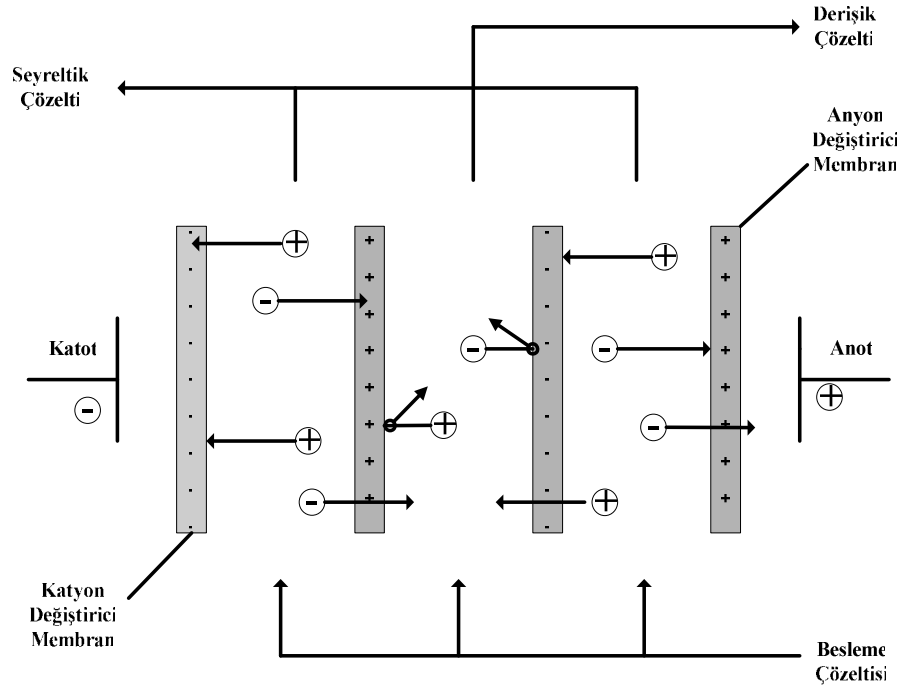
3. ELEKTRODİYALİZ

Bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma prosesi olan elektrodiyaliz (Perrez-Herranz et al., 2000), diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir süreçtir. Bu iki sürecin birlikte kullanımı ilk kez 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından şeker çözeltisinin demineralizasyonunda gerçekleştirilmiştir. Elektrodiyaliz hakkında bilimsel bir dergide yayımlanan ilk makale ise 1903 yılında Morse ve Pierce tarafından yapılmıştır (Shaposhnik and Kesore, 1997). Günümüze kadar pek çok bilim insanı tarafından yapılan çalışmalarla elektrodiyaliz yönteminde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve iyon değişim membranlarındaki yenilikler sayesinde bugünün en önemli süreçleri arasında yerini almıştır. Elektrodiyaliz dünya çapında işlem gören sistemlerde kullanılan iyi gelişmiş bir teknolojidir ve geniş olarak saflaştırmada, ayırmada, kimyasal, petrokimyasal ve metalürjik süreçlerden değerli bileşenlerin geri kazanımında kullanılır (Mishra and Battacharya, 1984; Shah and Scamehorn, 1987; Rockstraw and Scamehorn, 1997).

3.1. Elektrodiyaliz Sürecinin Prensibi

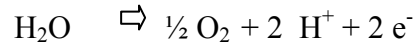
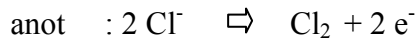
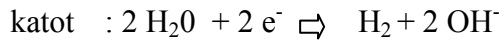
İyon değişim membranları kullanan elektrodiyaliz, genel olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının yürütücü gücü altında gerçekleşir (Baker, 2001).

Elektrodiyaliz sürecinin prensibi şekil 3.1.'de verilmiştir. Bu süreçlerde elektriksel yüklü membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması sağlanır. Katyon ve anyon değiştirici membranlar serisi, katot ve anot arasına sıralı olarak yerleştirilir. İyonik besleme çözeltisi (örneğin NaCl), hücre çiftlerine pompalandığında, hiçbir değişim olmayacaktır. Oysa, doğru akım uygulanmasıyla pozitif yüklü sodyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise anoda doğru göç ederler. Sonuç olarak, elektrodiyaliz hücresinde seyreltik ve derişik çözeltiler oluşur.



Şekil 3.1. Elektrodiyalizin prensibi (Mulder, 1997)

Oluşan elektrot tepkimeleri aşağıdaki gibi verilebilir;



3.2. Süreç Parametreleri

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

$$I = z F q \Delta c_i \xi \quad (3.1)$$

Burada, z ; değerlik, F ; Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 coulomb/ eg veya amper – saniye/ eg), q ; akış hızı, Δc_i ; besleme ve sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/l) ve ξ ; akım kullanımüdür.

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:

$$E = I \cdot R \quad (3.2)$$

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

$$R = R_{cp} \cdot N \quad (3.3)$$

Hücre çiftinin direnci seri içindeki dört direncin toplamına eşittir.

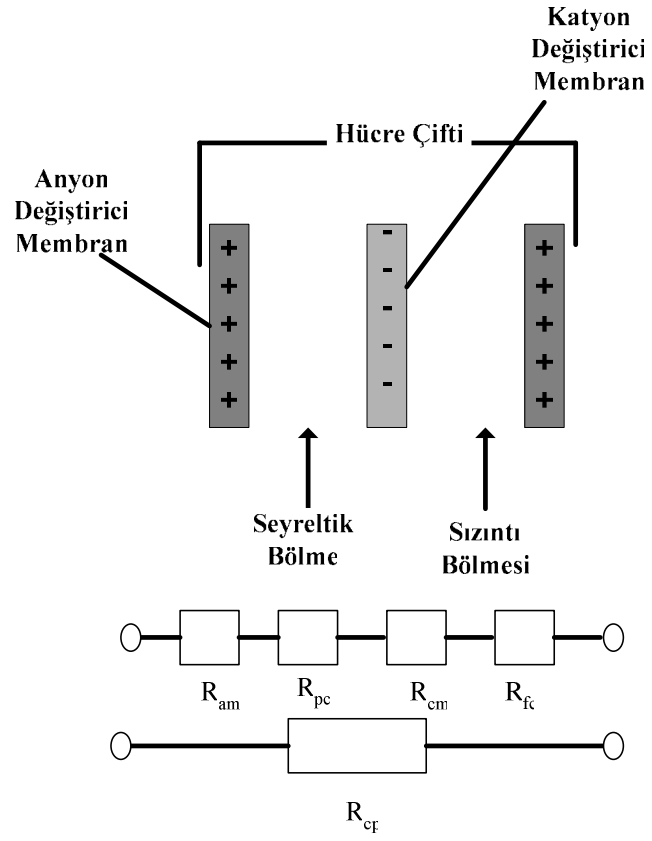
$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (3.4)$$

Burada;

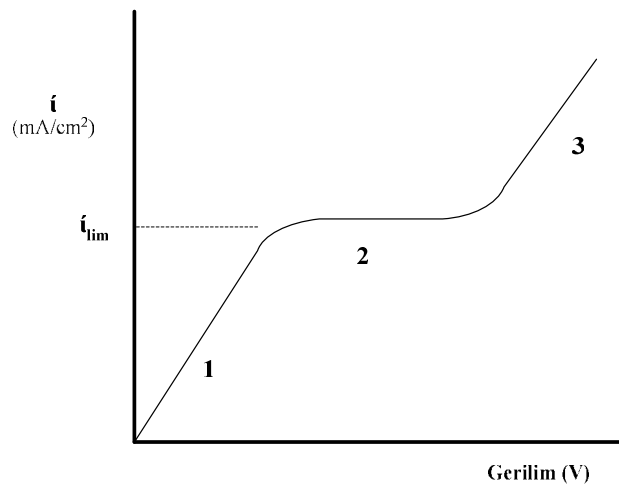
- R_{cp} = birim alanda bir hücre çiftinin direnci
- R_{am} = anyon değiştirici membranın direnci
- R_{pc} = sızıntı bölümünün direnci
- R_{cm} = katyon değiştirici membranın direnci
- R_{fc} = besleme bölümünün direnci

Yukarıda bahsedilen tüm dirençler, şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Akım yoğunluğu, membran yığının toplam direnci ve uygulanan gerilim ile tanımlanır. Akım yoğunluğunun artması taşınan iyon sayısının arttığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Şekil 3.3. akım– gerilim karakteristiğini göstermektedir.

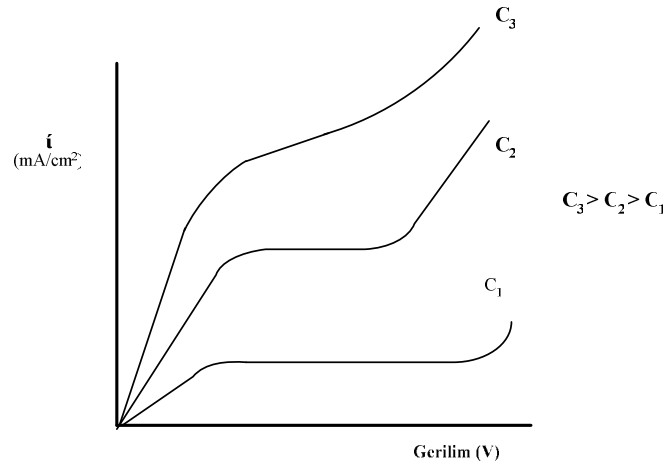


Şekil 3.2. Hücre çiftine uygulanan dirençler (Mulder, 1997)



Şekil 3.3. İyon değiştirici membranın akım – gerilim karakteristiği

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 ki burası sınırlayıcı akım yoğunluğu (i_{lim}) 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. Yan süreçlerin tüm çeşidi bu bölgede meydana gelir. Farklı iyon derişimlerinin akım–gerilim karakteristikleri şekil 3.4’de gösterilmektedir. Eğer iyon derişimi artarsa, sonrasında sınırlı akım yoğunluğu da artar, fakat plato değeri azalır (Mulder, 1997).



Şekil 3.4. Çeşitli iyon derişimleri için iyon değıştirici membranın akım-gerilim karakteristiğı.

3.3. Elektrodializ Hücresi

Bir elektrodializ hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin içersine elektrik akımının uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına iyon değışim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değışmektedir (Koparal, 1996). Membran

tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı ilerletmek için ayırıcılar kullanılır. Pek çok hücre tasarımında hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltisini akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına 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. Endüstriyel uygulamalarda ise kesikli geri döngülü veya sürekli olarak uygulanır (Parulekar, 1998).

3.4. İyon Değişim Membranları

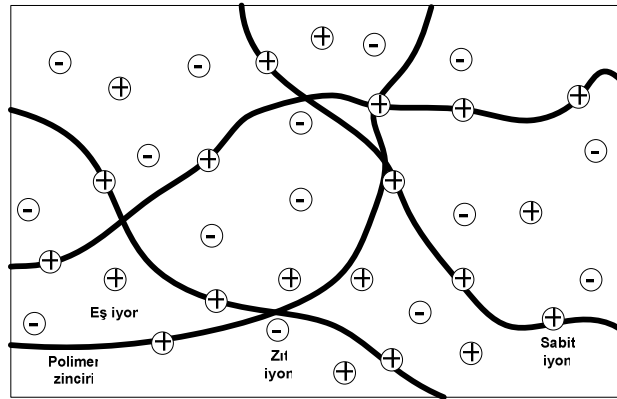
Bir elektrodiyaliz sürecinin en önemli kısmı iyon değişim membranları olup, özellikleri büyük ölçüde sürecin teknik uygunluğunu ve ekonomisini belirler (Strathmann, 1994). İyon değişim materyalleri katyonlar ve anyonlar arasında bir ayırım sağlayacak özelliğe sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal hücrelerde anot ve katot süreçlerinin ayrılması yüksek verim ve seçiciliğin yanında işlemin emniyetini de sağlar. Bir elektrodiyaliz hücresinde iyon değişim membranlarının iki işlevi vardır. Birincisi, bir bölmeden diğerine geçen anyon ve katyonları kontrol altında tutması, İkincisi ise, bölmelerde pH değerini kontrol altında tutmasıdır. Örneğin anyon değişim membranının kullanımı anotta oksijen üretimi sırasında ortaya çıkan H^+ iyonlarının katot bölmesine taşınımını engeller ve böylece hücreler arasında pH farkının kurulmasına izin verir (Scott, 1994)

3.4.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması

İyon seçici membranları film biçiminde iyon değişim reçineleridir ve sabit pozitif ve negatif yükler taşıyan yüksek derecede şişen jeller içerir. İyon değişim

membranlarının iki farklı türü vardır: (1) polimer matrisine negatif yüklü gruplar içeren katyon değişim membranı ve (2) polimer matrisine pozitif yüklü gruplar içeren anyon değişim membranı (Strathmann, 1994). Bu membranlarda kendi içinde heterojen ya da homojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen membranlar iyon değişim reçinelerinden hazırlanır ve genellikle yüksek bir elektriksel direnç gösterir ve su ile yüksek oranda şişmesinden dolayı mekaniksel dayanıklılığı nispeten zayıftır. Homojen membranlar ise polistiren, politetrafloroetilen veya poliflorür vinil eter ile divinil benzeni esas alan çapraz bağlı kopolimer filmine iyonik grupların bağlanması ile yapılır (Scott, 1996). Bunların dışında silika, bentonit ve alüminyum ve zirkonyumun oksihidratlarını içeren inorganik membranlarda vardır. Ancak iyon değişim membranları çoğunlukla sentetik polimerlerden yapılır (Scott, 1994).

Bir anyon değişim membranının tipik yapısı Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Membran sabit pozitif yüklü gruplar içeren bir polimer matrisinden oluşur. Bu pozitif yüklü gruplar elektro-nötralliği sağlamak için karşı-iyon olarak adlandırılan sabit negatif yüklü katyonlarla karşılıklı denge halindedir. Eş-iyon olarak adlandırılan hareketli anyonlar sabit pozitif yüklü gruplar ile aynı yükü taşıdıklarından elektrostatik kuvvetler tarafından az ya da çok itilirler. Bu süreç Donnan itmesi olarak adlandırılır. Sabit negatif yüklü gruplar taşıyan bir katyon değişim membranında eş-iyonların itilmesi nedeniyle yalnızca katyonların geçişine izin verilir. Anyon değişim membranları ise polimer matrisinde sabit pozitif yükler taşıdığından tüm katyonlar itilir ve yalnızca anyonlarının geçişine izin verilir (Scott, 1994).



Şekil 3.5. Bir iyon değişim membranının modeli (Mulder, 1997).

Kuvvetli bir elektrolitin seyreltik çözeltisindeki bir katyon değişim membranı için, membranda katyon derişimi genellikle çözeltidekinden daha büyüktür. Çünkü katyonlar membrandaki sabit negatif yüklü iyonlar tarafından tutulurlar. Diğer taraftan çözeltideki hareketli iyonların derişimi membrandakinden daha fazladır. Böylece membran ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu fark hareketli katyonların çözelti içine ve hareketli anyonların membrana doğru hareket etmesi için yürütücü kuvvet olarak etki eder. Elektronötrallik gerektiği için, katyonların çözeltiye ve anyonların iyon değişim membranına doğru nüfuz etmesi dengelenmemiş iyonlar nedeniyle zıt etkiye sahip boşluk yüküne yol açar. Membranın bir tarafındaki yayınma girişimi ve diğer tarafındaki elektriksel potansiyel farkının kurulması arasında bir denge kurulur. İyon değişim membranı ve bitişik tuz çözeltisi arasındaki bu elektriksel potansiyel farkı Donnan potansiyeli olarak bilinir. Donnan itme dengesi ve böylece membranın seçiciliği sabit yüklerin derişimine, eş-iyonların değerliğine, karşı-iyonların değerliğine ve elektrolit çözeltisinin derişimine bağlıdır (Strathmann, 1994).

İyon değişim membranlarının seçiciliği ve elektriksel özellikleri esas olarak polimer matrisinde sabit iyonik yüklerin türü ve derişimi tarafından belirlenir. Bu farklı anyonik ve katyonik gruplar Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Sülfonik asit ve karboksilli asit katyon değişim membranı hazırlamak için en yaygın kullanılan gruplardır. Sülfonik asit grupları kuvvetli asit özellik gösterirler ve hemen hemen tüm pH aralığında tamamen ayrışır. Karboksilli asit grupları ise zayıf asitlerdir ve $pH < 3$ değerlerinde ayrışmazlar. Anyon değişim membranları hazırlamak için çoğunlukla kullanılan gruplar, geniş bir pH aralığında ayrışmaları nedeniyle quaterner amonyum gruplarıdır ve kuvvetli bazik özellik gösterirler. Daha az kuvvetli bazik gruplar olarak tersiyer, sekonder ve primer aminler ile fosfonyum ve sülfonyum grupları kullanılır (Scott, 1994).

