

Sertlik Gideriminde Elektrodializ ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin
Kullanılması

Filiz Tezakıl

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2008

Hardness Removal by Using the Electrodialysis and Electrodeionization Methods

Filiz Tezaklı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August- 2008

Sertlik Gideriminde Elektodiyaliz ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin Kullanılması

Filiz Tezakıl

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği
Kimyasal Teknolojiler
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Doç. Dr. Altan GÜVENÇ

Ağustos - 2008

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Filiz TEZAKIL'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sertlik Gideriminde Elektrodializ ve Elektrodeiyonizasyon Yöntemlerinin Kullanılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Altan GÜVENÇ

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma TÖMSEK

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Su yalnızca evsel kullanımlar için değil aynı zamanda endüstriyel uygulamalar için de çok kullanılan bir akışkandır. Yüksek saflıktaki su için en büyük endüstriyel alanlar, kazan besleme suları, elektronikler, metal işlemi, tıp ve ilaç endüstrileridir.

Elektrik akımının yürütücü güç olarak etkili olduğu membran proseslerinden elektrodializ (ED), su sertliğinin giderilmesinde kullanılırken, iyileştirilmiş bir elektrodializ konsepti olan elektrodeiyonizasyon (EDI) ise ticari olarak, uygun su kaynaklarından yüksek saflıkta su üretmek için kullanılır. Bu çalışmada, model çözeltilerden sertlik veren iyonların giderimi için ED ve EDI yöntemleri kullanılmıştır. Ionac MC 3470 ve MA 3475 iyon değişim membran çifti kullanılarak yapılan elektrodializ işleminde uygulanan gerilimin, besleme derişimi, akış hızı ve pH değerlerinin sertlik giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerinde etkileri incelenmiş, elde edilen optimum koşullarda iyon değişim reçineli elektrodializ hücreleri kullanılarak yüksek saflıkta su üretimine çalışılmıştır.

ED ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre uygulanan gerilim, besleme derişimi, besleme akış hızı ve besleme pH değeri sırasıyla, 10 V, 0.01 M, 2.6 mL/s, 6.8, optimum değerler olarak bulunmuştur. Diğer taraftan, 20 V gerilim uygulandığında ise daha yüksek giderim değerlerine, yüksek enerji tüketim değerleriyle daha çabuk ulaşılmıştır. EDI çalışmalarından elde edilen sonuçlarda ise, Tip II şeklinde tasarlanmış ED hücresinde en yüksek giderim (~% 82), 10 V gerilim uygulanmasıyla 200. dk.'da 6,29 kWh/L'lik enerji tüketim değeri ile sağlanırken, Tip I şeklinde tasarlanan ED hücresi ile en yüksek giderime (~% 90), 20 V gerilim uygulanmasıyla, 150. dk.'da 9 kWh/L'lik enerji tüketim değeri ile ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrodializ, elektrodeiyonizasyon, iyon değişim membranı, sertlik giderimi.

SUMMARY

Water is the most widely used fluid not only for domestic but also for industrial applications. The major industrial areas for high purity water are boiler feed water, electronics, metal processing, medical and pharmaceuticals.

Electrodialysis (ED) , one of the membrane processes in which an electrical potential difference acts as the driving force, is used in hardness removal from water. Electrodeionization (EDI), a combined ED and ion-exchange system is useful in producing high purity water from potable water sources on a commercial level. In this study, both ED and EDI processes were used for removal of hardness producing ions from model solutions. The effects of the applied potential, feed concentration, feed flow rate and pH on hardness removal, current efficiency and energy consumption were investigated by using ED methods. High purity water production was aimed by using ED cells including ion- exchange resins under the determined optimum conditions in the ED process. The ion-exchange membranes used both in two methods were Ionac MC 3470 and MA 3475.

According to the experimental results from the ED studies, the optimum values for applied potential, feed concentration, feed flow rate and feed pH were determined as 10 V, 0.01 M, 2.6 mL/s and 6.8 respectively. On the other hand, when 20 V potential was applied, higher removal values were achieved in shorter times with higher energy consumptions. According to the results obtained from EDI experiments, the highest removal (~90 %) was reached in Type-1 ED at the conditions of 20 V applied potential, 150 minutes duration and 9 kWh/L energy consumption while the highest removal (~82 %) in Type II ED cell was obtained by applying 10 V potential with the energy consumption of 6.29 kWh/L in 200 minutes.

Key Words: Electrodialysis, electrodeionization, hardness removal, ion-exchange membranes.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, bu çalışmayı yapabilmem için her türlü olanağı sağlayan, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Altan GÜVENÇ'e;

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm başta bölüm başkanı Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN olmak üzere, Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Fatma TÜRMEK ve tüm bölüm hocalarıma;

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

Beni cesaretlendiren ve bugüne kadar maddi, manevi her konuda destek olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ.....	1
2. MEMBRAN VE MEMBRAN SÜREÇLER.....	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	14
2.2.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar	14
2.3. Polarizasyon Olayı ve Membran Kirlenmesi	15
2.3.1. Membran kirlenmesi	17
2.3.2. Derişim Polarizasyonu	19
2.4. Membranda Ayırma Mekanizması ve Membran Süreçleri	22
2.4.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri	23
2.4.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri	25
2.4.2.1. Ters osmoz (hiperfiltrasyon)	25
2.4.2.2. Ultrafiltrasyon	27
2.4.2.3. Mikrofiltrasyon	29
2.4.3. Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu süreçler	29
2.4.3.1. Membran Elektrolizi.....	30

İÇİNDEKİLER (Devam)

2.4.3.2. Elektrodiyaliz	31
2.4.3.3. Elektrodeiyonizasyon	32
2.4.3.4. Yakıt hücreleri	32
3. ELEKTRODİYALİZ.....	34
3.1. Elektrodiyaliz Sürecinin Prensibi	34
3.2. Elektrodiyaliz Sürecinde Tümlayıcı Unsurlar	35
3.2.1. Doğru akım kaynağı.....	35
3.2.2. Elektrotlar	35
3.2.3. İyon değişim membranları	36
3.2.3.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması.....	37
3.2.3.2. İyon değişim membranlarının özellikleri	39
3.2.4. Çözücüler ve elektrolitler	41
3.2.5. Elektodiyaliz hücresi	42
3.3. Süreç parametreleri	42
3.4. Elektrodiyaliz membranlarında taşınım.....	45
3.4.1. Sınır akım yoğunluğu ve derişim polarizasyonu.....	45
3.4.2. Akım verimi ve enerji tüketimi	47
4. ELEKTRODEİYONİZASYON	50
4.1. Elektrodeiyonizasyon ve Ultrasaf Su.....	50
4.2. İyon Değişimi ve İyon Değişirici Reçineler	51
4.2.1. Katyon değiştiriciler.....	53
4.2.2. Anyon değiştiriciler	56
5. SU SERTLİĞİ VE GİDERİMİ.....	58
5.1. Endüstri Suları	59
5.1.1. Kazan Besleme Suları	59