3.4.2. İyon değişim membranlarının özellikleri

İyon değişim membranlarının özellikleri temel polimer matrisi ve fonksiyonel grubun türü ve derişimi olmak üzere iki parametre tarafından belirlenir. Temel polimer matrisi büyük oranda mekanik, kimyasal ve ısı kararlılığı belirler. Bir iyon değişim membranı çözünmemeli fakat belirli bir derecede şişme kabiliyetine sahip olmalıdır (Scott, 1994). Bu membranların karakterizasyonu için önemli parametreler polimer ağının yoğunluğu, polimer matrisinin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri, yük yoğunluğunun dağılımı ve membranın kendi morfolojisidir. Tüm bu parametreler yalnızca mekanik özelliklerini belirlemez, aynı zamanda elektrolit ve elektrolit olmayanların tutunması ve şişme üzerinde etkilidir (Strathmann, 1994).

Çizelge 3.1. Katyon ve anyon değişim membranlarında kullanılan iyon değişim grupları (Scott, 1994)

Katyon Değişim Membranları			Anyon Değişim Membranları		
İşlevsel grup	Yapı	Özellikler	İşlevsel grup	Yapı	Özellikler
Sülfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Quaterner amin	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	kuvvetli bazik
Karboksilli asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Tersiyer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik
Fosfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\ \\ -\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Sekonder amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazik
Fosfinik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf asit	Primer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazik
Arsenik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\ \\ -\text{As}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Quaterner fosfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{P}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik
			Tersiyer sülfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{S} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik

İyon değişim membranlarının sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir (Scott, 1994; Strathmann, 1994; Juarez-Islas et al., 1999):

- Düşük elektriksel direnç: Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvveti altında membrandaki IR kayıplarını ve böylece sistemin güç gereksinimini azaltmak için mümkün olduğunca düşük olmalıdır.
- Yüksek seçici geçirgenlik: Karşı-iyonlar için çok iyi geçirim sağlarken, eş-iyonlar, iyonlaşmamış moleküller ve çözücüler için geçirgen olmamalıdır.
- İyi mekaniksel ve şekil kararlılığı: Membran seyreltikten derişik iyonik çözeltilere geçişte elektrolit çözücüsü ile yüksek derecede şişme ve ozmotik etkiler nedeniyle büzüşmeye karşı mekaniksel olarak dayanıklı olmalıdır. Ancak membranda meydana gelebilecek kırılma veya gerilmeleri önlemek için membranı sürekli nemli tutmak önemlidir.
- Yüksek kimyasal kararlılık: Membranın kararlılığı sürecin başarısı için en önemlisidir. Yüksek maliyetleri nedeniyle membran materyalleri birkaç yıl süreyle işlem görmeyi gerektirir. İyon değişim membranları yükseltgeyici ajanların varlığında geniş bir pH aralığında ve geniş sıcaklık aralıklarında iyi kimyasal kararlılık sergilemelidir.
- İyi işlem karakteristikleri: Değişen sıcaklık, yüksek akım yoğunluğu ve pH koşulları altında işlem yapabilmelidir.

Bununla beraber iyon değişim membranlarının özelliklerini optimize etmek güçtür. Çünkü farklı özellikleri belirleyen bu parametreler çoğunlukla zıt etkilere sahiptir. Örneğin çapraz bağların yüksek derecede olması membranın mekaniksel dayanıklılığını geliştirirken aynı zamanda elektriksel direncini de artırır. Membran matrisindeki sabit iyonik yüklerin yüksek yoğunlukta olması elektriksel direnci düşürdüğünden istenen bir özelliktir fakat zayıf mekaniksel kararlılığa, seçiciliğın azalmasına ve aşırı su taşınımına yol açar. Eğer membran yüksek sıcaklıkta kullanılacaksa iyi bir ısıl kararlılığa da sahip olması istenir. Ayrıca deniz suyundan sofr tuzu üretiminde olduğu gibi kullanıldığı sürece göre membranların aynı yükü taşıyan iyonlar arasında seçici olması da gerekebilir (Scott, 1994).

3.5. Elektrotlar ve özellikleri

Çoğu elektrokimyasal sürecin karmaşıklığı teorik olarak en uygun elektrot malzemesini seçmeyi imkânsız kılar. Daha çok deneysel bir yaklaşımla başlangıç seçimi yapılır. Yine de kullanılan materyalin kullanım ömrünü tahmin etmek zordur. Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan sürece özeldir. Bununla beraber kullanılacak elektrodun seçimi yapılırken aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi önemlidir:

1. Yüksek fiziksel dayanıklılık,
2. Yüksek kimyasal kararlılık,
3. Yüksek elektriksel iletkenlik,
4. Uygun bir fiziksel biçime getirmek için işlem kolaylığı,
5. Uygun elektrokatalitik özellikler,
6. Uzun kullanım ömrü,
7. Kirlilik yaratmaması,
8. Düşük maliyet,
9. Güvenlik,
10. Kolayca elde edilebilir ve onarılabilir olması.

Bir hücre içindeki her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, erozyona karşı dirençliliğe ve elektrolit, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel etkilere dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnert elektrotlar durumunda kimyasal etkilere karşı direnç önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Elektrotların fiziksel şekli çoğunlukla çok önemlidir. Önceden tasarımı yapılmış bir hücrenin denetimi ve bakımı sırasında uygun elektriksel bağlantıları gerçekleştirebilmek için bu elektrotların hücreyle kolaylıkla uyum sağlayabilmesi istenir. Bir elektrodun yüzey koşulları ve şekli, gaz veya katılar gibi ürün ayırımındaki gereksinime göre dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, elektrot maliyeti düşük olmalı ve mümkün olduğu kadar uzun süre verimli bir şekilde kullanılabilmelidir (Walsh, 1993). Yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.

Metal elektrotların genel bir üstünlüğü, düşük (genellikle ihmal edilebilir) akımla sonuçlanan yüksek iletkenlikleridir. Katı elektrotlarda, zorlanmış ulaşım

hassasiyeti ve yeniden üretilebilirliği artırmak oldukça kolaydır. Yüzeyleri elektriksel birikim veya kimyasal işlemlerle iyileştirilebilir. İkinci durum karbon elektrotları ile daha yaygındır. Metal elektrot kullanımının diğer bir yararı ise elektrot malzemesinin yapım ve onarım kolaylığıdır (Brett, 1993).

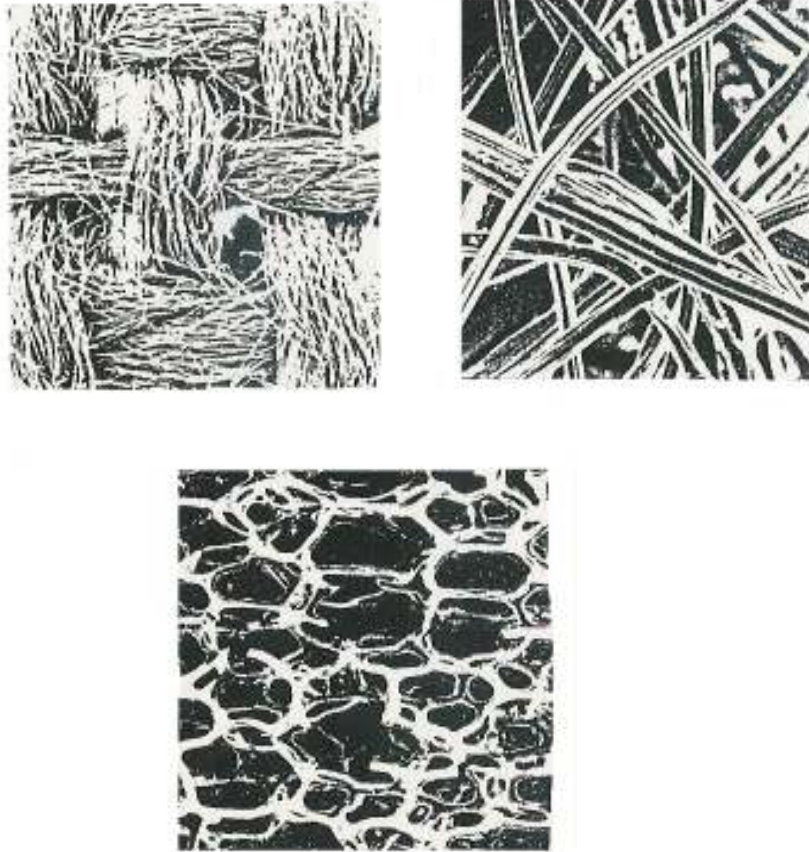
Çizelge 3.2. En çok kullanılan elektrot malzemeleri (Walsh and Pletcher, 1993)

KATOTLAR	ANOTLAR
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti (Pt/Nb, Pt/Ta)
Grafit ve çoğu zaman organikler ve polimerlerle, porozite, yoğunluk, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri (işlenmiş) Asit – sülfat ortamında Pb Ti, Nb veya C üzerinde PbO ₂
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz çelikler	
Çelik üzerinde düşük H ₂ aşırı gerilim materyalleri kaplaması Örnek: Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Boyutsal olarak kararlı anotlar Örnek: Ti üzerinde Cl ₂ için Ru – Ti oksit karışımı veya Ti üzerinde O ₂ için IrO ₂
Ni–Mo–Fe veya Ni–Mo–Cr alaşımları	Fe ₃ O ₄
TiO _x	İletken seramikle Ti ₄ O ₇

Elektrodiyaliz işleminde yaygın olarak kullanılan elektrotlardan olan karbon çeşitli biçimlerde bulunur. Elektrokimyasal tepkimeler normal olarak karbondaki metal elektrotlara göre yavaştır. Elektron aktarım kinetiği, yapı ve yüzey hazırlanmasına bağlıdır. Karbon yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Bu durum karbonun organik bileşiklerle zehirlenmeye karşı hassasiyetiyle açıklanabilir. Hidrojen, hidroksil ve karboksil ile yapılan bağlar ve bazen kinonlar karbon yüzeyinde oluşabilir. Bu grupların varlığı, bu elektrotların davranışlarının pH'ye karşı çok duyarlı olduğunu belirtir. Fonksiyonel grupların varlığı, elektrot yüzeyini, yeni elektrot özellikleri elde etmek amacıyla iyileştirmek için kullanılmıştır.

Elektrot olarak karbonun çeşitli tipleri kullanılır. Bunlar camsı karbon, karbon lifleri, siyah karbon, grafitin çeşitli türleri ve karbon macundur (inert yapı içerisinde birleşiktir ve grafit parçacıkları içerir). Bunlardan en çok kullanılanı izotropik olan camsı karbondur. Bununla beraber sertlik ve kırılma dayanımından dolayı elektrot yapımı

oldukça güçtür. Karbon lifleri saç teli kalınlığına benzer (2–20 μm) bir çapa sahiptir. Yapımı genelde hem poliakrilonitril (PAN)'den hem de ziftten sağlanır. Mikro elektrot olarak kullanılmasının dışında yüksek elektroliz veriminin gerekli olduğu gözenekli elektrotlarda kullanılır (Brett, 1993). Ayrıca karbon kumaş, karbon keçe ve ağ şekilli camsı karbon gibi üç boyutlu elektrotlarda karbon elektrotların farklı biçimleridir (Şekil 3.6.). Bu elektrotlar, birim elektrot hacmi başına yüksek alana ve yüksek kütle aktarım karakteristiklerine sahip olduğundan elektrokimyasal süreçlerde kullanımı giderek artmaktadır (Walsh, 1993).



Şekil 3.6. Üç boyutlu tipik elektrot malzemelerinin elektron mikroskobu ile görünümü. (a) karbon kumaş, (b) karbon keçe, (c) ağ şekilli camsı karbon (Walsh, 1993).

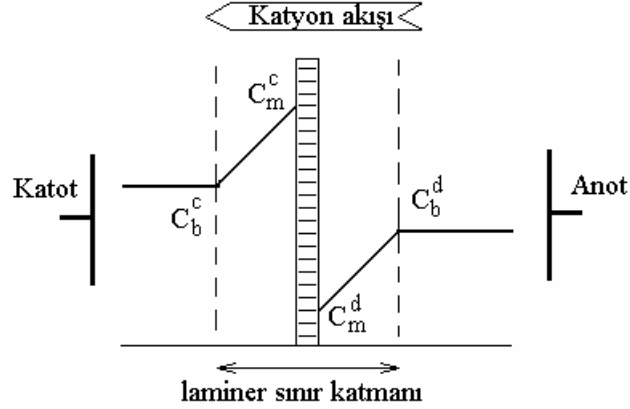
Metal elektrotlar yapımında kullanılan çelik, benzer malzemelere nazaran çok ucuz olduğundan önemli bir elektrot malzemesidir. Esas itibarıyla bir demir-karbon alaşımı olup, işlenebilir bir hale dökülebilir. Muhtelif cinsten çelikler, 25 veya daha fazla sayıda elementin bir bileşimi olabilirler ve fiziksel özellikleri de buna bağlı olarak değişir. Paslanmaz çelikler, demir-krom-nikel alaşımlarıdır ve % 16–28 krom ve % 6–20 nikel ihtiva ederler. Paslanmaz çeliklerde, yerine göre mangan nikelin kısmen veya tamamen yerine geçebilir. Mangan ilavesiyle krom-nikel paslanmaz çeliklerinin sıcakta işleme kabiliyetleri artar (Ün, 1968).

3.6. Elektrodializ Membranlarında Taşınım

Bu bölümde; sınırlı akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu, akım verimi ve enerji tüketimi, elektrodializ ve diğer ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması incelenmiştir.

3.6.1. Sınırlı akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu

Sınır akım yoğunluğu; daha yüksek elektriksel direnç, daha düşük akım kullanımı ya da membranın kirlenmesi gibi işlemsel sorunların sonucunda ortaya çıkan etkiler olmaksızın verilen bir membran alanından geçebilen en yüksek akımdır. Sınır akım yoğunluğu, bir elektrodializ sürecinde katyon değişim membranının yüzeyindeki sınır katmanında katyonların derişim profilini gösteren Şekil 3.7.'de verildiği gibi derişim polarizasyon etkileri ve seyreltik akımdaki iyon derişimi tarafından belirlenir. Bir elektrodializ işlemi sırasında membranın seçici geçirgenliği nedeniyle membran yüzeyinde çözünenlerin birikimi ya da tükenmesi gerçekleşebilir. Böylece membran yakını ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu olay polarizasyon olarak bilinir. Polarizasyondaki artış genellikle membrandan daha kolay geçebilen bileşenin akısını azalttığından sürecin ayırma verimini azaltır (Scott, 1994).



Şekil 3.7. Elektrodializ sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminar sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C, iyon derişimi, b ve m alt indisleri yığın çözeltiyi, c ve d üst indisleri ise derişik ve seyreltik akımı ifade eder) (Scott, 1994)

Bir iyon değişim membran serisi boyunca katot ve anota iyonların taşınımı, seyreltik hücre tarafına bakan membran yüzeyindeki laminar sınır katmanında karşı iyonların derişiminin azalmasına ve derişik taraftaki membran yüzeyinde ise karşı iyon derişiminin azalmasına yol açar. Derişik bölmedeki derişimin artmasının neden olduğu derişim polarizasyonunun etkisi çok önemli değildir. Karşı iyonların derişimini azalması doğrudan sınır akım yoğunluğunu etkiler ve sınır katmanındaki çözeltinin elektriksel direncini artırır. (Strathmann, 1994).

Polarizasyonun etkileri hücre gerilimi ve diğer türlerin taşınımını artırmasıdır. Örneğin metal katyon derişimi sifra yaklaştığı zaman H^+ iyonları yüksek hareketliliği nedeniyle membranda kolayca taşınır. H^+ iyonlarının kaynağı su ayrışması olayı ile desteklenebilir. Benzer etki anyon değişim membranlarında OH^- iyonlarının hareketliliği nedeniyle yaşanır. Bu olaylar elektrolit çözeltilerinde anyon ve katyonların hareketliliklerindeki farklılıklar nedeniyle pH'de değişikliklere yol açar (Scott, 1994).

3.6.2. Akım verimi ve enerji tüketimi

Elektrodiyaliz süreçlerinde toplam verimin tanımlanmasındaki kilit faktör, ayırma işlemi için harcanan enerjidir. Enerji tüketimi E (kilowatt), yığından geçen akım I ve yığın direnci R ile şu şekilde ilişkilidir:

$$E = I^2 \cdot R \quad (3.5)$$

Teorik elektrik akımı I_{teor} , iyon değiştirici membranlara doğru taşınan yüklerin sayısı ile orantılıdır, bu durum aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi:

$$I_{\text{teor}} = z \cdot \Delta C \cdot F \cdot Q \quad (3.6)$$

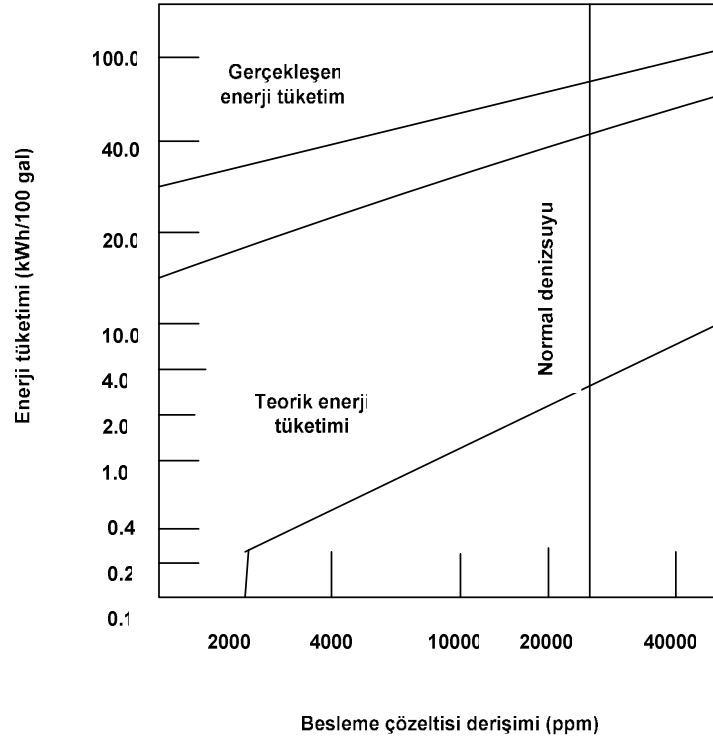
Bu eşitlikte, besleme akış hızı; Q , seyreltik ve derişik çözeltiler arasındaki molar derişim farkı; ΔC , tuzun değeri; z , ve Faraday sabiti; F 'dir.

Teorik enerji tüketimi E_{teor} , eşitlik 3.6.'nın eşitlik 3.5.'te yerine konulması ile ortaya çıkar. Burada, V ; teorik gerilimdir (Baker, 2001).

$$E_{\text{teor}} = V \cdot z \cdot \Delta C \cdot F \cdot Q \quad (3.7)$$

Membran veya çözeltiler bölmelerindeki direnç kayıpları, ayırımı gerçekleştirmek için gerekli olan enerji ve herhangi bir hücre çifti için derişik bölmeden seyreltik bölmeye iyonların akışı derişim polarizasyonunun yokluğunda Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Ticari elektrodiyaliz sistemlerinde, derişim polarizasyonu çözeltilerin yüksek hızda sistemden geçirilmesi ile kontrol altında tutulmaktadır. Güncel elektrodiyaliz sistemlerinde akış pompaları, toplam gücün yaklaşık dörte birini tüketirler. Bu koşullar altında derişim polarizasyonu, gerçekleşen enerji tüketiminin teorikten çok fazla olması nedeniyle tam anlamıyla kontrol edilemez. Elektrodiyaliz sistemlerindeki çoğu olumsuzluklar derişim polarizasyonunun kontrol edilmesindeki zorlukla ilgilidir. Akım(I) kullanımındaki kayıplar aşağıda belirtilen faktörlerden kaynaklanmaktadır (Strathmann, 1991).

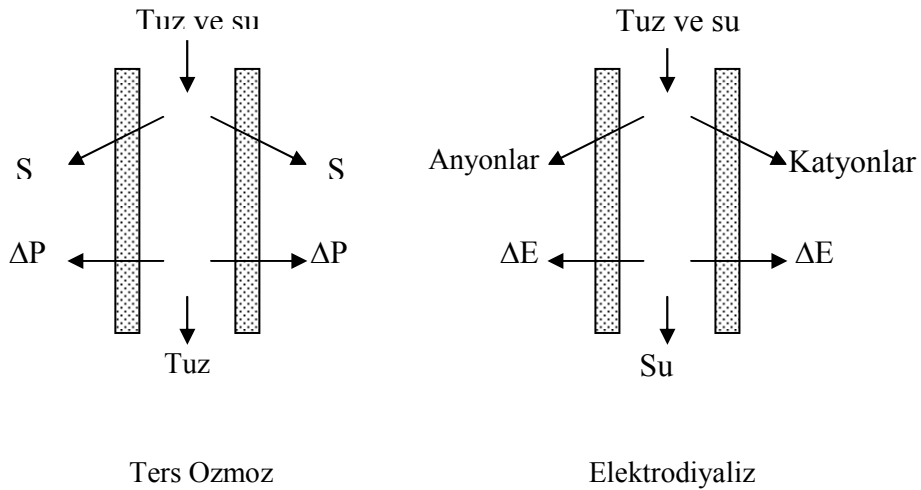


Şekil 3.8. Elektrodializ sistemlerinde gerçekleşen enerji tüketimi ile teorik enerji tüketiminin karşılaştırılması (Wiesler, 1996)

1. İyon değiştirici membranlar tam anlamıyla yarıgeçirgen değildir, bu durumda membranla aynı yüklü eş iyonlar bazı sızıntılar gerçekleştirebilir. Düşük derişimdeki besleme çözeltilerinde bu olay ihmal edilebilir, fakat Japonyadaki deniz suyu uygulamalarında olduğu gibi bu duruma özellikle derişik çözeltilerde daha dikkat edilmelidir.
2. Membrana sızan iyonlar çözünen su moleküllerini hidrat yapısında taşırlar. Bu olay seyreltik bölmeden derişik bölmeye doğru bir ozmotik su taşınımını gerçekleştirebilir.
3. Elektrik akımının bir kısmı yığındaki başka parçalar tarafından membran hücrelerinden geçmeden taşınmaktadır. Modern elektrodializ hücreleri genel olarak bu kayıpların etkisini ihmal edecek şekilde tasarlanmaktadır.

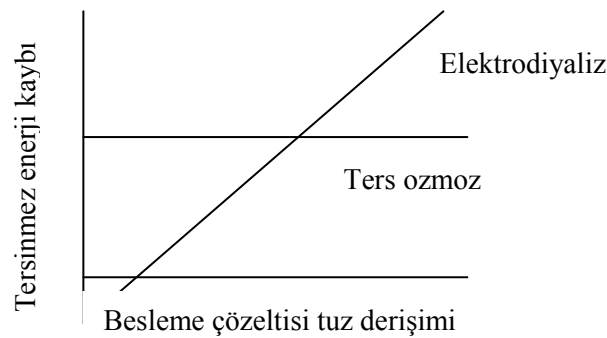
3.6.3. Elektrodializ ve diğer ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması

Elektrodializ 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 elektrodialize ek olarak ters ozmos, iyon değişimi ve damıtma kullanılabilir. Bu süreçler için teorik olarak gereken minimum enerji aynıdır fakat tersinmez enerji dağıtımı Şekil 3.9.'da elektrodializ ve ters ozmos için şematik olarak gösterildiği gibi her süreç için farklıdır (Strathmann, 1994).



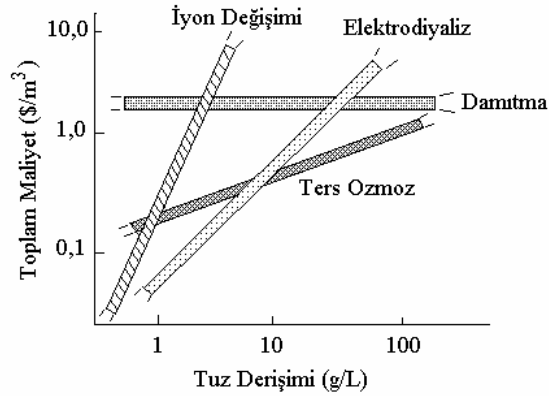
Şekil 3.9. Ters ozmoz ve elektrodializin işlem prensibi

Ters ozmoz ve elektrodiyaliz arasındaki temel farklılık; ters ozmozda hidrostatik basınç farkının yürütücü kuvveti altında membrandan su geçerken elektrodiyaliz işleminde elektriksel potansiyel farkının etkisiyle membrandan tuzun geçmesidir. Ters ozmozda 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 3.10’da görüldüğü gibi yüksek tuz derişimlerinde bu durum tersine döner (Strathmann, 1994).



Şekil 3.10. Besleme çözeltisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodiyaliz ve ters ozmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterim

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 3.11). 500 mg/L civarında ise elektrodiyaliz daha ekonomik görünmektedir (Strathmann, 1994).



Şekil 3.11. Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması (Strathmann, 1994)

3.7. Elektrodializ Uygulamaları

Elektrodializin endüstride bilinen pek çok uygulaması vardır. Temel alanlar su giderimi, tuz üretimi ve çeşitli uygulamaların olduğu gıda, süt, kağıt ve çizelge 3.3'de özetlenen diğer endüstrilerdir.

Çizelge 3.3. Elektrodializ uygulama alanları (Scott, 1996).

Atıklardan yararlı ürünlerin ve suyun geri kazanımı
Gıda süreçlerinden tuz ve asitlerin ayrımı
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
Analitik süreçler
Elektroforez kaplama banyolarının saflaştırılması

3.7.1. Tuz giderme

Elektrodiyaliz uygulamasının esası; iyonik türlerin nötr türlerden ayrılması, giderim, geri kazanım ve minerallerin ayırımıdır. Elektrodiyaliz yöntemi tuz giderme için geniş ölçüde kullanılmasına rağmen, bu alanda ters ozmoz elektrodiyalizin en güçlü rakibi durumundadır.

3.7.1.1. Tuzlu suda tuz giderimi

Tuzlu suyun içilebilir suya dönüştürülmesi sırasındaki hemen hemen tüm durumlarda ya ters ozmoz ya da elektrodiyaliz kullanılır. Membran teknolojisindeki hızlı gelişmeler özellikle ters ozmozda enerji tüketimi, maliyet ve operasyon koşullarının basitleştirilmesi anlamında yukarıdaki yöntemlere alternatif örneğin evaporasyon gibi teknikler geliştirmiştir. Elektrodiyaliz genel olarak içilebilir su üretimi maliyeti açısından ters ozmoza göre daha ekonomiktir. Elbette ki bu durum ülkeden ülkeye değişerek elektrik enerjisi fiyatları gibi çeşitli faktörlere bağlanmıştır (Scott, 1996).

Herhangi bir tuz giderme işlemi için membran ayırımından önce sistemin kendi ihtiyaçlarına özgü gereksinimlere yer vermek gerekir. Soğutma, yumuşatma, pıhtılaşma ve asidifikasyon gibi ön çalışmalar; 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).

3.7.1.2. Deniz suyunda tuz giderme

Yeraltı su kaynaklarının tuzlu olduğu bölgelerde deniz suyundan içilebilir su üretimi için çok çeşitli elektrodiyaliz hücre tasarımları mevcuttur. Ekonomik açıdan

bakıldığında deniz suyunun tuzunun giderilmesi işleminde elektrodializ yöntemi çok ekonomik olmamakla birlikte, ters ozmoz bu işlem için daha uygundur.

3.7.2. 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).

3.7.2.1. 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 ozmoz 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).

3.7.2.2. 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

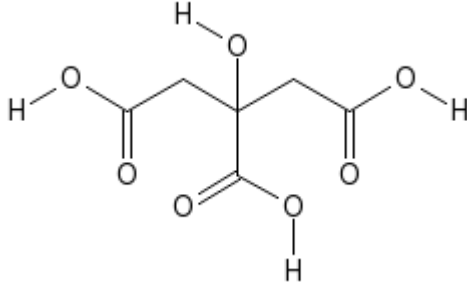
anyonlar, meyve sularından sitrat iyonlarının ekstraksiyonu ve onların hidroksil iyonlarının yerdeşitmesi ile membranlardan geçebilirler (Scott, 1996).

3.7.3. Elektrodializin Diğer Uygulamaları

Elektrodializ ilaç ve biyokimyasal endüstrilerinde de önemli uygulamalara sahiptir. Amino asitlerin üretilmesi, ilaç ve biyokimyasal endüstrilerinin atıklarından amonyum sülfat gibi maddelerin geri kazanımı, biyolojik oksijen ihtiyacı gibi problemlerin giderilmesinde vb. birçok alanda elektrodializ kullanılır (Scott, 1996).

4. SİTRİK ASİT

Sitrik asit (2 hidroksi -1,2,3 propan trikarboksilik asit), bitki ve hayvan metabolizmalarında bulunan; ilaç, gıda, kozmetik ve diğer kimyasal alanlarda geniş ölçüde kullanılan çok yaygın zayıf bir organik asittir. Kapalı formülü $C_6H_8O_7$ olan



sitrik asit, iyonların korunması, bazların nötrleştirilmesinde tampon görevi yapmaktadır.

Kozmetikte; şampuanların, saç ürünlerinin ve losyonların pH'ını kontrol edici olarak kullanılmaktadır. Sitrik asit, gıda endüstrisinde en yaygın pH kontrol ajanıdır. Askorbik asit (C

vitamini, E300) gibi antioksidanların çalışmasını güçlendirir ve meyvelerin renginin kahverengiye dönmesini engeller; aynı zamanda bira ve reçel üretiminde pH düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Sitrik asit şekerin kristalleşmesini engellemek için şekerleri ve şekerlemeleri stabilize eder. Birçok sitrat, özellikle doğal nötr sodyum tuzu geniş ölçüde gıda, ilaç ürünleri ve deterjanların içinde kullanılmaktadır. Sitrik asidin esterleri, ticari olarak polimer bileşenlerin, koruyucu kaplamaların ve yapıştırıcıların hazırlanmasında kullanılır (Othmer, 1979).

Sitrik asit ilk olarak Scheele tarafından 1784 yılında kristalize formda limon suyundan elde edilmiştir. Kimyacı Vincentius Bellovacensis limon suyunda özel bir asit olduğunu bulmuş, 1200'lerde limon suyu asit olarak kullanılmaya başlanmıştır. Liebig 1838 yılında sitrik asidi, hidroksi tribazik asit olarak tanıtmıştır. Grimous ve Adam 1880 yılında gliserolden sitrik asit sentezlemiş, Wehmer 1983'te mantarları şeker çözeltilerinin içine yetiştirerek sitrik asit elde etmiştir (Othmer, 1979).

Sitrik asidin endüstride çok geniş ölçüde kullanılması ile dünya pazarında sitrik asit üretimini her geçen yıl artmaktadır. Yılda 5 milyon ton üretimi gerçekleştirildiği hesaplanmaktadır. İlaç, gıda, kozmetik gibi endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılan sitrik asit, sodyum sitrat tuzu ile de deterjan üretiminde önemli bir yer edinmiştir. Sodyum sitrat sıvı deterjanlarda tampon görevi görmektedir (Ling et al, 2001)

4.1. Sitrik Asidin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Sitrik asit oda sıcaklığında beyaz kristalize toz yapısındadır ve susuz (anhydrous) veya her bir molekül sitrik asit için bünyesinde bir molekül su bulunduran mono hidrat formunda elde edilmektedir. Mono hidrat formundaki sitrik asit kristallerinin 74⁰C'nin üzerinde ısıtılmasıyla susuz (anhydrous) formu elde edilir. Susuz sitrik asidin molekül ağırlığı 192,13 g ve monohidrat formunun molekül ağırlığı 210,14 g'dır. Susuz formunun, yoğunluğu 1.665 g/L erime sıcaklığı 153⁰C, monohidrat formunun erime sıcaklığı 135-152⁰C ve yoğunluğu 1.542 g/L'dir (Othmer, 1979).

Sitrik asit, kimyasal olarak diğer karboksilik asitlerle aynı özellikleri taşır ve 175⁰C'nin üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılırsa karbondioksit ve suya parçalanır.