İÇİNDEKİLER (Devam)

5.1.2. Soğutma Suları	60
5.1.3. Endüstri Proses Suları	61
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	64
6.1. Deney Düzenegi	64
6.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar ve Kimyasal Maddeler	66
6.3. Sertlik Gideriminde Elektrodializ Çalışmaları	68
6.4. Sertlik Gideriminde Elektrodionizasyon Çalışmaları	70
6.5. Ca^{+2} ve Mg^{+2} Tayini	71
6.6. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	71
6.6.1. Yüzde giderim	71
6.6.2. Akım verimi	72
6.6.3. Enerji tüketimi	72
7. DENEYSEL SONUÇLAR	73
7.1. Elektrodializ Yöntemiyle Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	73
7.1.1. Uygulanan gerilimin etkisi	73
7.1.2. Çözelti akış hızının etkisi	73
7.1.3. Besleme çözeltisi derişiminin etkisi	74
7.1.4. pH değerinin etkisi	74
7.2. Elektrodionizasyon Yöntemiyle Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	74
7.2.1. Tip I iyon değişim reçineli elektrodializ hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar.....	74
7.2.2. Tip II iyon değişim reçineli elektrodializ hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar.....	75

İÇİNDEKİLER (Devam)

8.	SONUÇ VE TARTIŞMA	98
8.1.	Elektrodiyaliz Yöntemiyle Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	98
8.1.1.	Uygulanan gerilimin etkisi	98
8.1.2.	Çözelti akış hızının etkisi	99
8.1.3.	Besleme çözeltisi derişiminin etkisi.....	99
8.1.4.	pH değerinin etkisi.....	100
8.2.	Elektrodeiyonizasyon Yöntemiyle Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	101
8.2.1.	Tip I (Katyon değişim membranı- kasyon değişim reçinesi- kasyon değişim membranı) iyon değişim reçineli elektrodiyaliz hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar.....	101
8.2.2.	Tip II (Katyon değişim membranı- kasyon ve anyon değişim reçinesi- anyon değişim membranı) iyon değişim reçineli elektrodiyaliz hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar.....	102
9.	EK AÇIKLAMALAR.....	104
10.	KAYNAKLAR.....	107

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	8
2.3 Mikro gözenekli bir membranın şematik gösterimi	10
2.4 Gözeneksiz yoğun bir membranın şematik gösterimi	11
2.5 Elektriksel yüklü bir membranın şematik gösterimi	12
2.6 Bipolar membranın şematik gösterimi	12
2.7 Bipolar membranı kullanarak kostik soda ve sülfirik asit üretimi	14
2.8 Zamanın bir fonksiyonu olarak akı davranışı	15
2.9 Basıncın yürütücü güç olduğu membran süreçlerinde, kütle taşınımına karşı dirençlerin çeşitli türlerinin şematik gösterimi	16
2.10 Zamana karşı akı azalmasında derişim polarizasyonu ve kirliliğin ayırımı	18
2.11 Farklı derişimlerde iki çözeltinin, membran diyalizi ile ayırımında oluşan derişim gradientinin şematik gösterimi	20
2.12 Membran yüzeyindeki sınırlayıcı film tabakasının şematik gösterimi	21
2.13 Membran süreçlerinde derişim profili; (a) Basıncın yürütücü güç olduğu süreçlerdeki profil ve (b) taşınımın difüzyon ile gerçekleştiği durumlardaki profil	22
2.14 Membran taşınımında yürütücü kuvvetler ve akılar	23
2.15 Osmoz olayı ve ozmotik basıncın doğuşu	26
2.16 Klor alkali prosesi	31
2.17 Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi	33
3.1. Elektrodializinin prensibi	34
3.2. Bir iyon değişim membranının modeli	38
3.3. Hücre çiftine uygulanan dirençler	44
3.4. İyon değiştirici membranın akım – gerilim karakteristiği	44
3.5. Çeşitli iyon derişimleri için iyon değiştirici membranın akım-gerilim karakteristiği	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.6 Elektrodiyaliz sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminer sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi	46
3.7 Elektrodiyaliz sistemlerinde gerçekleşen enerji tüketimi ile teorik enerji tüketiminin karşılaştırılması	48
4.1 ED hücresinin seyreltik bölmesinin iletkenliğini arttırmak için karışık yatak iyon değişim reçinesini kullanan EDI prosesinin şematik gösterimi.....	51
4.2 Sodyum iyon değiştirici	53
4.3 Hidrojen değiştirme işlemi	55
4.4 Anyon değiştirici	57
6.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi	65
6.2 Elektrodiyaliz hücresinin bölümlerinin şematik gösterimi	66
6.3 Kalsiyum ve Magnezyum iyonlarının elektrodiyaliz yöntemi ile giderilmesi ..	69
7.1 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	85
7.2 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	85
7.3 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	86
7.4 Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	86
7.5 Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.6 Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	87
7.7 Farklı derişim değerleri için zamana karşı toplam giderim (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	88
7.8 Farklı derişim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	88
7.9 Farklı derişim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	89
7.10 Farklı pH değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderimi (Besleme derişimi= 0,01 M; gerilim= 10V; besleme akış hızı=2,6 mL/s) (ED).....	89
7.11 Farklı pH değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	90
7.12 Farklı pH değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).....	90
7.13 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, TipI).....	95
7.14 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, TipI).....	95
7.15 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, TipI).....	96
7.16 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, TipII).....	96
7.17 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, TipII).....	97
7.18 Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, TipII).....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Olaylarla ilgili eşitlikler.....	6
2.2. Bazı membran süreçleri ve yürütücü güçler.....	6
2.3. 2000 yılı dünya membran pazarı, yıllık satış ve büyüme değerleri.....	7
2.4. Membran ayırma süreçleri ve uygulamaları.....	24
3.1. En çok kullanılan elektrot malzemeleri.....	36
3.2. Katyon ve anyon değişim membranlarında kullanılan iyon değişim grupları....	40
5.1. Kazan besleme suyu kimyasal özellikleri.....	60
5.2. Bazı endüstri dallarında üretim için su ihtiyacı	61
5.3. Çeşitli gıda endüstrilerinde kullanılan suların karakteristik özellikleri	62
5.4. Meşrubat üretiminde kullanılan suların özellikleri.....	63
6.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri	67
7.1. 10 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (ED).....	76
7.2. 20 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (ED).....	77
7.3. 30 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (ED).....	78
7.4. 2,6 mL/s besleme akış hızı için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; 10V gerilim) (ED).....	79
7.5. 5,2 mL/s besleme akış hızı için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; 10V gerilim) (ED).....	80
7.6. 0,01 M besleme çözeltisi için deney sonuçları (Gerilim=10 Volt; pH = 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	81
7.7. 0,005 M besleme çözeltisi için deney sonuçları (Gerilim=10 Volt; pH = 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	82
7.8. pH= 6,8 olan besleme çözeltisi için deney sonuçları (Besleme derişimi = 0,01 M; gerilim=10 Volt; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.9. pH= 3 olan besleme çözeltisi için deney sonuçları (Besleme derişimi= 0,01 M; gerilim=10 Volt; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).....	84
7.10. 10 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s). (EDI, Tip I)	91
7.11. 20 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s). (EDI, Tip I)	92
7.12. 10 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s). (EDI, Tip II)	93
7.13. 20 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s). (EDI, Tip II)	94

SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Amper
ADM	Anyon değişim membranı
C	t zaman sonra beslemedeki Mg veya Ca miktarı (g)
C ₀	Besleme içinde başlangıçta bulunan Mg veya Ca miktarı (g)
E	Gerilim (V)
F	Faraday sabiti (As/mol)
I	Akım yoğunluğu (A/cm ²)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Katyon değişim membranı
m	Kalsiyum ve magnezyum miliekivalent ağırlığı
n ₁	Başlangıçta beslemede bulunan toplam Mg ⁺² ve Ca ⁺² miktarı (mol)
n ₂	t zaman sonra beslemede bulunan toplam Mg ⁺² veya Ca ⁺² miktarı (mol)
PMMA	Polimetilmetakrilat
Q	t anına kadar sisteme verilen toplam yük miktarı (A.s)
S	Elektrot yüzey alanı
s	Titrasyonda elde edilen EDTA sarfiyatı, Ml
t	Zaman (saat)
V	Volt
V _{çöz}	Besleme hacmi (L)
X	Hesaplanan kalsiyum ve magnezyum miktarı , g

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak % 2,6'sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların çok az bir bölümü atmosferde buhar halinde veya yer kabuğunda yüzey ve yer altı suyu şeklindedir. Genel olarak yer altı sularının yüzey sularına nazaran daha sert oldukları söylenebilir. Bir suyun sertliği, o suyun sabunu çökeltme özelliği olarak tarif edilebilir. Sabun, su içindeki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının varlığı ile çöker. Genellikle su içindeki kalsiyum ve magnezyum iyonları diğer bazı metal iyonlarına göre çok fazla olduğundan sertlik, bu iki mineralin bulunması ile ifade edilir (Biçer ve Yalçın, 2007).

Suda sertliğe sebebiyet veren iyonlar, suyun tabiatta doğal döngüsü içerisinde toprak ve kayalar ile temasında, akış veya depolandığı rezervuarlarda, temas ettiği tuz minerallerinin suda çözünmesi sonucunda su kaynaklarına geçerler. Sudaki sertlik, her türlü su iletim hatlarında ve ekipmanlarda bünyesindeki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının çeşitli formlarda çökmesi sonucunda; ısı transfer hatlarında zamanla birikinti ve kireçtaşı oluşumuna, boru cidarlarında kesit daralmasına ve tıkanıklıklara dolayısıyla ısı aktarımının azalması sonucunda enerji sarfiyatının artmasına ve korozyon gibi problemlere yol açar. Bu durum mevcut tesisat, iletim hatları ve kullanılan ekipmanların zarar görmesine, ekonomik kullanılabilirlik süresinin kısılmasına veya ekonomik açıdan telafisi çok zor olan problemlerin meydana gelmesine sebep olabilir.

Endüstriyel amaçlı kullanım için istenen su kalitesi, suyun kullanılacağı yere bağlıdır. Pek çok işte sert su, bir yumuşatma işlemi yapılmaksızın kullanılamaz. Yumuşatma terimi, suyun sertliğini azaltan veya tamamen yok eden süreçler için kullanılır. Pek çok süreç endüstrisi, çeşitli kalitede su kullanır ve bunların her biri, belirli özelliklere sahip olmalı ve önceden özel bir işlem görmelidir. Suyun endüstriyel kullanımının en önemli örneklerinden biri, kazan besleme suyu olarak kullanılmasıdır.

Süreç endüstrisinin çeşitli işlemlerinde kullanılacak suyun kalitesi çok değişiktir. Suyun çok sert olmaması halinde, herhangi bir yumuşatma işlemi görmeksizin, kullanılması mümkündür. Ayrıca sert sular, aşırı sabun tüketimine, deride tahrişlere, kumaşların ömrünü azaltıp, yıpranmalarına neden olmaktadır. Açıklanan nedenlerden dolayı sert suların kimyasal yumuşatma işlemlerinden geçirildikten sonra kullanılması uygundur (Biçer ve Yalçın, 2007).

Çoğu uygulamalar için suyun sertliğinin giderilmesi, tuz içeriğinin indirgenmesi şeklindedir. Deniz suyunun tuzunu giderme Orta Doğu ve Kuzey Afrika'da tatlı suyun büyük bir kaynağı olmaya başlamıştır. Tuzlu suyun tuz içeriğini indirgemek/azaltmak ya da suyun sertliğini gidermek için ters ozmos, buharlaştırma, kristalleştirme, membran distilasyonu, iyon değişimi, elektrodializ (ED) ve elektrodeiyonizasyon (EDI) gibi süreçler kullanılmaktadır (Kabay et al., 2002).

Bu yöntemler arasında yer alan elektrodializ, elektrik akımının itici güç olduğu ve seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı elektrokimyasal bir ayırma yöntemidir. Elektrodializ 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 (Rockstraw and Sacamehorn, 1997).

Elektrodializ yöntemiyle kalsiyum ve magnezyum iyonlarının giderimi için yapılan bir çalışmada, Neosepta CMX ve AMX membranları kullanılarak, gerilim ve akış hızları parametreler olarak incelenmiş, bir ve iki değerlikli iyonların ayrılma performansları karşılaştırılmış ve bir maliyet analizi yapılmıştır. Yüksek bir gerilim uygulandığında işlem süresinin kısa olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, ayrılma performansı üzerinde akış hızının etkisinin çok açık olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca iki değerlikli iyonların işlem süresinin, tek değerlikli iyonlarınkine göre daha uzun olduğu bulunmuştur. (Kabay et al., 2002). Suyun sertliğinin giderimi için ED yöntemi kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada ise akış hızlarının potansiyel düşüşüne etkisi araştırılmıştır. Bu süreç sonunda kalsiyum ve magnezyum iyonlarının %70 giderimi gerçekleştirilmiştir (Park and Song, 2005).

Elektrodiyaliz ve iyon değişim sistemlerinin kombinasyonu olan EDI potansiyel su kaynaklarından yüksek saflıkta su üretmek için kullanılmaktadır. Matejka (1971), EDI yöntemiyle musluk suyundan yüksek saflıkta su üretmek için işlem koşullarını ve EDI sürecinin performansını araştırmıştır. Pek çok araştırmacı da aktif olarak EDI sürecini incelemiştir (Kedem and Maoz, 1976; Ganzi et al, 1992). Ayrıca literatürde EDI cihazlarının çeşitli tipleri ve uygulamaları ile ilgili patentler bulunmaktadır (Ganzi, 1993; Mir, 2001).