4.2. Sitrik Asidin Doğada Bulunduğu Yerler

Sitrik asit doğal bir bileşiktir ve bütün hayvan ve bitki maddelerinde bulunur. Meyvelerden sitrik asit izolasyonu çok pahalı bir yöntemdir, bu nedenle ticari olarak bakteri ve mayaların yardımıyla şekerden elde edilir. 1893 yılında Wehmer *Citromyces Pfefferianus* ve *C. Glaber* bakteri türlerini kullanarak şeker çözeltilerinden fermentasyon yoluyla sitrik asit üretmiştir (Othmer, 1979). Çeşitli bitki ve sebzelerde sitrik asit bulunma oranları çizelge 4.1.'de, hayvansal dokularda bulunma oranları ise çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sitrik asidin çeşitli bitki ve sebzelerde bulunma oranları

Limon	4.0-8.0 %
Greyfurt	1.2-2.1 %
Portakal	0.6-1.0 %
Çilek	0.6-0.8 %
Elma	0.01%
Patates	0.3-0.5 %
Domates	0.25%
Kuşkonmaz	0.08-0.2 %
Şalgam	0.05-1.1 %
Marul	0.02%

Çizelge 4.2. Sitrik asidin hayvansal dokularda bulunma oranları

Kan	15 ppm
Plazma	25 ppm
Kan Hücreleri	10 ppm
Böbrek	20 ppm
Kemik	7500 ppm
Beyin	472 ppm
Kalp	142 ppm
Süt	500- 1250 ppm

4.3. Sağlık Açısından Sitrik Asit

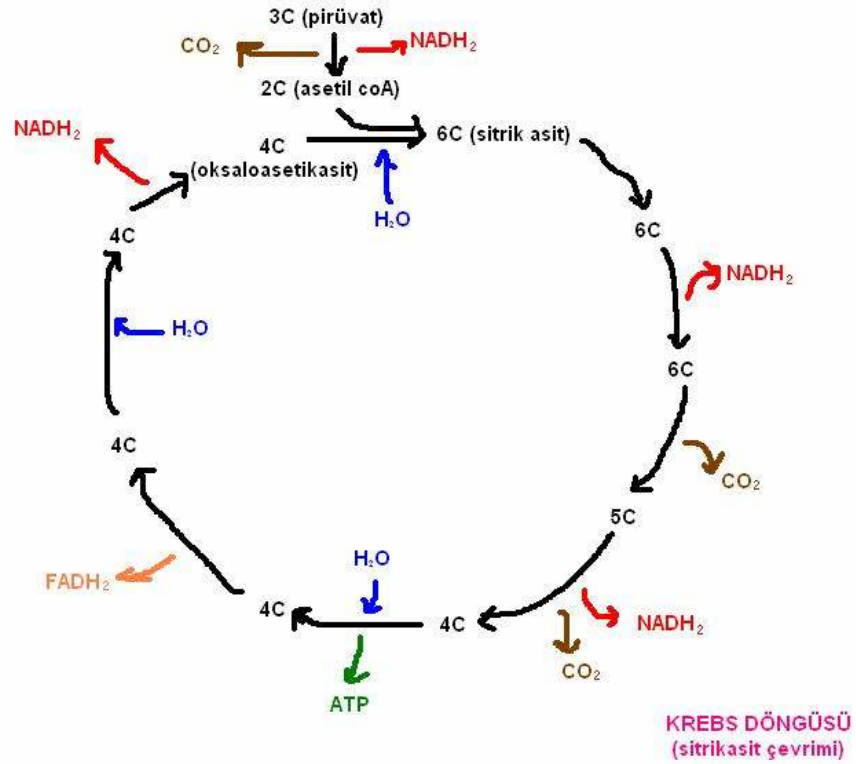
Sitrik asit gıda endüstrisinde kullanılan en güvenli katkı maddelerindendir. Sitrik asit kanserojen değil aksine anti-kanserojen özelliğe sahip bir asittir. Sitrik asit, şekerin okside olup karbondioksit ve suya dönüşmesi ve enerji açığa çıkmasında önemli bir rol oynayan sitrik asit döngüsü için elzemdir. Bu dönüşüm her canlı hücrede gerçekleşir. Her hücrenin enerjiye ihtiyacı vardır ve bu enerji ATP olarak bilinen bileşenden sağlanır. ATP başlıca sitrik asit döngüsündeki reaksiyonlardan üretilir; bu yüzden sitrik asit döngüsü solunum için zorunludur. Canlı hücreler sitrik asit olmadan işlevlerini gerçekleştiremezler. Şekil 4.1.'de sitrik asit çevriminin (Krebs döngüsü) şematik gösterimi verilmiştir (Othmer, 1979).

4.4. Sitrik Asidin Kullanım Alanları

Sitrik asit, hoş bir tada sahip güvenli bir asit olarak bilinmesinden ve tampon özelliğine sahip olmasından ötürü başta gıda ve ilaç endüstrisi olmak üzere birçok endüstriyel alanda geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Gıda alanında, meşrubat ve içeceklerde, marmelât ve reçellerde, konservelerde, şekerlemelerde, dondurulmuş yiyeceklerde ve yağlarda çok farklı amaçlar için kullanılmaktadır.

İlaç ve kozmetik ve birçok medikal işlemden kullanılan sitrik asit ayrıca, metal temizleme, deterjan, tarım, maden, tekstil, kağıt, fotoğraf ve çimento gibi birçok endüstriyel alanda da kullanılmaktadır (Othmer,1979).



Şekil 4.1. Sitrik asit çevrimi (Krebs Döngüsü)

4.5. Sitrik Asidin Depolanması Ve Saklanması

Sitrik asidin granül hali 110 kg'lık varillerde, toz hali de 22 kg'lık içi polyetilen film ile kaplı kağıt torbalarda depolanabilir. Sitrik asidin kekleşme ve topaklaşma riskini elimine etmek için ortam neminden izole edilmiş kuru yerlerde saklanması gerekmektedir (Othmer,1979).

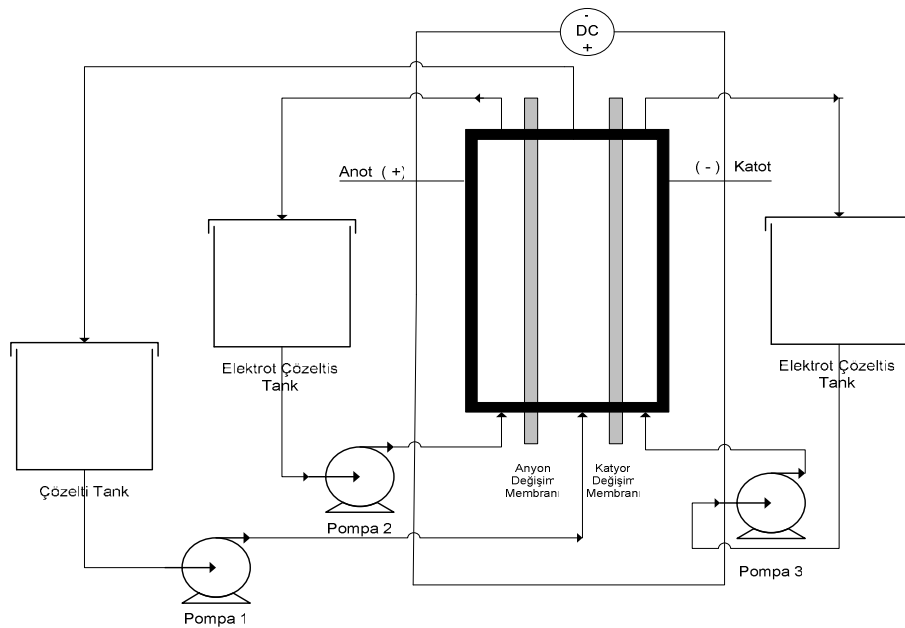
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde kesikli geri döngülü süreçte bir elektrodializ hücresi kullanılarak model çözeltilerden sitrik asit geri kazanımını gerçekleştirecek deneysel çalışmalar yapılmıştır.

5.1. Deney Düzeneği

Bu çalışmada model çözeltilerinden sitrik asidin geri kazanılması amacı ile membran süreçlerinden etkin bir yöntem olan elektrodializ yöntemi kullanılmıştır.

Deney düzeneği esas olarak üç bölmeli bir elektrodializ hücresi, üç adet çözelti deposu ve dolaşım hattı, güç kaynağı ve ona bağlı ölçüm cihazlarından oluşmaktadır (Şekil 5.1). Şekilde gösterilen düzenekte kesikli geri döngülü olarak çalışılmıştır. Elektrodializ hücresinin her üç bölmesinden de peristaltik pompalar aracılığıyla toplam hacmi 250 mL olan çözeltilerin ayrı ayrı dolaştırılması sağlanmıştır. Hazırlanan deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 5.2’de verilmiştir.



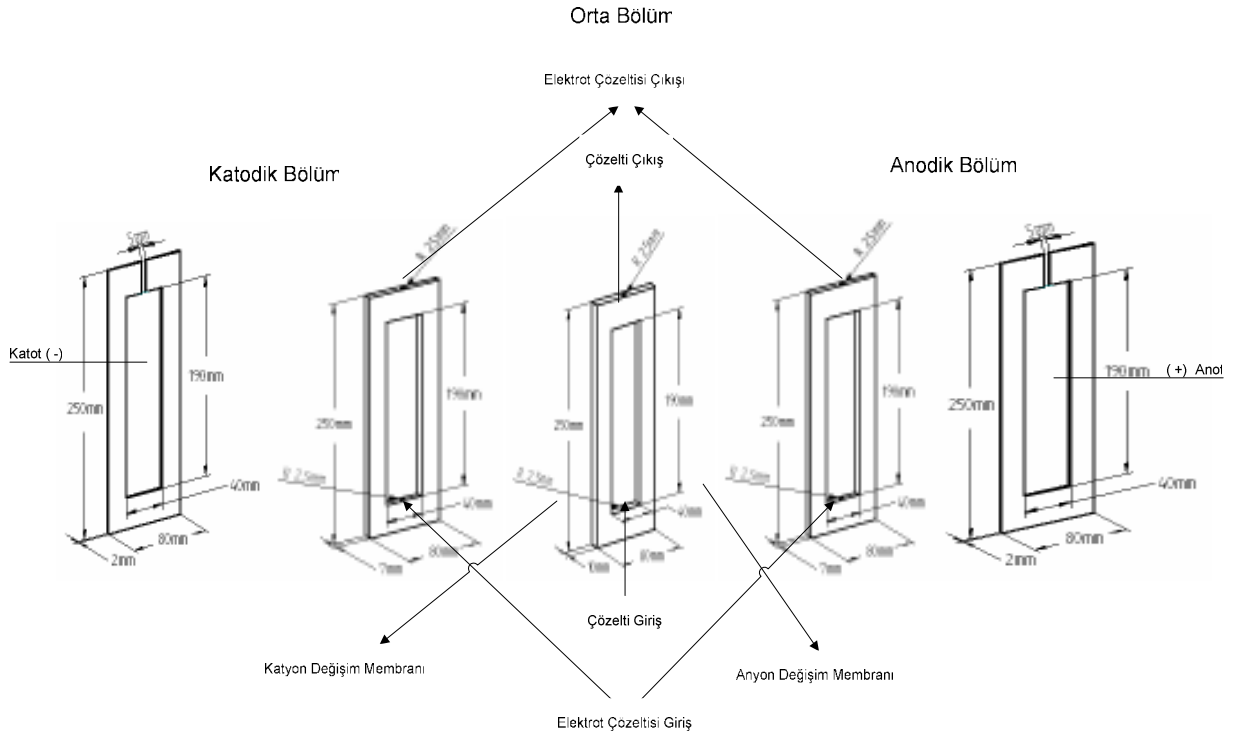
Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 5.2. Deney düzeneğinin gösterimi

Elektrodiyaliz hücresi esas olarak pleksiglastan yapılmış eni 8.0 cm ve boyu 25 cm olan beş farklı parçanın birleşiminden oluşmaktadır (Şekil 5.3). Şekilden de görüldüğü gibi hücrenin en dışındaki kısımlar elektrotların yerleştirildiği parçalardır. Deneylerde anot olarak karbon kumaş katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Kalınlığı 1.0 cm olan ortadaki parçanın dış taraflarına iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Diğer iki parça ise elektrot çözeltisinin dolaşımı için kullanılmaktadır ve 0.7 cm kalınlıktadır. Elektrodiyaliz hücresi dış kısmından yine pleksiglastan yapılmış 2.0 cm kalınlığında destek parçaları ile sıkıştırılarak bir araya getirilmiştir. Ayrıca sızdırmazlığı sağlamak için her parçanın arasına 2 mm kalınlığında kauçuk contalar yerleştirilmiştir. Sistemde pompalar ve elektrodiyaliz hücresi arasındaki dolaşım hattını gerçekleştirmek üzere asitlere ve kimyasallara dayanıklı, esnek, çalışma aralığı -160 $+160$ °C olan, iç kalınlığı 2 mm ve dış kalınlığı 4 mm olan silikon hortumlar kullanılmıştır.

Elektrodiyaliz hücresinde kullanılan membranların ve elektrotların yüzey alanı 76 cm^2 'dir. Anot ve katot bölmelerinin hacmi yaklaşık 53.2 cm^3 , orta bölme veya seyreltik bölmenin hacmi ise yaklaşık 76 cm^3 tür. Elektrodiyaliz hücresinin bölümleri Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Elektrodiyaliz hücresinin bölümlerinin şematik gösterimi



Şekil 5.4. Elektrodiyaliz hücresinin bölümlerinin gösterimi (Soldan sağa; katodik bölüm, orta bölüm, anodik bölüm)

5.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar ve Kimyasal Maddeler

Deneylerde hücreye gerilim uygulamak için 30 V – 30 A girişli LGK marka DC güç kaynağı kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW Inolab Level 1 marka pH metre ile yapılmıştır (Şekil5.5). Hücrelerde çözelti dolaşımını sağlamak amacıyla bir adet tek girişli Multifix MC 1000 PEC marka ve bir adet çift girişli Heidolph Pumpdrive peristaltik pompa kullanılmıştır. Çözelti hazırlamak için gerekli olan tartımlar Sortorius CP 224 S marka hassas terazi ile alınmıştır. Sitrik asit tayinini gerçekleştirmek için bir adet titrasyon seti kullanılmıştır.

Deneylerde Sybron Chemicals firması ürünü Ionac MC 3470 ve MA 3475 iyon değiştirici membran çifti kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan membranların özellikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri

MEMBRAN ADI	IONAC MC 3470	IONAC MA 3475
Membran Tipi	Katyonik	Anyonik
İyonik biçimi	Na ⁺	Cl ⁻
Seçici geçirgenlik	%96	%99
Elektriksel direnç (Ω cm ²)	25 (0.1 N NaCl' de)	50 (0.1 N NaCl' de)
Mullen-Burst dayanıklılığı Psi, kg/cm ²	150	150
Isıl kararlılık	Max. 80°C	Max. 80°C
İyon değişim kapasitesi (meq/g)	1,4	0,9
Su geçirgenliği ml/st/ft ²	25	25
Membran kalınlığı (mm)	0.50–0.52	0.50–0.52
İzin verilen pH aralığı	1–10	1–10

İyon değişim membranları hücreye yerleştirilmeden önce şişmeyi sağlamak için 3 saat kadar sıcaklığı 55°C'yi aşmayacak şekilde damıtık suda ve ön şartlandırmayı sağlamak üzere sitrik asit içeren çözeltide bekletilmiştir.

Kullanılan kimyasalların tümü Merck marka olup, çalışma çözeltisi olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$) içeren model çözelti kullanılmıştır. Model çözelti, sitrik asit kristallerinin deiyonize su içersinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Elektrot çözeltisi olarak 0.05 M derişiminde NaCl çözeltisi; elektrodializ hücresinin rutin temizleme işlemi için 0.05 M derişimlerinde HCl ve NaOH kullanılmıştır. Asit-baz titrasyonu gerçekleştirmek için 0.1 N HCl ile ayarlanmış 0.1 N NaOH, pH değerlerini ayarlamak için ise derişik NaOH kullanılmıştır.



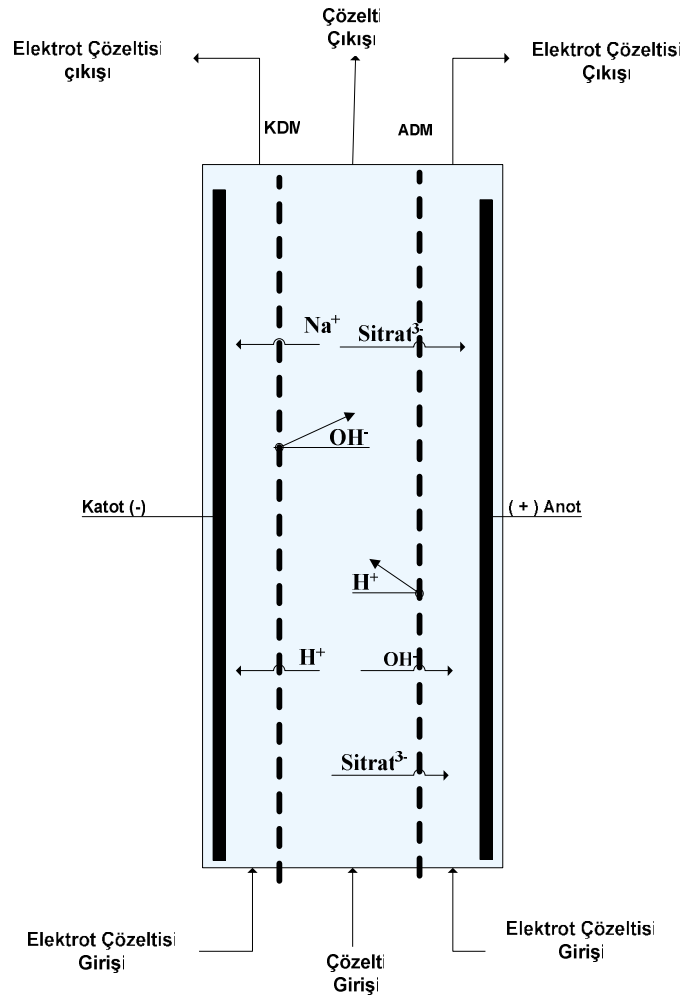
Şekil 5.5. Inolab Level 1 pH metre

5.3. Elektrodializ Hücresinde Kesikli Geri Döngülü Çalışma

Çalışmalarda, sitrik asit içeren model çalışma çözeltisi ve elektrot çözeltileri önceden belirlenen derişimde ve pH değerinde hazırlanmıştır. Bu çalışmaların tümünde elektrot çözeltisi olarak 0.05 M derişiminde ve $pH=6.5$ değerinde NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Membranlar hazırlandıktan sonra elektrodializ hücresine anyon değişim membranı anot tarafına ve kation değişim membranı katot tarafına yerleştirilmiştir. Anot olarak karbon kumaş katot olarak da paslanmaz çelik kullanılarak iletken kablolar yardımıyla güç kaynağına bağlanmıştır. Elektrodializ hücresinde sitrik asit geri kazanımının sağlanması için peristaltik pompalar aracılığıyla orta bölmeye belirli akış

hızlarında, anot ve katot bölümlerine ise deneyler süresince 0.5 mL/s sabit akış hızında çözeltiler gönderilmiştir. Deneyler ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.6' dan görüldüğü gibi elektrodializ hücresine dışarıdan bir gerilim uygulandığında çözelti içindeki (+) ve (-) yüklü iyonlar uygulanan gerilimin itici gücü altında sırasıyla katoda ve anoda doğru yönelirler. Anyon değişim membranı sitrat iyonlarını (Sitrat^{3-}) ve hidroksil (OH^-) iyonlarını geçirirken, katyonların geçişine izin vermez. Benzer şekilde katyon değişim membranı sodyum (Na^+) ve hidrojen (H^+) iyonlarının geçişine izin verirken, anyonların geçişine izin vermez.