Bu çalışmada, model çözeltilerden sertlik veren iyonların giderimi için ED ve EDI yöntemleri kullanılmıştır. ED yöntemiyle işlem parametrelerinin etkisi araştırılmış, bulunan optimum koşullarda, elektrodeiyonizasyon yöntemiyle, iki farklı şekilde tasarımı yapılmış olan hücreler kullanılarak yüksek saflıkta su üretimine çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

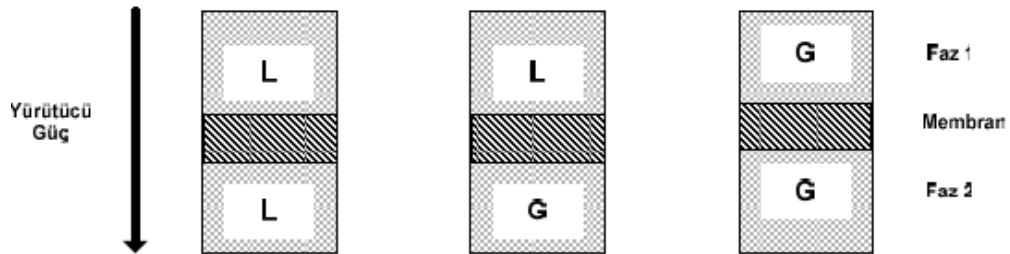
MEMBRAN ve MEMBRAN SÜREÇLER

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 salınımında,
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), ısıl yayınlılık (Z, Fourier yasası), kinematik viskozite (ν_p , 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 I	Faz II	Yürütücü Güç
Mikrofiltrasyon	L	L	ΔP
Ultrafiltrasyon	L	L	ΔP
Nanofiltrasyon	L	L	ΔP
Ters Osmoz	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-osmoz	L	L	$\Delta T/\Delta P$
Mebran 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)

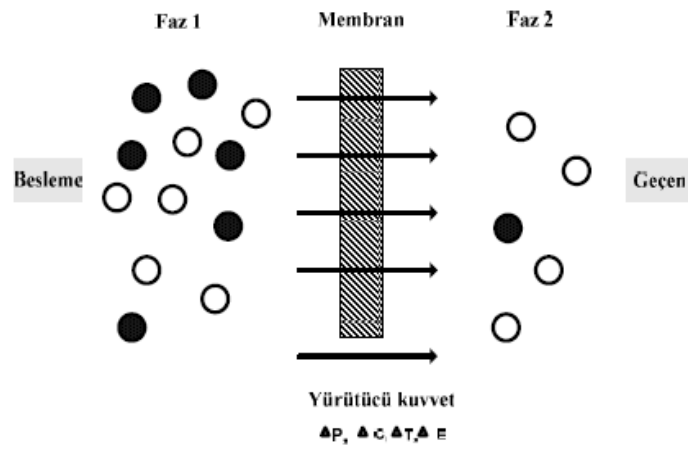
SÜREÇ	2000 YILI SATIŞI (MİLYAR USD)	YILLIK BÜYÜME (%)
Hemodiyaliz/ Filtrasyon	2200	8
Medikal Uygulama	350	2
Tuz Giderme	350	10
Atıksu Arıtımı	400	10
O ₂ /N ₂ Ayırımı	100	8
Gıda Endüstrisi	200	10
Biyokimya Endüstrisi	150	15
Elektrokimya	150	8
Analitik	150	10
Diğer	350	10
TOPLAM	4400	>8

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 kaynaklarında (bataryalar, yakıt hücreleri) ve sensörlerde kullanılmalarıdır (Scott and Hughes, 1996). Membranlarda ve membran süreçlerinde seçicilik ve akının yanı sıra mekanik, kimyasal ve ısıl 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

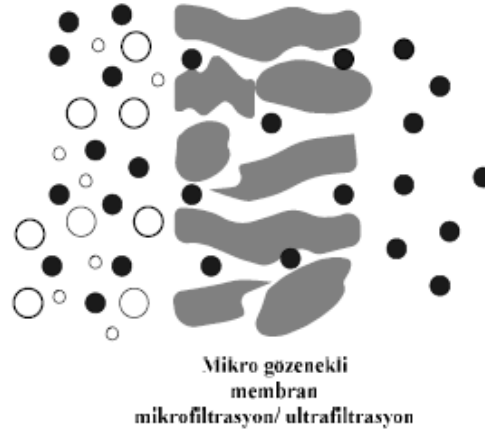
membranlar olarak iki alt gruba bölünürler. Gerçek bir ayırımda, cansız biyolojik membranlar özellikle ilaç ve biyoilaç alanında artan bir öneme sahiptir. Sentetik membranlar da organik (polimerik veya sıvı) ve inorganik (seramik, metal) membranlar olarak alt gruplara ayrılırlar. Diğer bir sınıflandırma 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 içerisinde 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).



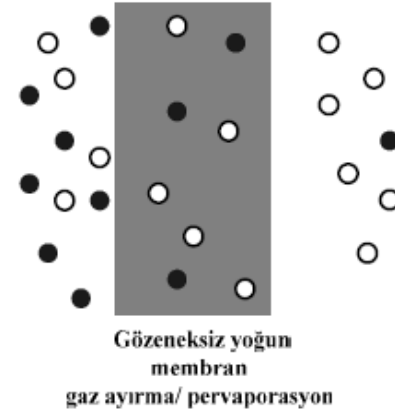
Şekil 2.3. Mikro gözenekli bir membranın şematik gösterimi (Baker, 2001).

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 filminden 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).

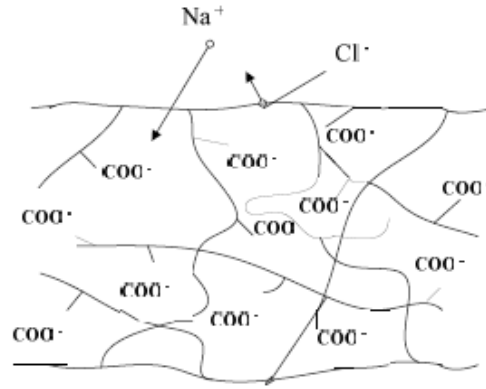
Gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz yöntemlerinde çoğunlukla, işlemi gerçekleştirmek için gözeneksiz yoğun membranlar kullanılır (Baker, 2001).