Şekil 5.6. Sitrik asidin elektrodializ yöntemi ile giderilmesi

Orta bölmede sitrat iyonu ve hidrojen iyonu derişimi azalırken, katot bölmesindeki çözültide hidrojen iyonu derişimi, anot bölmesindeki çözültide sitrat iyonu derişimi artar. Deneyler süresince her 10 dakikada bir besleme tankından alınan 1 mL'lik numunede sitrik asit derişimine bakılmış ve ayrıca anot ve katot bölmesinde pH değişimleri incelenmiştir. Maksimum geri kazanıma ulaşıldığı zaman deneylere son verilmiştir.

Deneyler sonunda rutin temizleme işlemleri, elektrodializ hücresinden önce 0.05M derişiminde HCl çözültisi, onu takiben 0.05 M derişiminde NaOH çözültisi ve son olarak da damıtık su geçirilerek yapılmıştır.

5.4. Sitrik Asit Tayini

Elektrodializ deneyleri boyunca orta bölmedeki sitrik asit derişimindeki değişim toplam asitlik tayini titrimetrik metot TS 4575/ Ekim 1985 standardına göre incelenmiştir. Bu yöntem, elektrodializ deneyi süresince her 10 dakikada bir alınan 1 mL deney numunesinin üzerine 2-3 damla % 1'lik fenolftalein belirteç çözültisi (%95'lik etil alkolde hazırlanmış) damlatılarak 0.1 N ayarlı sodyum hidroksit çözültisi (NaOH) ile titre edilerek gerçekleştirilmiştir. Tayin en az iki numune ile paralel olarak yapılmıştır. Hata sınırları içersinde birbirine uyarlı değerler veren iki paralel tayinin sonuçlarının aritmetik ortalaması sonuç olarak verilmiştir.

5.5. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Yapılan çalışmalarda incelenen deney değişkenlerinin etkisini belirlemek amacıyla elde edilen deneysel verilerden yararlanarak geri kazanım yüzdesi, elektrokimyasal verim parametreleri olan akım verimi ve enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır.

5.5.1. Geri kazanım yüzdesi

$$\% \text{GeriKazanım} = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (5.1)$$

C_o = Başlangıç sitrik asit derişimi (g/L)

C = Sitrik asit derişimi(g/L)

Deneyler süresince sitrik asit derişimi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$C = \frac{F \times S \times M_E \times N}{1000} \quad (5.2)$$

F = Ayarlı 0.1N sodyum hidroksit çözeltisinin faktörü

S = Deney numunesinin titrasyonu için sarf edilen ayarlı 0.1N sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi (L)

M_E = Sitrik asidin eşdeğer ağırlığı (64,04g/eş g)

N = Ayarlı sodyum hidroksit (NaOH)' in normalitesi

5.5.2. Akım verimi

Kesikli bir sistem için akım verimi, η aktarılan iyonun eşdeğer gramının yığın boyunca geçen elektriğin eşdeğerine oranıdır ve matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Weber, 1972; Andres et al., 1994):

$$\eta = \frac{V \Delta n F}{n_i A t} \quad (5.3)$$

V = İşlem gören çözelti hacmi (L)

i = Akım yoğunluğu (A/cm²)

Δn = Molar akı (mol/L)

A = Membran alanı (cm²)

F = Faraday sabiti (96500 As/eşg)

n_i = Elektrodializ hücresindeki membran çifti sayısı

5.5.3. Enerji tüketimi

Elektrodiyaliz için toplam enerji tüketimi, hücreye uygulanan gerilime ve akım şiddeti değerlerine göre hesaplanır ve işlem gören çözelti hacmine ya da giderimi yapılan madde miktarına göre farklı birimlerde ifade edilebilir.

$$\text{Enerji tüketimi (kWh/kg)} = \frac{E i A t}{\Delta \eta V M_E} \quad (5.4)$$

E = Gerilim (V)

V = İşlem gören çözelti hacmi (L)

M_E = Sitrik asidin eşdeğer ağırlığı (64,04g/eş g)

A = Elektot yüzey alanı (cm²)

t = Zaman (s)

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Model çözelti kullanılarak kesikli geri döngülü süreçte yapılan çalışmalarda uygulanan gerilimin, çözelti akış hızının, başlangıç derişiminin ve pH değerinin sitrik asidin geri kazanım yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiş ve her defasında tek etken yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

6.1. Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Ionac MC 3470 ve MA 3475 membran çifti kullanılarak ortam sıcaklığında ($T=23^{\circ}\text{C}$) ve elektrot çözelti akış hızlarını 0.5 mL/s değerinde sabit tutulması ile yapılan deneylerde;

- i. Uygulanan gerilimin etkisini incelemek üzere 8.0 g/L başlangıç derişiminde, 2.60 mL/s çözelti akış hızında ve pH=3.0 olarak hazırlanan çözeltilere 7.5, 15, 30 ve 45 V'luk gerilimlerin uygulanması ile farklı gerilim değerlerinde,
- ii. Çözelti akış hızının etkisini incelemek üzere 15 V gerilimde, pH=3.0 değerinde ve 8.0 g/L başlangıç derişiminde hazırlanan çözeltilere 1.00, 2.60, 6.80 mL/s çözelti akış hızlarının uygulanması ile farklı akış hızı değerlerinde,
- iii. Başlangıç derişiminin etkisini incelemek üzere 15 V gerilimde, pH=3.0 değerinde ve 2.60 mL/s çözelti akış hızında 8.0 g/L ve 16.0 g/L'lik derişimlerde hazırlanan çözeltilerin kullanılması ile farklı derişim değerlerinde,
- iv. pH değerinin etkisinin incelemek üzere 15 V gerilimde, 2.60 mL/s çözelti akış hızında ve 8.0 g/L başlangıç derişiminde hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin 3.0 ve 4.0 olarak değiştirilmesi ile farklı pH değerlerinde, çalışılmıştır.

6.1.1. Sitrik asit geri kazanımı, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine deneysel değişkenlerin etkisinin incelendiği deney sonuçları

Bu bölümde, elektrodializ deneylerinde incelenen değişkenlerin sitrik asit geri kazanımına ve elektrokimyasal verim parametreleri olan akım verimine ve enerji tüketimine olan etkilerinin incelendiği deney sonuçları verilmiştir.

6.1.1.1. Uygulanan gerilimin etkisi

Uygulanan farklı gerilim değerlerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla, sabit başlangıç sitrik asit derişiminde (8.0 g/L), (pH=3.0) değerinde ve (2.60 mL/s) çözelti akış hızında yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 6.1.1-4'te verilmiştir. Ayrıca uygulanan gerilimin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.1.1-3'te gösterilmiştir.

6.1.1.2. Çözelti akış hızının etkisi

Farklı çözelti akış hızı değerlerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla, sabit gerilimde (15 V) , başlangıç sitrik asit derişiminde (8.0 g/L) ve (pH=3.0) değerinde yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 6.1.4-7'de verilmiştir. Ayrıca çözelti akış hızının sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.1.4-6'da gösterilmiştir.

6.1.1.3. Başlangıç sitrik asit derişiminin etkisi

Farklı başlangıç sitrik asit derişimlerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla, sabit gerilimde (15 V),

(pH=3.0) değerinde ve (2.60 mL/s) özelti akış hızında yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları izelge 6.1.8 ve 6.1.9’da verilmiştir. Ayrıca farklı başlangıç sitrik asit derişimlerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri şekil 6.1.7-9’ da gösterilmiştir.

6.1.1.4. pH değerinin etkisi

Farklı pH değerlerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla, sabit başlangıç sitrik asit derişiminde (8.0 g/L), gerilimde (15 V) ve (2.60 mL/s) özelti akış hızında yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları izelge 6.1.10 ve 6.1.11’de verilmiştir. Ayrıca farklı pH değerlerinin sitrik asit geri kazanımına, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri şekil 6.1.10-12’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1.1. 7.5 Volt gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q_ç=2.60 mL/s)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.18	2.37	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.16	2.24	7.68	4.00	118.19	2.66
20	0.15	2.15	7.36	8.00	123.01	2.55
30	0.13	2.04	7.36	8.00	86.42	3.63
40	0.12	1.95	7.04	12.0	101.82	3.08
50	0.12	1.84	7.04	12.0	86.11	3.65
60	0.12	1.81	6.72	16.0	97.41	3.22
70	0.12	1.81	6.4	20.0	104.37	3.01
80	0.12	1.78	6.40	20.0	92.64	3.39
90	0.11	1.75	6.4	20.0	83.92	3.74
100	0.11	1.72	6.08	24.0	92.09	3.41
110	0.11	1.70	6.08	24.0	84.84	3.70
120	0.11	1.68	5.76	28.0	91.78	3.42
130	0.11	1.66	5.44	32.0	97.79	3.21
140	0.11	1.65	5.44	32.0	91.60	3.43
150	0.11	1.64	5.12	36.0	96.92	3.24
160	0.10	1.62	4.80	40.0	102.14	3.07
170	0.10	1.60	4.8	40.0	97.14	3.23
180	0.10	1.59	4.48	44.0	101.87	3.08
190	0.10	1.57	4.48	44.0	97.34	3.23
200	0.10	1.56	4.16	48.0	101.67	3.09
210	0.10	1.55	3.84	52.0	105.65	2.97
220	0.10	1.54	3.20	60.0	117.13	2.68
230	0.10	1.53	2.88	64.0	120.23	2.61
240	0.09	1.52	2.56	68.0	123.54	2.54
250	0.09	1.50	2.56	68.0	119.60	2.62
260	0.09	1.49	2.24	72.0	122.73	2.56
270	0.09	1.48	2.24	72.0	119.06	2.64
280	0.08	1.47	1.92	76.0	122.41	2.56
290	0.08	1.45	1.6	80.0	125.59	2.50
300	0.08	1.44	1.60	80.0	122.49	2.56
310	0.08	1.43	1.28	84.0	125.51	2.50
320	0.07	1.41	0.96	88.0	128.77	2.44
330	0.07	1.40	0.64	92.0	131.89	2.38
340	0.06	1.38	0.64	92.0	129.62	2.42
350	0.06	1.36	0.32	96.0	132.97	2.36
360	0.06	1.35	0.16	98.0	133.49	2.35
370	0.05	1.33	0.16	98.0	131.65	2.38
380	0.05	1.31	0.08	99.0	131.20	2.39

390	0.05	1.30	0.04	99.5	130.10	2.41
-----	------	------	------	------	--------	------

Çizelge 6.1.2. 15 Volt gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q_c =2.60 mL/s)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.40	5.26	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.31	4.67	6.72	16.0	226.38	2.77
20	0.31	4.47	6.40	20.0	147.73	4.25
30	0.28	4.28	6.40	20.0	103.03	6.09
40	0.27	4.13	6.08	24.0	95.98	6.54
50	0.27	4.04	5.76	28.0	93.76	6.85
60	0.26	3.95	5.44	32.0	90.81	7.03
70	0.26	3.88	5.12	36.0	87.57	7.17
80	0.25	3.82	4.48	44.0	95.26	6.59
90	0.24	3.75	4.48	44.0	86.16	7.29
100	0.24	3.70	4.16	48.0	85.83	7.32
110	0.23	3.64	3.84	52.0	85.82	7.32
120	0.22	3.58	3.84	52.0	79.93	7.86
130	0.21	3.52	3.20	60.0	86.55	7.25
140	0.20	3.46	2.56	68.0	92.65	6.78
150	0.18	3.40	2.24	72.0	93.40	6.72
160	0.16	3.32	1.92	76.0	94.55	6.64
170	0.14	3.24	1.60	80.0	96.04	6.54
180	0.13	3.16	1.28	84.0	97.67	6.43
190	0.12	3.08	0.96	88.0	99.42	6.32
200	0.11	3.00	0.96	88.0	96.89	6.48
210	0.1	2.92	0.64	92.0	99.00	6.34
220	0.09	2.85	0.64	92.0	97.01	6.47
230	0.08	2.77	0.32	96.0	99.44	6.31
240	0.08	2.71	0.32	96.0	97.72	6.43
250	0.07	2.64	0.16	98.0	98.26	6.39
260	0.07	2.57	0.08	99.0	97.80	6.42
270	0.07	2.51	0.04	99.5	96.88	6.48

Çizelge 6.1.3. 30 Volt gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q_ç =2.60 mL/s)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.62	8.16	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.57	7.83	7.04	12.0	101.30	12.40
20	0.55	7.63	6.40	20.0	86.60	14.50
30	0.55	7.53	5.76	28.0	81.89	15.33
40	0.54	7.45	5.12	36.0	79.87	15.72
50	0.52	7.24	3.52	56.0	102.28	12.28
60	0.50	7.24	3.52	56.0	85.24	14.73
70	0.46	7.09	3.20	60.0	79.91	15.71
80	0.42	6.92	2.88	64.0	76.46	16.42
90	0.38	6.72	2.56	68.0	74.27	16.91
100	0.35	6.53	1.92	76.0	76.91	16.33
110	0.32	6.34	1.60	80.0	75.84	16.56
120	0.30	6.15	1.28	84.0	75.18	16.70
130	0.28	5.98	1.28	84.0	71.44	17.58
140	0.27	5.82	0.96	88.0	71.43	17.58
150	0.24	5.65	0.64	92.0	71.75	17.50
160	0.22	5.49	0.32	96.0	72.26	17.38
170	0.22	5.34	0.32	96.0	69.84	17.98
180	0.21	5.21	0.16	98.0	69.09	18.17
190	0.20	5.08	0.16	98.0	67.12	18.71
200	0.19	4.96	0.08	99.0	66.01	19.02
210	0.18	4.84	0.04	99.5	64.72	19.40

Çizelge 6.1.4. 45 Volt gerilim için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q_ç =2.60 mL/s)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	1.00	13.16	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.96	12.89	7.04	12.0	61.50	30.63
20	0.95	12.76	6.40	20.0	51.78	36.38
30	0.94	12.66	5.76	28.0	48.71	38.67
40	0.93	12.58	5.12	36.0	47.29	39.83
50	0.90	12.46	3.52	56.0	59.43	31.70
60	0.83	12.24	3.52	56.0	50.41	37.37
70	0.76	11.96	3.20	60.0	47.38	39.76
80	0.69	11.64	2.88	64.0	45.43	41.46
90	0.65	11.33	2.56	68.0	44.08	42.73
100	0.60	11.02	1.92	76.0	45.59	41.31
110	0.56	10.71	1.60	80.0	44.87	41.98
120	0.50	10.39	1.28	84.0	44.51	42.32
130	0.48	10.10	1.28	84.0	42.27	44.56
140	0.46	9.83	0.96	88.0	42.25	44.59
150	0.45	9.59	0.64	92.0	42.27	44.56
160	0.43	9.36	0.32	96.0	42.38	44.45
170	0.38	9.12	0.32	96.0	40.94	46.00
180	0.37	8.89	0.16	98.0	40.47	46.55
190	0.36	8.68	0.16	98.0	39.25	47.98
200	0.36	8.50	0.08	99.0	38.51	48.92

Çizelge 6.1.5. 1.00 mL/sn çözelti akış hızı için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.46	5.26	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.40	5.66	7.04	12.0	140.17	4.48
20	0.39	5.48	7.04	12.0	72.33	8.68
30	0.38	5.36	6.72	16.0	65.74	9.55
40	0.38	5.29	6.40	20.0	62.47	10.05
50	0.37	5.22	6.08	24.0	60.78	10.33
60	0.37	5.17	6.08	24.0	51.14	12.28
70	0.37	5.13	5.76	28.0	51.52	12.19
80	0.36	5.09	5.44	32.0	51.96	12.08
90	0.36	5.05	5.12	36.0	52.32	12.00
100	0.36	5.02	4.80	40.0	52.62	11.93
110	0.36	5.00	4.16	48.0	57.68	10.89
120	0.35	4.97	3.52	56.0	62.06	10.12
130	0.33	4.92	3.52	56.0	57.81	10.86
140	0.32	4.88	2.88	64.0	61.95	10.14
150	0.31	4.83	2.88	64.0	58.42	10.75
160	0.3	4.78	2.56	68.0	58.82	10.67
170	0.29	4.72	1.92	76.0	62.57	10.03
180	0.28	4.67	1.60	80.0	62.93	9.98
190	0.26	4.61	1.28	84.0	63.45	9.90
200	0.25	4.54	1.28	84.0	61.11	10.27
210	0.24	4.48	0.96	88.0	61.82	10.16
220	0.22	4.41	0.96	88.0	59.94	10.48
230	0.21	4.34	0.64	92.0	60.88	10.31
240	0.2	4.27	0.64	92.0	59.28	10.59
250	0.2	4.21	0.32	96.0	60.27	10.42
260	0.19	4.15	0.32	96.0	58.84	10.67
270	0.18	4.08	0.16	98.0	58.74	10.69
280	0.18	4.02	0.16	98.0	57.48	10.92
290	0.16	3.96	0.08	99.0	56.97	11.02
300	0.16	3.90	0.04	99.5	56.20	11.17

Çizelge 6.1.6. 2.60 mL/sn çözelti akış hızı için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.40	5.26	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.31	4.67	6.72	16.0	226.38	2.77
20	0.31	4.47	6.40	20.0	147.73	4.25
30	0.28	4.28	6.40	20.0	103.03	6.09
40	0.27	4.13	6.08	24.0	95.98	6.54
50	0.27	4.04	5.76	28.0	93.76	6.85
60	0.26	3.95	5.44	32.0	90.81	7.03
70	0.26	3.88	5.12	36.0	87.57	7.17
80	0.25	3.82	4.48	44.0	95.26	6.59
90	0.24	3.75	4.48	44.0	86.16	7.29
100	0.24	3.70	4.16	48.0	85.83	7.32
110	0.23	3.64	3.84	52.0	85.82	7.32
120	0.22	3.58	3.84	52.0	79.93	7.86
130	0.21	3.52	3.20	60.0	86.55	7.25
140	0.20	3.46	2.56	68.0	92.65	6.78
150	0.18	3.40	2.24	72.0	93.40	6.72
160	0.16	3.32	1.92	76.0	94.55	6.64
170	0.14	3.24	1.60	80.0	96.04	6.54
180	0.13	3.16	1.28	84.0	97.67	6.43
190	0.12	3.08	0.96	88.0	99.42	6.32
200	0.11	3.00	0.96	88.0	96.89	6.48
210	0.1	2.92	0.64	92.0	99.00	6.34
220	0.09	2.85	0.64	92.0	97.01	6.47
230	0.08	2.77	0.32	96.0	99.44	6.31
240	0.08	2.71	0.32	96.0	97.72	6.43
250	0.07	2.64	0.16	98.0	98.26	6.39
260	0.07	2.57	0.08	99.0	97.80	6.42
270	0.07	2.51	0.04	99.5	96.88	6.48

Çizelge 6.1.7. 6.80 mL/sn çözelti akış hızı için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.46	6.05	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.44	5.92	7.04	12.0	133.94	4.69
20	0.39	5.66	6.72	16.0	93.45	6.72
30	0.38	5.49	6.40	20.0	80.21	7.83
40	0.38	5.39	6.40	20.0	61.25	10.25
50	0.37	5.31	5.76	28.0	69.74	9.00
60	0.37	5.24	5.44	32.0	67.21	9.34
70	0.36	5.18	4.48	44.0	80.18	7.83
80	0.36	5.13	4.16	48.0	77.28	8.13
90	0.36	5.09	3.52	56.0	80.76	7.77
100	0.32	5.01	2.88	64.0	84.39	7.44
110	0.3	4.92	2.56	68.0	82.99	7.57
120	0.28	4.83	2.24	72.0	82.14	7.64
130	0.25	4.72	1.28	84.0	90.51	6.94
140	0.23	4.61	0.96	88.0	90.21	6.96
150	0.2	4.48	0.96	88.0	86.51	7.26
160	0.18	4.36	0.64	92.0	87.21	7.20
170	0.16	4.23	0.32	96.0	88.18	7.12
180	0.15	4.11	0.16	98.0	87.47	7.18
190	0.14	4.00	0.08	99.0	86.09	7.29
200	0.14	3.90	0.04	99.5	84.37	7.44

Çizelge 6.1.8. 8.0 g/L C₆H₈O₇ için deney sonuçları (E=15 Volt; pH=3.0; çözelti akış hızı=2.60 mL/s)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.40	5.26	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.31	4.67	6.72	16.0	226.38	2.77
20	0.31	4.47	6.40	20.0	147.73	4.25
30	0.28	4.28	6.40	20.0	103.03	6.09
40	0.27	4.13	6.08	24.0	95.98	6.54
50	0.27	4.04	5.76	28.0	93.76	6.85
60	0.26	3.95	5.44	32.0	90.81	7.03
70	0.26	3.88	5.12	36.0	87.57	7.17
80	0.25	3.82	4.48	44.0	95.26	6.59
90	0.24	3.75	4.48	44.0	86.16	7.29
100	0.24	3.70	4.16	48.0	85.83	7.32
110	0.23	3.64	3.84	52.0	85.82	7.32
120	0.22	3.58	3.84	52.0	79.93	7.86
130	0.21	3.52	3.20	60.0	86.55	7.25
140	0.20	3.46	2.56	68.0	92.65	6.78
150	0.18	3.40	2.24	72.0	93.40	6.72
160	0.16	3.32	1.92	76.0	94.55	6.64
170	0.14	3.24	1.60	80.0	96.04	6.54
180	0.13	3.16	1.28	84.0	97.67	6.43
190	0.12	3.08	0.96	88.0	99.42	6.32
200	0.11	3.00	0.96	88.0	96.89	6.48
210	0.1	2.92	0.64	92.0	99.00	6.34
220	0.09	2.85	0.64	92.0	97.01	6.47
230	0.08	2.77	0.32	96.0	99.44	6.31
240	0.08	2.71	0.32	96.0	97.72	6.43
250	0.07	2.64	0.16	98.0	98.26	6.39
260	0.07	2.57	0.08	99.0	97.80	6.42
270	0.07	2.51	0.04	99.5	96.88	6.48

Çizelge 6.1.9. 16.0 g/L C₆H₈O₇ için deney sonuçları (E=15 Volt; pH=3.0; çözelti akış hızı=2.60 mL/s)

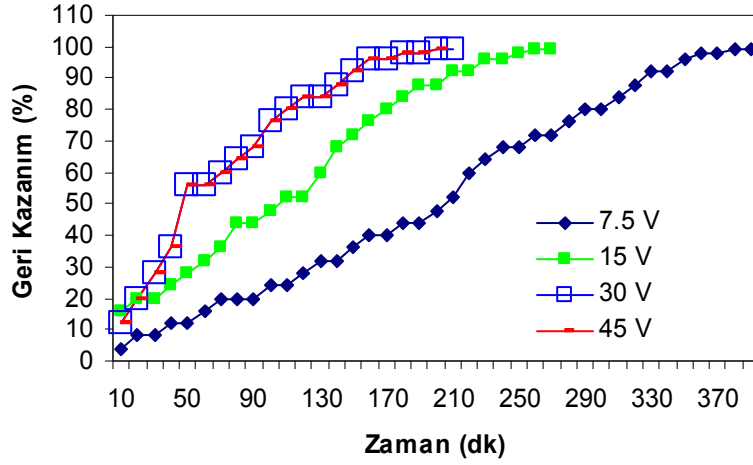
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.54	7.11	16.00	0.0	0.0	0.00
10	0.49	6.78	15.04	2.1	39.01	16.09
20	0.47	6.58	15.04	2.1	20.09	31.25
30	0.47	6.48	14.72	4.2	27.20	23.09
40	0.47	6.42	14.72	4.2	20.59	30.50
50	0.47	6.38	14.08	8.3	33.14	18.95
60	0.47	6.35	14.08	8.3	27.74	22.63
70	0.47	6.33	13.44	12.5	35.78	17.55
80	0.47	6.32	13.12	14.6	36.63	17.14
90	0.47	6.30	11.52	25.0	55.93	11.23
100	0.47	6.29	10.56	31.3	63.03	9.96
110	0.47	6.28	9.60	37.5	68.85	9.12
120	0.47	6.28	8.96	41.7	70.21	8.94
130	0.46	6.26	8.32	45.8	71.47	8.78
140	0.45	6.24	7.68	50.0	72.66	8.64
150	0.44	6.21	7.04	54.2	73.80	8.51
160	0.43	6.18	6.08	60.4	77.58	8.09
170	0.42	6.14	5.76	62.5	75.98	8.26
180	0.41	6.10	5.44	64.6	74.62	8.41
190	0.40	6.06	5.12	66.7	73.48	8.54
200	0.38	6.01	3.84	75.0	79.19	7.93
210	0.36	5.95	3.20	79.2	80.39	7.81
220	0.34	5.89	2.56	83.3	81.65	7.69
230	0.32	5.82	2.24	85.4	81.02	7.75
240	0.30	5.74	1.92	87.5	80.57	7.79
250	0.28	5.66	1.60	89.6	80.29	7.82
260	0.27	5.58	1.28	91.7	80.11	7.84
270	0.25	5.50	0.96	93.8	80.07	7.84
280	0.23	5.42	0.64	95.8	80.17	7.83
290	0.21	5.33	0.32	97.9	80.40	7.81
300	0.20	5.24	0.32	97.9	79.01	7.95
310	0.20	5.10	0.16	99.0	79.46	7.90

Çizelge 6.1.10. pH=3.0 C₆H₈O₇ için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi, E=15 Volt; çözeltili akış hızı=2.60 mL/s)

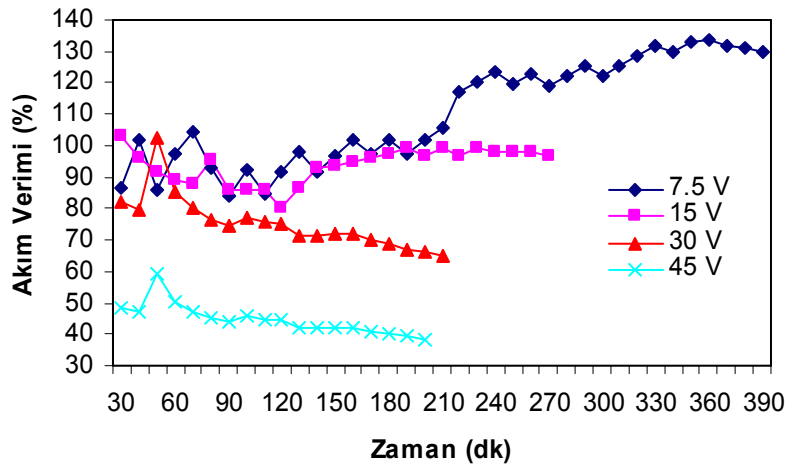
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.40	5.26	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.31	4.67	6.72	16.0	226.38	2.77
20	0.31	4.47	6.40	20.0	147.73	4.25
30	0.28	4.28	6.40	20.0	103.03	6.09
40	0.27	4.13	6.08	24.0	95.98	6.54
50	0.27	4.04	5.76	28.0	93.76	6.85
60	0.26	3.95	5.44	32.0	90.81	7.03
70	0.26	3.88	5.12	36.0	87.57	7.17
80	0.25	3.82	4.48	44.0	95.26	6.59
90	0.24	3.75	4.48	44.0	86.16	7.29
100	0.24	3.70	4.16	48.0	85.83	7.32
110	0.23	3.64	3.84	52.0	85.82	7.32
120	0.22	3.58	3.84	52.0	79.93	7.86
130	0.21	3.52	3.20	60.0	86.55	7.25
140	0.20	3.46	2.56	68.0	92.65	6.78
150	0.18	3.40	2.24	72.0	93.40	6.72
160	0.16	3.32	1.92	76.0	94.55	6.64
170	0.14	3.24	1.60	80.0	96.04	6.54
180	0.13	3.16	1.28	84.0	97.67	6.43
190	0.12	3.08	0.96	88.0	99.42	6.32
200	0.11	3.00	0.96	88.0	96.89	6.48
210	0.1	2.92	0.64	92.0	99.00	6.34
220	0.09	2.85	0.64	92.0	97.01	6.47
230	0.08	2.77	0.32	96.0	99.44	6.31
240	0.08	2.71	0.32	96.0	97.72	6.43
250	0.07	2.64	0.16	98.0	98.26	6.39
260	0.07	2.57	0.08	99.0	97.80	6.42
270	0.07	2.51	0.04	99.5	96.88	6.48

Çizelge 6.1.11. pH=4.0 C₆H₈O₇ için deney sonuçları (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi, E=15 Volt; çözeltili akış hızı=2.60 mL/s)

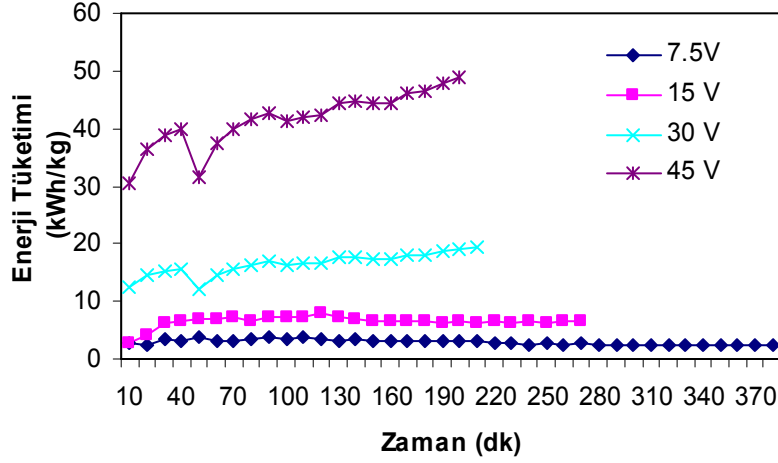
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Akım Yoğunluğu *10 ³ (A/cm ²)	Sitrik Asit Derişimi (g/L)	Geri Kazanım Yüzdesi (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/kg)
0	0.55	7.24	8.00	0.0	0.0	0.00
10	0.45	6.58	7.68	4.00	40.18	15.63
20	0.42	6.23	7.36	8.00	42.45	14.79
30	0.42	6.05	7.36	8.00	29.12	21.56
40	0.42	5.95	7.36	8.00	22.23	28.25
50	0.41	5.86	7.04	12.0	27.09	23.18
60	0.40	5.77	7.04	12.0	22.91	27.41
70	0.37	5.66	6.4	20.0	33.37	18.81
80	0.36	5.56	6.40	20.0	29.74	21.11
90	0.35	5.46	5.76	28.0	37.65	16.67
100	0.35	5.38	5.36	33.0	40.52	15.50
110	0.34	5.31	5.12	36.0	40.76	15.41
120	0.33	5.23	4.48	44.0	46.31	13.56
130	0.32	5.16	4.16	48.0	47.29	13.28
140	0.31	5.09	3.84	52.0	48.25	13.01
150	0.30	5.02	3.20	60.0	52.70	11.91
160	0.29	4.95	2.88	64.0	53.45	11.75
170	0.27	4.87	2.56	68.0	54.30	11.56
180	0.25	4.79	2.24	72.0	55.24	11.37
190	0.24	4.70	2.24	72.0	53.24	11.79
200	0.23	4.62	1.92	76.0	54.31	11.56
210	0.21	4.54	1.92	76.0	52.69	11.92
220	0.20	4.46	1.6	80.0	53.93	11.64
230	0.20	4.38	1.60	80.0	52.48	11.96
240	0.19	4.31	1.28	84.0	53.73	11.69
250	0.19	4.24	0.96	88.0	54.92	11.43
260	0.18	4.17	0.64	92.0	56.13	11.19
270	0.17	4.10	0.32	96.0	57.35	10.95
280	0.17	4.03	0.16	98.0	57.35	10.95
290	0.16	3.97	0.08	99.0	56.84	11.05
300	0.16	3.91	0.04	99.5	56.07	11.20