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

2.2.1.3. Elektriksel yüklü membranlar

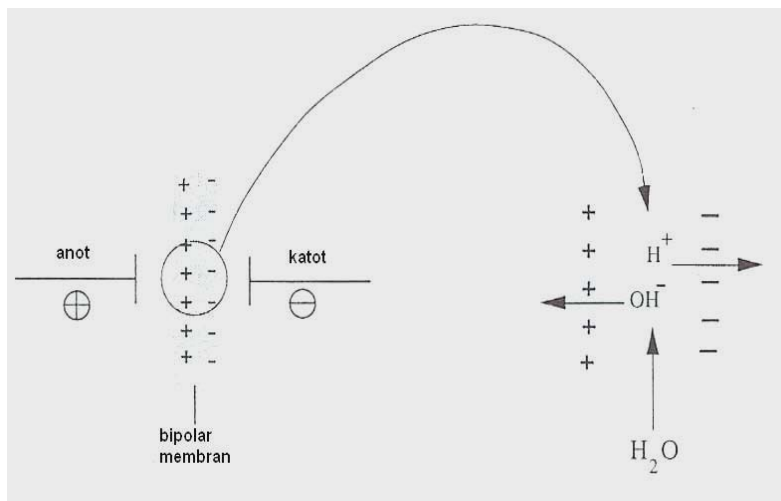
Elektriksel yüklü membranlar; yoğun veya mikro gözenekli olabilir, fakat genel olarak gözenek çeperleri sabit pozitif veya negatif yüklü iyonları taşıyan çok iyi mikro gözenekli membranlardır. Bir membran pozitif yüklü iyonlar taşıyorsa o anyon değiştirici, negatif yüklü iyonlar içeriyorsa katyon değiştirici membran olarak adlandırılır (Baker, 2001). Anyon değiştirici membranlarda, fosfonyum ve sülfonyum 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 elektrodializ süreçlerinde kullanılırlar (Baker, 2001).



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

Bipolar membranlar:

Bipolar membran, bir ara yüzey üzerinde katyon ve anyon değişim membranlarından oluşmaktadır (Şekil 2.6.). Katot ve anot arasında bir elektriksel potansiyel fark uygulandığı zaman elektriksel yük iyonların varlığında taşınacaktır. Eğer uygun iyonlar yoksa, elektrik akımı suyun ayrışmasıyla oluşan hidroksil ve hidrojen iyonlarıyla taşınacaktır.



Şekil 2.6. Bipolar membranın şematik gösterimi (Mulder, 1998).

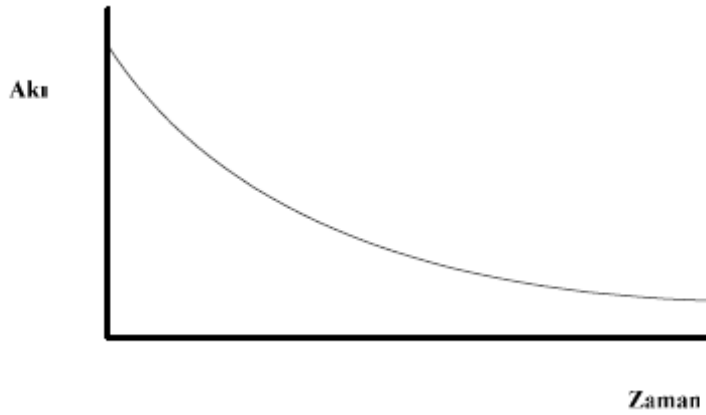
Anyon ve katyon değişim tabakasının bipolar membran olarak bu yeni bileşimi, mono ve divalent iyonların ayırımı, birikim ve kirlenmeyi önleme ve su ayrışması gibi bazı yenilikler getirmektedir. Bipolar membranlar kullanılarak ilgili tuzlarından asit ve baz üretiminde, elektrodialitik olarak suyun ayrışması, elektrodializ endüstrilerinde büyük bir yenilik başlatmış, geleneksel süreçleri önemli şekilde değiştirmiş ve çevreye olan potansiyel zararı elimine etmiştir (Mulder, 1998).

Bipolar membranın uygulanmasına ait bir örnek Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi sülfirik asit ve sodyum hidroksitin üretimidir. Burada sistemde bipolar membran bir katyon ve anyon değişim membranının arasına yerleştirilir ve sodyum sülfat çözeltisi katyon ve anyon değişim membranının arasındaki membran hücrelerine gönderilir. Katoda doğru gelen katyon değişim membranından geçen sodyum iyonları bipolar membrandan gelen hidroksil iyonları ile sodyum hidroksil oluşturur. Aynı zamanda anoda doğru anyon değişim membranından geçen sülfat iyonları bipolar membran sağladığı hidrojen iyonları ile birleşerek sülfirik asit oluşturur. Bu yöntemle sodyum sülfattan sodyum hidroksil ve sülfirik asit elde edilebilir. Bu süreç, membran elektroliz sürecinde olduğu gibi monopolar membranların kullanıldığı bir sürece de uygulanabilir. İkinci süreçte proton ve hidroksil iyonları elektrot üzerinde suyun elektrolizi ile sağlandığından bu durum bipolar membran sürecine göre çok daha yüksek enerji tüketimi gerektirir (Mulder, 1997).

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. Membranların yüzeyine doğru akı, zamanla azalır. Bu davranış şematik olarak Şekil 2.8.'de gösterilmekte olup, bu durum çoğunlukla derişim polarizasyonu ve kirlenmeden kaynaklanmaktadır.



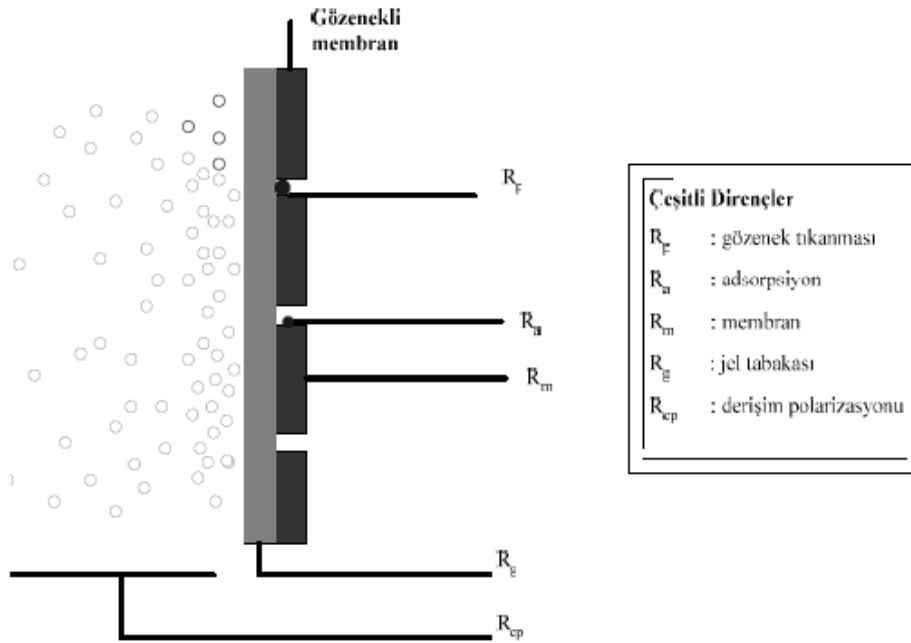
Şekil 2.8. Zamanın bir fonksiyonu olarak akı davranışı.

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

çözeltilisine bağlıdır. Membranlara doğru konvektif akı aşağıdaki şekilde yazılabilir (Mulder, 1997):

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

Ortaya çıkabilecek çeşitli dirençler Şekil 2.9.' da 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 tıkama olur, bu durumda gözenek tıkanması R_f direnci oluşur. Son olarak da, ortaya çıkabilecek diğer bir direnç adsorpsiyon direnci R_a 'dır.



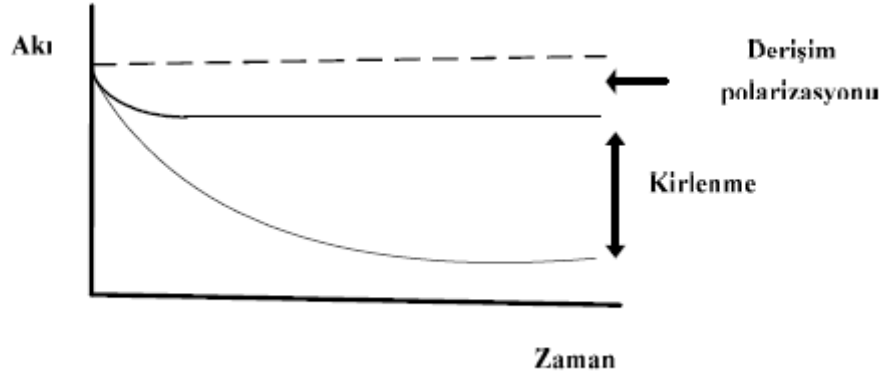
Şekil 2.9. Basıncın yürütücü güç olduğu membran süreçlerinde, kütle taşınımına karşı dirençlerin çeşitli türlerinin şematik gösterimi (Mulder, 1997).

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 2.10.'da 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 yapısını da içine alır. Kirlenme olayı çok karmaşıktır ve teorik olarak tanımlanması zordur. Verilen bir çözelti için kirlenme; derişim, sıcaklık, pH, iyonik güç ve özel etkileşimler (hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri) gibi fiziksel ve kimyasal parameterelere bağlıdır. Bunun yanında; akı azalması, süreç tasarımı için önemle dikkate alınmalıdır (Wijmans et al., 1986).



Şekil 2.10. Zamana karşı akı azalmasında derişim polarizasyonu ve kirliliğin ayırımı (Mulder, 1997).

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

- Besleme çözeltisine 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 türbülans destekleyicilerinin kullanılması da kirliliği azaltabilir.

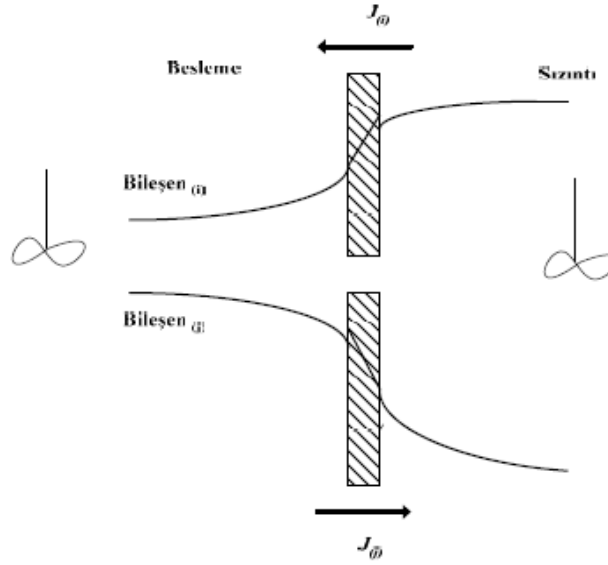
• Temizleme: Yukarıda bahsedilen kirliliği azaltıcı tüm yöntemlere rağmen uygulamada her sistem kendine özgü süreç koşullarına göre temizlenmelidir. Temizleme hidrolik temizleme, mekanik temizleme, kimyasal temizleme ve elektriksel temizleme olarak çeşitlendirilebilir. Temizleme metodunun seçimi; tamamen hücre tasarımına, membran türüne, membranın kimyasal direncine ve kirliliğin çeşidine göre gerçekleştirilir. Hidrolik temizleme metodları 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 çözeltilisinin asidik veya bazik olması durumunda ortam pH'sı değiştirilerek kirliliğin gevşetilmesi veya çözünmesi sağlanır (Mulder, 1997).

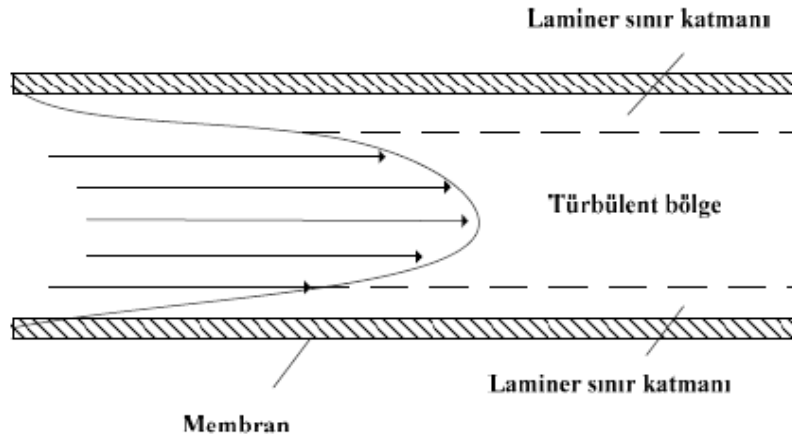
2.3.2. Derişim polarizasyonu

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 2.11.'de diyaliz uygulamalarındaki derişim polarizasyonu gösterilmiştir.



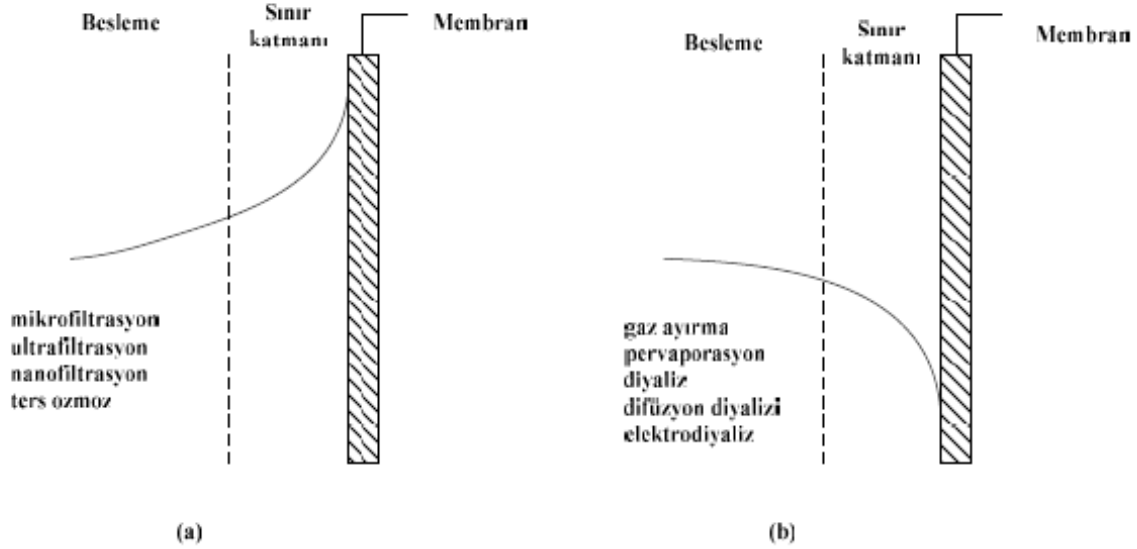
Şekil 2.11. Farklı derişimlerde iki çözeltinin, membran diyalizi ile ayırımında oluşan derişim gradientinin sematik gösterimi (Baker, 2001).