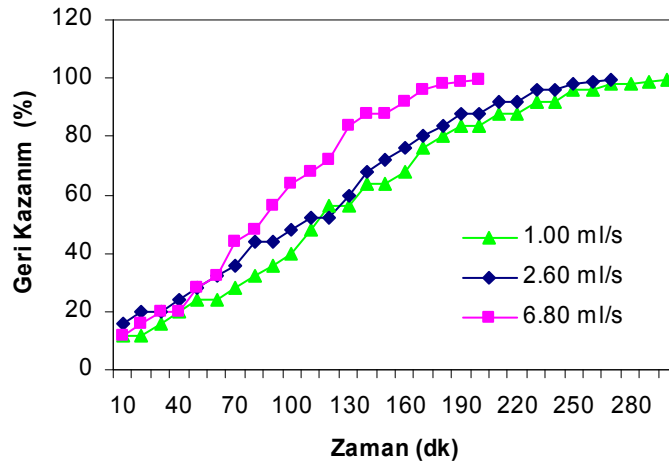
Şekil 6.1.1 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı C₆H₈O₇ geri kazanım yüzdesi (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q_ç =2.60 mL/s)



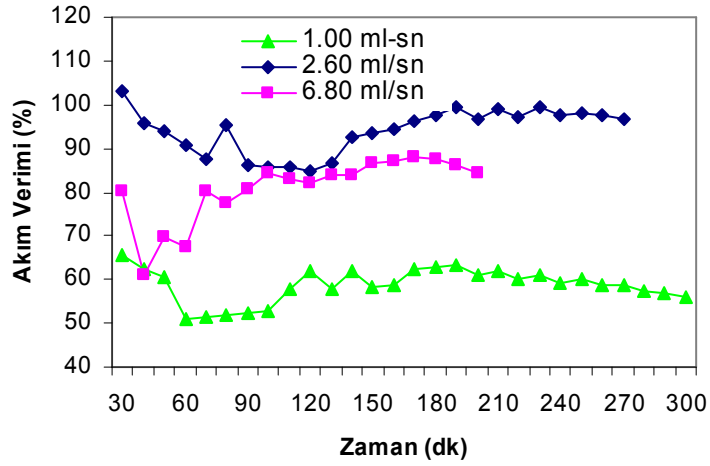
Şekil 6.1.2 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı C₆H₈O₇ akım verimi yüzdesi (8.0 g/L C₆H₈O₇ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı Q_ç =2.60 mL/s)



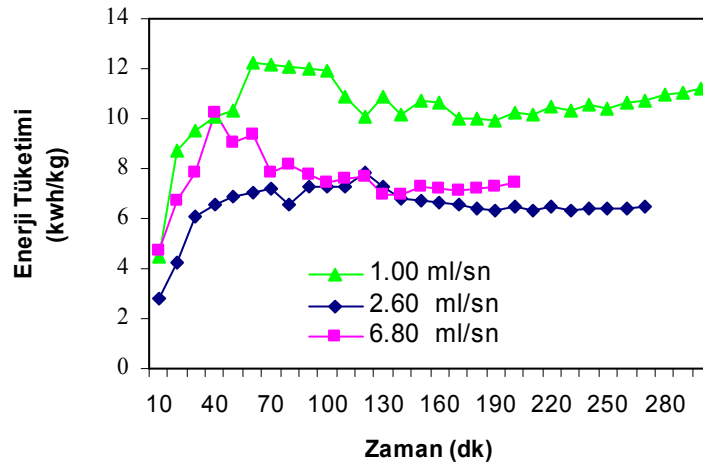
Şekil 6.1.3 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; çözelti akış hızı $Q_c=2.60$ mL/s)



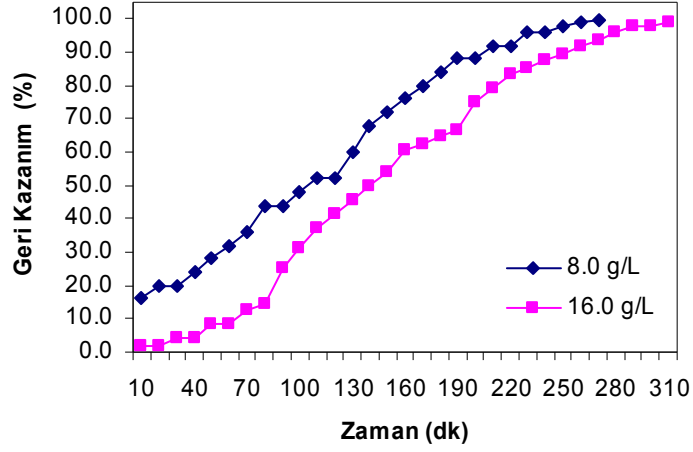
Şekil 6.1.4 Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ geri kazanım yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)



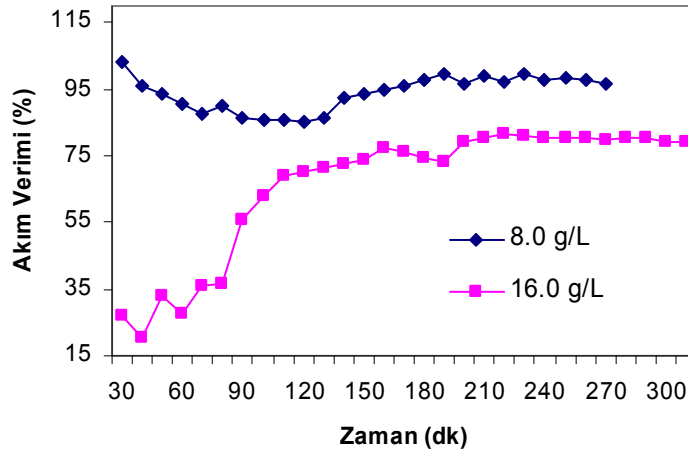
Şekil 6.1.5 Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$ derişimi; pH=3.0; 15 Volt)



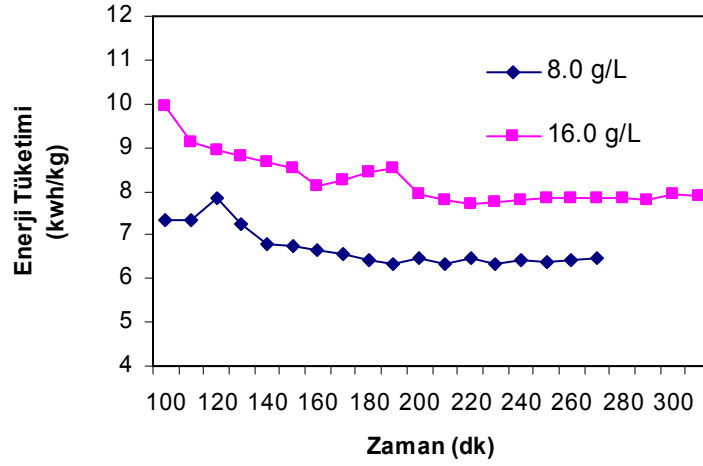
Şekil 6.1.6 Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi (8.0 g/L $C_6H_8O_7$; pH=3.0; 15 Volt)



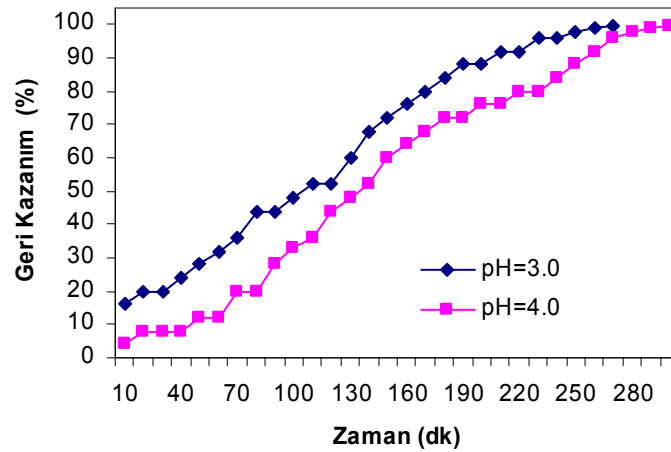
Şekil 6.1.7 Farklı derişim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ geri kazanım yüzdesi ($E=15V$ olt; $pH=3.0$; çözelti akış hızı $Q_c=2.60$ mL/s)



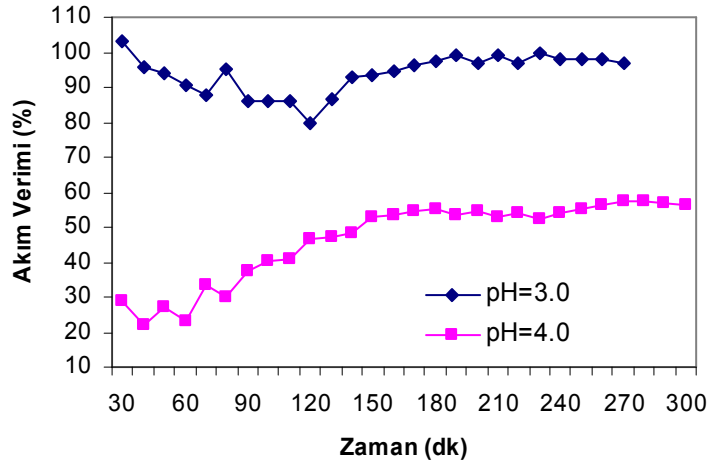
Şekil 6.1.8 Farklı derişim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi ($E=15V$ olt; $pH=3.0$; çözelti akış hızı $Q_c=2.60$ mL/s)



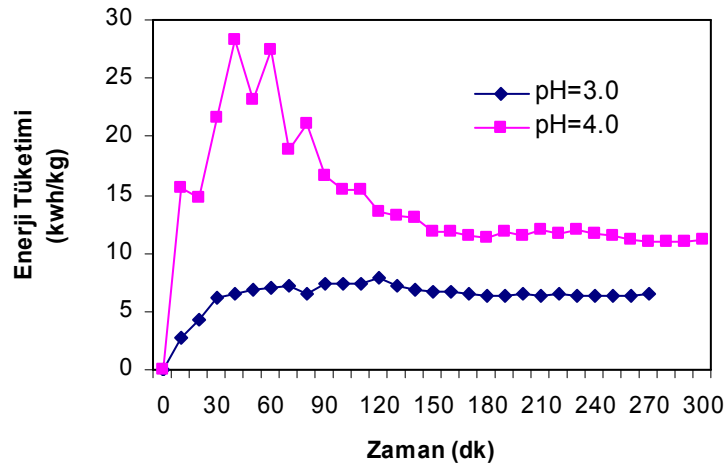
Şekil 6.1.9 Farklı derişim değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi ($E=15\text{Volt}$; $\text{pH}=3.0$; çözeltili akış hızı $Q_c=2.60\text{ mL/s}$)



Şekil 6.1.10 Farklı pH değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ geri kazanım yüzdesi ($8.0\text{ g/L } C_6H_8O_7$; $E=15\text{ Volt}$; çözeltili akış hızı $Q_c=2.60\text{ mL/s}$)



Şekil 6.1.11 Farklı pH değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ akım verimi yüzdesi
(8.0 g/L $C_6H_8O_7$; E=15 Volt; çözelti akış hızı $Q_c=2.60$ mL/s)



Şekil 6.1.12 Farklı pH değerleri için zamana karşı $C_6H_8O_7$ enerji tüketimi
(8.0 g/L $C_6H_8O_7$; E=15 Volt; çözelti akış hızı $Q_c=2.60$ mL/s)

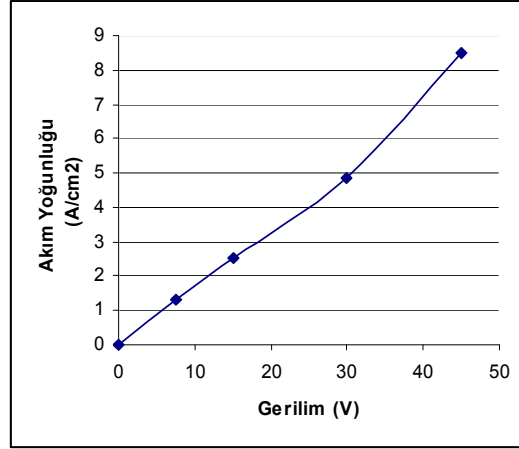
7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elektrodializ yöntemi ile model çözeltilerinden sitrik asidin geri kazanılması amaçlanmıştır. Bir membran ayırma süreci olan elektrodializ yönteminde geri kazanımın yanında elektrokimyasal verim parametreleri olan akım verimi ve enerji tüketimini de dikkate almak gereklidir. Bu parametreler sürecin ekonomikliğini belirler ve elektrokimyasal süreçlerde en yüksek akım verimi ve en düşük enerji tüketimi ile işlem yapmak önemlidir.

Çalışma çözeltisi olarak sitrik asit içeren model çözelti kullanılmıştır. Model çözelti ile yapılan deneylerde uygulanan gerilimin, akış hızının, başlangıç sitrik asit derişiminin ve pH değerinin geri kazanım yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir.

7.1. Uygulanan Gerilimin Etkisi

Elektrodializ yöntemi ile sitrik asidin geri kazanımında, gerilimin etkisinin incelendiği deneylerde genel olarak gerilimin artışı maksimum geri kazanıma ulaşma süresini önemli ölçüde azaltmıştır. Şekil 6.1.1’de görüldüğü gibi elektrodializ yöntemi ile yapılan deneylerde, 8.0 g/L’lik derişimde sitrik asidi tamamen geri kazanmak için 7.5 V gerilim uygulandığında 390 dakika geri kazanım süresi gerekli iken, uygulanan gerilimin 45 V olması durumunda bu süre 200 dk’ ya düşmektedir. Gerilimin artışı Ohm yasasına göre doğrudan hücreden geçen akım yoğunluğunu ve dolayısıyla molar akıyı artırmaktadır. Molar akıdaki artış yüksek kütle aktarım katsayısı ile sonuçlanır ve bu da iyonların anot ve katoda göçünü hızlandırmaktadır (Hwang and Lai, 1987). Sonuç olarak yığın (elektrolit) içinde iyonların derişimi azalır. Membranların yüzeyinde derişim sifira yaklaştığında da sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaşılır. Gerilim daha da arttırıldığında ortamda yük taşınımını gerçekleştirecek uygun iyon kalmadığından diğer iyonları oluşturmak üzere suyun ayrışması gerçekleştirilir. Bu bölge sınırlayıcı akım yoğunluğu üzerindeki bölge olarak görülmektedir (Şekil 7.1). Burada plato değerinin daha az olması iyon derişiminin artması ve daha sonra sınırlayıcı akım yoğunluğunun artması ile açıklanabilir (Mulder, 1998)



Şekil 7.1. Uygulanan farklı gerilim değerleri için akım-gerilim karakteristiği
(8.0 g/L başlangıç derişimi, 2.60 mL/s çözelti akış hızı ve pH=3.0)

Çizelge 6.1.1'den görüleceği gibi 7.5 Volt gerilim değerinin uygulanması sonucunda elde edilen akım verimi değerleri çoğunlukla %100'ün üzerinde elde edilmiştir. Benzer sonuçlar literatürde de görülmektedir. Bu olay; çalışılan sistemin özellikleri ve işlem koşulları ile ilişkilenebilir. Çalışılan deneysel sistemde, sitrik asit çözelti derişiminin yüksek olması durumunda, sitrik asit molekülleri arasında güçlü hidrojen bağ tepkimesi olacağından bunlar ilgili bağları oluşturmak için, iki üç veya daha fazla sitrik asit moleküllerinin oluşmasına neden olurlar. Bu bağlar, örneğin, iyonik etkileşimler veya iyonlarla moleküler etkileşimler gibi daha çok değerlikli hale gelirler. Oysa toplam akım verimi hesaplanırken eşitlik 5.3'e göre üç değerlikli iyonla göre hesap edilmiştir. Bu gerçek başlangıç derişiminin yüksek olması halinde teoriden çok uzak kalmaktadır. Bir Faraday bir mol yükten daha fazlasını aktarabilmektedir. Bu etkileşim toplam akım veriminin % 100'den daha büyük olmasına neden olmaktadır (Luo and Wu, 2000, Luo and Liu, 2002). Benzer durumlar 15 Volt gerilimin uygulandığı ilk 30 dakikada (Çizelge 6.1.2), 30 Volt gerilim uygulandığında ise ilk 10 dakikada da görülmektedir (Çizelge 6.1.3).

Şekil 6.1.2 ve 6.1.3'de görüleceği üzere 30 ve 45 V gibi yüksek derişim değerlerinde akım verimi değerleri azalmış, enerji tüketimi değerleri artmıştır. Denklem 5.3'ten görüleceği gibi gerilimin artışına bağlı olarak akım yoğunluğu değerlerinin artması akım verimi değerlerini azaltmıştır. Denklem 5.4'e göre ise artan gerilim ve

akım yoğunluğu değerlerine göre enerji tüketim değerlerinin artması beklenen bir sonuçtur.