Farklı derişimlerde iki çözeltinin bir membranda ayırımının gerçekleştirildiği diyaliz uygulamalarında; çözünen (i) sağdan sola, çözücü (j) soldan sağa difüzenir. 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 laminar tabaka meydana getirir (Şekil 2.12.). Derişim polarizasyonu bu tabakalarda etkin hale gelmektedir (Baker, 2001).



Şekil 2.12. Membran yüzeyindeki sınırlayıcı film tabakasının şematik gösterimi.

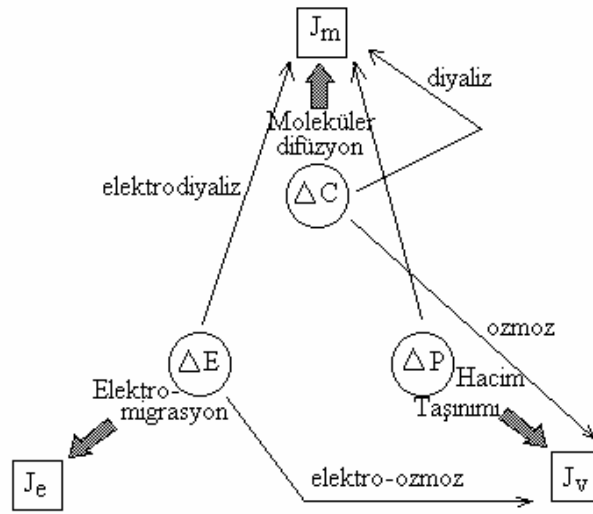
Sınırlayıcı film tabakası, membran yüzeyine yakın bir yerde, membranın besleme bileşenlerinden birini zenginleştirirken, kütle taşınımı sonucu diğer bileşenin tükenmesine neden olur (Şekil 2.13.). Derişim polarizasyonu sızıntı bileşenlerin derişim farkını azaltarak, membran seçiciliğini ve akıyı düşürür. Derişim polarizasyonunun önemi membran ayırma süreçlerine bağlıdır. Derişim polarizasyonu, membran performansını ultrafiltrasyon, elektrodializ, ters osmoz ve pervaporasyon gibi uygulamalarda önemli ölçüde etkiler, fakat bu durum endüstride kolaylıkla kontrol edilebilir (Baker 2001).



Şekil 2.13. 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 ($\text{mol/cm}^2\text{s}$), (ii) elektriksel akı, J_e ($\text{C/cm}^2\text{s}$ veya $\text{A/cm}^2\text{s}$) 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 2.14.'te verilmiştir.



Şekil 2.14. 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.
Osmoz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Suyun tuzunun giderilmesi	Simetrik. Gözenekli
Ters Osmoz	Basınç farkı (1-10 MPa)	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Çözüldüden düşük molekül kütleli bileşenlerin ayrılması	Asimetrik gözeneksiz.
Ultrafiltrasyon	Basınç farkı (1-10 MPa)	Membranda 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-osmoz	Elektriksel potansiyel farkı	Yayınma hızındaki fark	Toprağın kurutulması	Simetrik, iyonik
Gaz ayırma	Basınç farkı	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Gaz karışımlarının ayrılması	Asimetrik gözeneksiz.
Pervaporasyon	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 yayınlılık 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. Yayınlılık 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 viskozitesi (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 yayılır (Scott, 1996).

Diyaliz için, membran materyali olarak en sık kullanılan malzeme farklı biçimlerde kolaylıkla üretilebilen, pek çok 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).

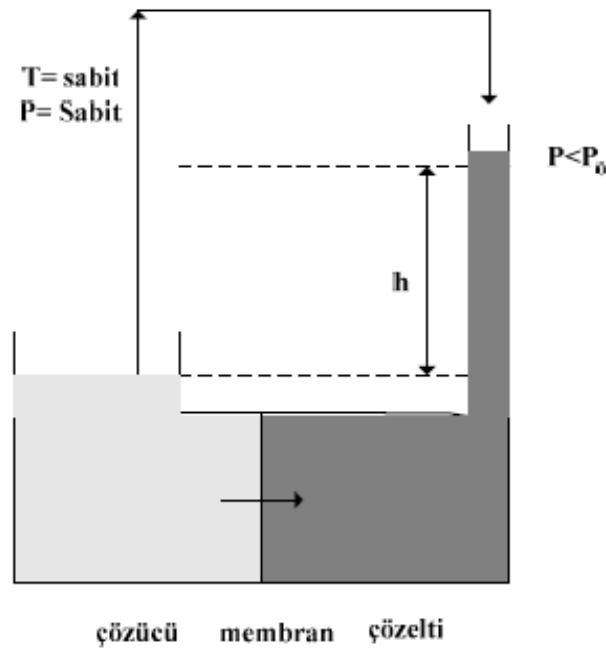
2.4.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri

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

2.4.2.1. Ters osmoz (hiperfiltrasyon)

Osmoz olayında, bir çözelti ile saf çözücü arasına yalnızca çözücü moleküllerini geçiren bir membran yerleştirilirse (örneğin seker 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 osmoz denir. Bu olayda, çözelti hacmi artar, çözücü hacmi azalır. Çözelti hacmi arttığı için sağ taraftaki boruda çözelti yükselir, yükseklik belli bir değere ulaştıncaya kadar 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 osmotik basınç denir (Şekil 2.15.). Bilindiği gibi osmoz olayı pek çok bitki ve hayvan hücresinde suyun osmotik taşınımı şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 2.15. Osmoz olayı ve osmotik basıncın doğuşu (Sarıkaya, 2004).

Şayet derişik çözelti tarafına osmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanır ise su derişikten seyreltiğe doğru geçer (Pinto et al., 1999). Ters osmoz 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 osmoz 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 poliamidden selüloz triasetat gibi selüloz esterlerinin faz dönüşümü ile elde edilirler (Scott, 1996).

Ters osmoz, 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; Crolı, 1992).