Elektrodiyalizde 7.5 V gerilim değeri ile maksimum geri kazanıma daha yüksek akım verimi ve daha düşük enerji tüketimi ile ulaşılmaktadır. Fakat geri kazanım süresi açısından karşılaştığımızda 7.5 V'luk geri kazanım süresi 390 dk ile yaklaşık 6.5 saat sürerken, 15 V'luk gerilimde bu süre 270 dakika ile yaklaşık 4.5 saat sürmektedir. Bu durum göz önüne alındığında model çözeltinin maksimum geri kazanımı için 7.5 V uygulandığında hücre içersinde çözeltinin daha fazla kalması gerekmektedir. Elektrodiyaliz hücresi içersinde çözeltinin daha fazla kalması, membranlarda kirlilik ve deformasyon riskini arttıracığından geri kazanım süresi de dikkate alınarak optimum çalışma gerilimi olarak, % 96.88 akım verimi ve 6.48 kWh/kg enerji tüketimi ile 15 V seçilebilir.

7.2. Çözelti Akış Hızının Etkisi

Elektrodiyaliz yöntemi ile çalışılan deneylerde, çözelti akış hızındaki artış ile sitrik asidin geri kazanım süresi azalmaktadır. Sitrik asit geri kazanım yüzdelerinde belirgin bir farklılık görülmemektedir (Şekil 6.1.4). Akım verimi açısından değerlendirildiğinde, çözelti akış hızı 2.60 mL/s iken akım verimi, 1.00 – 6.80 mL/s ile çalışılan deneylere göre daha yüksektir (Şekil 6.1.5). Bu durum, akış hızının 2.60 mL/s değerlerinde akım verimini arttırdığı, ancak daha yüksek akış hızlarında sitrik asit çözeltisinin elektrodiyaliz hücresinde kalış süresine bağlı olarak akım verimini azalttığını göstermiştir. Şekil 6.1.6'dan görüldüğü gibi 2.60 mL/s çözelti akış hızındaki enerji tüketim değerlerinin 6.80 mL/s'e göre daha yüksek olması nedeniyle, optimum çözelti akış hızı olarak 2.60 mL/s seçilebilir. Ayrıca membran kirliliği açısından da bakıldığında; en uygun akış hızında çalışmak; membran yüzeyinde kirliliğe yol açan unsurları elimine ederek, kirlenmeyi ortadan kaldırmaktadır (Mulder,1997).

7.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Elektrodiyaliz işleminde, yüklü moleküllerin kütle aktarımı bir elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvveti sonucu oluşmaktadır. Ayrıca, derişim farkının oluşturulması ile difüzyon gerçekleşmektedir. Bir elektrodiyaliz hücresinde membrandan aktarım sınır tabakasından daha hızlıdır ve membranın bir tarafında derişim azalması olurken diğer tarafında derişim artması gerçekleşir. Membran yüzeyine yakın sınır tabakasından derişim farkı nedeniyle difüzyon akış oluşur.

Bir iyon değişim membranı içinden türlerin aktarımı kantitatif olarak, bir katyon için elektrolit içinde konvektif difüzyon ve elektrolit içersindeki göçün toplamı olan membran içersindeki göç ifadesi, şeklinde bir akı dengesi ile açıklanmaktadır (Walsh, 1993).

Membran süreçlerinde akı zamanla azalmaktadır. Azalma; derişim polarizasyonu, adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu ve gözeneklerin tıkanması gibi pek çok faktörler nedeniyle gerçekleşmektedir. Tüm bu faktörler membrana doğru besleme tarafındaki aktarımın üzerinde ilave dirençlere neden olmaktadır. Bu olay membran sürecinin tipine ve kullanılan besleme çözeltisine bağlı olmaktadır. Akı azalması bir membran sürecinin ekonomisi üzerinde negatif etkiye sahip olması nedeniyle gerekli önlemler alınmalıdır (Mulder,1997).

Derişimin etkisini incelemek amacıyla; 16.0 g/L derişim değerinden daha yüksek derişimlerdeki çözeltilerin kullanılması ile yapılan çalışmalarda yüksek derişime bağlı membran kirliliği nedeniyle geri kazanım sağlanamamıştır. Bu sonuç, mevcut membran süreci için 16.0 g/L'den daha yüksek elektrolit derişimlerinin uygun olmadığını göstermiştir. Bu nedenle çalışmaların devamında 8.0 ve 16.0 g/L'lik derişim değerlerinde çalışılmıştır. Yapılan deneylerde derişimin artması ile geri kazanım süresinde bir artış gözlenmiştir (Şekil 6.1.7). 8.0 g/L'lik derişimde akım verimi 16.0 g/L'lik derişim değerine göre daha yüksektir (Şekil 6.1.8). Bunun nedeni derişim arttıkça iletkenlik artmakta yani direnç azalmakta, Ohm kanununa ($E = I * R$) göre sabit gerilimin uygulanması ile direncin azalmasına bağlı olarak, akım yoğunluğu değeri artmakta, buda akım verimi değerinin düşmesine neden olmaktadır (Ling, et al., 2001).

Enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde, 8.0 g/L'lik derişimde enerji tüketimi değeri 16.0 g/L'lik derişime göre daha düşüktür (Şekil 6.1.9).

Sonuçta, bu çalışmada sitrik asidin elektrodializ yöntemi ile geri kazanımında en uygun başlangıç derişimi olarak 8.0 g/L alınabilir.

7.4. pH Değerinin Etkisi

Elektrodializ yöntemi ile sitrik asidin geri kazanımında, pH değerinin etkisinin incelendiği deney sonuçlarında, pH değeri arttıkça geri kazanım süresi de artmaktadır. pH=3.0 değerinde hidrojen iyonlarının derişiminin yüksek olması nedeniyle geri kazanım hızı daha fazladır. Bu olay elektrolitin iletkenliğinin artması dolayısıyla kütle aktarım hızının artması ile açıklanabilir (Şekil 6.1.10). Akım verimi ve enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde ise, pH=3.0'da daha yüksek akım verimi ve daha düşük enerji tüketimi elde edilmiştir (Şekil 6.1.11–12). Bir elektrodializ hücresinde çözeltinin pH değeri aynı zamanda membran direnci ve çözelti direncinin toplamı olan yığın direnci açısından da önemlidir. Ortamdaki asit derişiminin artması yığın direncini azaltmaktadır. Sitrik asidin 8.0g/L'lik derişimindeki oda sıcaklığında ölçülen kendi pH=2.30'dur. Kendi pH değerine yakın bir değer olan pH=3.0 değerinde çalışmak akım verimi ve enerji tüketimi açısından daha uygun sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak; düşük enerji tüketimi açısından hücre konfigürasyonunun da etkili olduğu bipolar ve monopolar membranların birlikte kullanıldığı bir elektrodializ hücresi ile yapılan çalışmada, en fazla % 95'lik bir akım verimi ve 6 kWh/kg'lık enerji tüketimi ile sitrik asit geri kazanımı sağlanırken (Tongwen and Weihua, 2002), Çizelge 6.1.2'e göre 15 V gerilimde, 2.60 mL/s çözelti akış hızında, 8.0 g/L başlangıç derişiminde ve pH=3.0 değerinde yapılan deneylerde %96.88'lik bir akım verimi ve 6.48 kWh/kg'lık enerji tüketimi ile %99.5'lik sitrik asit geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bu sonuca göre, monopolar membranlar kullanılarak model çözeltilerden sitrik asit geri kazanımında elektrodializ yönteminin etkin bir yöntem olduğu söylenebilir. İleride yapılacak olan çalışmalarda, model çözelti yerine peynir altı suyu ve atık meyve suları kullanılarak sitrik asit geri kazanımı gerçekleştirilebilir.

8. EK AÇIKLAMALAR

ÖRNEK HESAPLAMALAR

Geri kazanım yüzdesi

Çizelge 6.1.2' den alınan 8.0 g/L derişimindeki sitrik asit çözeltilisi için 15 V gerilim uygulandığında 270 dakikalık işlem sonucunda % geri kazanım (5.1) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\%GeriKazanım = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100$$

$$\%GeriKazanım = \frac{(8.00 - 0.04)}{8.00} \times 100$$

$$\% Geri Kazanım = 99.5$$

Akım verimi

Çizelge 6.1.2' den alınan 8.0 g/L derişimindeki sitrik asit çözeltilisi için 15 V gerilim uygulandığında 270 dakikalık işlem sonucunda akım verimi (5.3) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{V \Delta n F}{ni At}$$

$$\Delta n = \frac{(8.00 - 0.04)g / L}{64.04 g / eş g} = 0.1243 eş g / L ; \Delta n = 0.1243 \text{ mol/L}$$

Elektrodiyaliz deneylerinde zamanla çözeltildeki iyon derişiminin azalması sonucunda direnç artar ve Ohm yasasına göre ($I=E/R$) hücreden geçen akım yoğunluğu başlangıç değerine göre azalır. Bu yüzden akım verimi ve enerji tüketimi hesaplamalarında daha doğru sonuç elde edebilmek için, hesaplama yapılan zamana kadar hücreden geçen akım yoğunluğu değerlerinin ortalaması alınmıştır.

270 dakikalık işlem süresi boyunca hücreden geçen akım yoğunluğu değerlerinin ortalaması $i_{ort} = 2,51 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, dir.

$$\eta = \frac{0,25 \text{ L} \cdot 0,1243 \text{ mol / L} \cdot 96500 \text{ As / mol}}{1,2,51 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 76 \text{ cm}^2 \cdot 270 \text{ dk} \cdot (60 \text{ s / 1 dk})} \cdot 100$$

$$\eta = \%96,88$$

Enerji tüketimi

Çizelge 6.1.2' den alınan 8.0 g/L derişimindeki sitrik asit çözeltili için 15 V gerilim uygulandığında 270 dakikalık işlem sonucunda enerji tüketimi (5.4) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{E i A t}{\Delta \eta V M_A}$$

$$\text{Enerji tük.} = \frac{15 \text{ V} \cdot 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ A / cm}^2 \cdot 76 \text{ cm}^2 \cdot 270 \text{ dk} \cdot (1 \text{ h / 60 dk})}{0,1243 \text{ esg / L} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 64,04 \text{ g / esg}} \cdot \frac{1 \text{ kw}}{10^3 \text{ w}} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}$$

$$\text{Enerji tüketimi} = 6.48 \text{ kwh/kg}$$

10. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Audinos, R., 1992, Liquid waste concentration by electro dialysis, Separation and Purification Technology, 229-301
- Baker, R.W., 2001, Membrane Technology and Application, Membrane Technology and research, California, 3-6
- Batchelder, B.T., 1987, Electro dialysis application in whey processing, FIL- IDF Bull., 212: 84-90
- Bauer, U., Marr, R., Rueckl, W. and Siebenhofeer, M., 1989, Reactive Extraction of Citric acid from Aqueous Fermentation Broth, Phy. Chem. , 93, 980-984
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O., 1993, Electrochemistry Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, Oxford, 427 p.
- Croli, B.T., 1992, Membrane technology the way forward, J. Inst. Water Environ. Manage, 6(2), 121-129.
- Datta, R. and Bergamann, E.P., 1996, Process for producing citric acid and monovalent citrate salts, US patent, 5, 532 ,148
- Grimm, J., Bessarobov, D. and Sanderson, R., 1998, Review of electro-assisted methods for water purification, Desalination, 115, 285-294.
- Güvenç, A., Karabacakoğlu, B., 2005, Use of electro dialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater, Desalination, 172, 179-189
- Hwang, J.Y. and Lai, J.Y., 1987, The effect of temperature on limiting current density and mass transfer in electro dialysis, J.Chem. Tech. Biotechnol., 37, 123-132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Juaraz-Islas, F., Carrillo-Romo, F. And Roman-Moguel, G., 1999, Metals separation by the joint process of facilitated transport and electro dialysis, employing a liquid membrane compound by D2EHPA-kerosene-formamide, Canadian Metallurgical Quarterly, 38 (3), 187-192.
- Koene, L., Janssen, L.J.J., 2001, Removal of nickel from industrial process liquids, Electrochimica Acta, Vol. 47, (5-3), 695-703
- Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S. and Wesselingh, H., 1995, Modeling electro dialysis using the Maxwell-Stefan description, Chem. Eng. J., 57, 163-176.
- Lacey, R.E. and Loeb, S., .1972, Industrial processing with membranes, Wiley interscience, Newyork , 3-106
- Lakshminarayanaiah, N., 1965, Transport phenomena in artificial membranes, Chemical Reviews, 65 (5), 491-565.
- Ling, L.p., Leow, H.F. and Sarmidi, M., 2002, Citirc acid concentration by electro dialysis: ion and water transport modeling, J.Memb. Sci. 199: 59-67
- Luo, G.S., Liu, J.G. and Pan S., 2002, Use of electro dialysis process to concentrate o formic acid solution, Desalination, 227-234
- Luo, G.S. and Wu, F.Y., 2000, Concentration of formic acid solution by electro-electro dialysis, Seperation Science and Technology , 35(15), 2485-2496
- Mancini, M., Moresi, M. and Sappino, F., 1995, Sodium citrate concentration by electro dialysis, Abstract 2nd Italian Conference on Chemical and process Engineering , Milano, 894-897

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Merbel, N.C., Hageman, J.J. and Brinkman, U.A., 1993, Membrane-based sample preparation for chromatography, *J. Chromatography*, 634, 1-29.
- Mishra, A.K., and Bhattacharya, P.K., 1984, Alkaline black liquor treatment by batch electro dialysis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 62 ,723-727.
- Mulder, M., 1997, Basic principles of membrane technology, Kluwer academic publishers, London, 6, 12,14-16
- Novalic, S., Jagschits, F., Okwor, J. and Kulbe, K.D., 1995, Behaviour of Citric Acid During Electro dialysis, *J. Memb. Sci.*, 108, 201-205
- Othmer, K., 1984, Citric Acid , *Encyclopedia of chemical technology*, Wiley-Interscience publication, New York, Vol. 6, 150-78
- Öğütveren, U.B., Koparal, S., Tekstil boyar maddelerinin sudan elektrokimyasal yöntem ile giderilmesine bir örnek: xiron blau 2RHD' nin oksidasyonu, 1991, Çevre Kirliliği ve Kontrolü, I. Uluslararası Çevre Koruma Sempozyumu Bildirileri, Ege Üniversitesi, İzmir, 2. Cilt, 444-449.
- Parulekar, S.J., 1998, Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electro dialysis, *J. Memb. Sci.*, 148, 91-103.
- Pauzoki, M. and Panda, T., 1998, Recovery of Citric Acid- a review, *Bio. Eng.*, 435-439
- Perez-Herranz, V., Guinon, J.L. and Garcia-Anton, J., 2000, A new technique for the visualization of the concentration of the concentration boundary layer in an electro dialysis cell, *J. Appl. Electrochem.*, 30. 809-816..

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- Rockstaw, D. A. and Scamehorn, F.J., 1997, Use of electro dialysis to remove acid, soft and heavy metal mixtures from aqueous, *Separation Science and Technology*, 32(11), 1861-1883.
- Röhr, M., Kubicek, C.P. and Kominek, J., 1983, Citric Acid, *Biotechnology*, Vol. 3, 419-454
- Sappino, F., Mancini, M. and Moresi, M., 1996, Recovery of sodium citrate from aqueous solutions by electro dialysis, *J. Food Sci.*, 8: 239-250
- Sarıkaya, Y., 2004, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, 325
- Scott, K., 1994, *Membrane Materials, Transport and Electro dialysis, An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering*, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott, K., 1996, Overview of The Application of Synthetic Membrane Processes, *Industrial Membran Separation Technology*, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.
- Shah, P.M. and Scamehorn, J:F:, 1987, Use of electro dialysis to deionize acidic wastewater streams, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 26, 269-277.
- Shaffer, L.H. and Mintz, M.S., 1966, Electro dialysis, in principles of desalination, Academic press, Newyork, 200-289
- Shaposhnik, V.A. and Kesore, K., 1997, An early history of electro dialysis with permselective membranes, *J. Membrane Science*, 136, 35-39.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shim, J.B., Oh, W.Z., Lee, B.J., Park, H.S. and Kim, J.D., 1999, Electrodialysis of vanadium(III) and iron(II) from a simulated decontamination solution, Sep. Sci. Technology, 34 (10), 1963-1979.
- Spoor, P.B., 2002, Removal of nickel ions from galvanix wastewater streams using a hybrid ion exchange electrodialysis system, PhD thesis, University of Eindhoven, Canada, 93-102.
- Strathmann, H., 1991, Electrodialysis, in membrane separation systems, 396-448
- 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.
- Strathmann, H., 2001, Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities, AICHE J., Vol. 47, 1077 -1087
- Tongwen, X. and Weihua, Y., 2002, Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electrodialysis, Journal of Membrane Science , 203:145-153
- Ün, R., 1968, Metal Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 630 s.
- Walsh, F.C., 1993, A first course in electrochemical engineering, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 341 p.
- Walsh, F.C., Pletcher, D., 1993, Industrial Electrochemistry, second edition, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 92 p.
- Weber, W.J., 1972, Physicochemical Processes for water quality control, Vol. 7, 336–337.

Wijmans, J.G., Nakao, S.I. and Smolders, C.A., 1986, Concentration polarization, J. Memb. Sci., 26: 165