2.4.2.2. Ultrafiltrasyon

Membran ultrafiltrasyonu, ters osmozda olduğu gibi basıncın yürütücü kuvvet olduğu bir süreçtir. Gözenekli membran sıvı çözelti veya karışımındaki bazı bileşenler için geçirgen özellik gösterirken diğerlerini geçirmez. Ancak ters osmozdan farklı olarak osmotik 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 akısı laminer 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(m³/s), ε membran boşluk kesri, R gözenek çapı (m), η çözücü viskozitesi (kg/ms) ve dP/dx membran boyunca basınç değişimidir(bar/m). Eşitlik 2.3' ün 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 viskozite 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 molekül 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 asimetric 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 °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 osmotik 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 filmde 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 iletmek için yüklü iyon veya molekülleri kullanır. Eğer bir elektriksel potansiyel farkı bir tuz çözeltisine uygulanırsa, sonrasında pozitif iyonlar

(kasyonlar) negatif elektrotta, negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektrotta 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. Kasyon değiştirici membranlar pozitif yüklü iyonların, anyon değiştirici membranlar negatif yüklü iyonların geçişine izin verirler. Bir elektriksel potansiyel farkı ve elektriksel olarak yüklü membranların kombinasyonu aşağıda verildiği gibi çeşitli düzenlemeler şeklinde uygulanabilmektedir (Mulder, 1997).

- Membran elektrolizi
- Elektrodiyaliz
- Elektrodeiyonizasyon
- Yakıt hücreleri

Tüm bu uygulamalarda yüklü membran, iyonik ve membran yüküne bağlı olarak iyonların ya geçine izin veren veya engelleyen bir seçici bariyerdir. İlk üç süreç yürütücü güç olarak bir elektriksel potansiyel gerektirir. Oysa en son süreç, yakıt hücreleri, klasik yanma süreçlerine göre daha etkin olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür (Cardew and Lee, 1998).

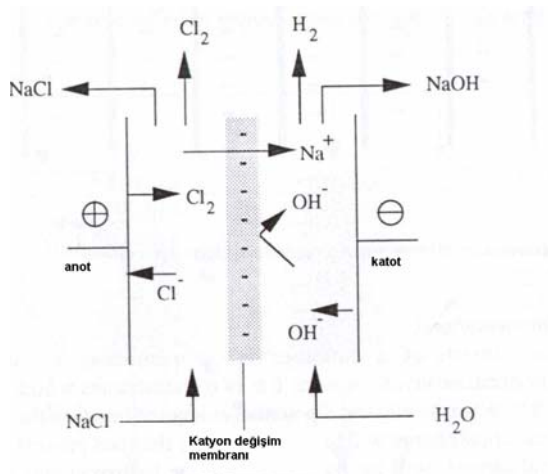
2.4.3.1. Membran elektrolizi

Membran elektrolizinde, elektroliz süreci membran ayırma süreci ile birlikte işlem görür. En tipik örnek, içerisinde sodyum klorürün klor ve kostik sodaya dönüştüğü klor-alkali sürecidir. Diğer örnekler ise ağır metallerin elektrolitik kazanımı ve ilgili tuzlardan asit ve baz üretimidir.

Bazı uygulamalarda hem kasyon değişim hem de anyon değişim membranı gerekli iken, klor ve kostik sodanın üretildiği klor-alkali sürecinde yalnızca tek tip iyon değişim

membranı gerekir. Bu süreçte, negatif yüklü membranla ayrılmış olan yalnızca iki bölüm içeren bir hücrede katyon değişim membranı kullanılır (Şekil 2.16.).

Sodyum klorür çözeltisi sol taraftaki bölüme pompalanır ve anotta klorür iyonu elektrolizi ile klor gazı üretilir. Aynı zamanda sodyum iyonları katoda göç ederler. Sağ taraftaki bölümde suyun elektrolizi ile katotta hidrojen gazı ve hidroksil iyonları üretilir. Negatif yüklü hidroksil iyonları, anoda doğru göç ederler fakat negatif yüklü katyon değişim membranından geçemezler. Bu yolla klor gazı sol taraftaki bölümden ayrılırken sağ taraftaki bölümden sodyum hidroksit çözeltisi (ve hidrojen gazı) elde edilir. Elektrodializ aksine, membran elektroliz süreçlerinde her bir bölüm iki tane elektrot gerektirir (Mulder, 1997).



Şekil 2.16. Klor alkali süreci (Mulder, 1997).

2.4.3.2. Elektrodializ

Bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma süreci olan elektrodializ (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 seker çözeltisinin demineralizasyonunda gerçekleştirilmiştir. Elektrodializ 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 elektrodializ yönteminde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve iyon değişim membranlarındaki yenilikler sayesinde bugünün en önemli süreçleri arasında yerini almıştır. Elektrodializ 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 Btattacharya, 1984; Shah and Scamehorn, 1987; Rockstraw and Scamehorn, 1997).

ED ile ilgili açıklayıcı bilgiler Bölüm 3'te verilecektir.

2.4.3.3. Elektrodeiyonizasyon

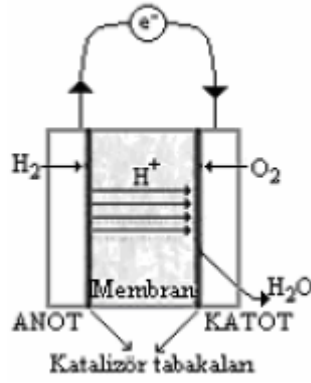
Elektrodeiyonizasyon iyon değişim ve elektrodializin bir bileşimidir. Elektrik yükü, aralarında reçine bulunan membranların dışındaki elektrotlara uygulanmaktadır. EDI sürecinde, iyon taşınımı iyon değişim reçineleri boyunca meydana gelir ve suyun mukavemetinden etkilenmez. Elektriksel direnci 18 M Ω .cm'den büyük olan ultra saf su üretiminde sıklıkla iyon değiştirici reçineler kullanılır. Bununla beraber reçinelerin yenilenme işlemi (rejenerasyon) bu sürecin dezavantajıdır, ancak elektrodializle kombinasyonu kimyasallar kullanılmaksızın sürekli bir yenilenmeyi mümkün kılar (Mulder, 1997).

EDI ile ilgili açıklayıcı bilgiler Bölüm 4'te verilecektir.

2.4.3.4. Yakıt hücreleri

Yakıt hücreleri bir elektriksel yürütücü kuvvetin türevi gibi düşünülebilir. Yakıt hücresi içerisinde kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren bir Galvanik hücredir. Sıklıkla hidrojen bir indirgeyici oksijen bir yükseltgeyici olarak kullanılır. Metan ve metanol gibi diğer indirgeyiciler de kullanılabilir.

Polimerik membranlar, arabalarda ve diğer önemli uzay ve askeri uygulamalarda kullanılabilen etkili ve ucuz yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Şekil 2.17.'de polimerik bir membranın kullanıldığı yakıt hücresi gösterilmiştir. Bu sistemde hidrojen gazı anotta iyonize olur. Hidrojen iyonları katoda doğru bir polimerik membran boyunca yol alır ve burada su oluşturmak üzere oksijenle birleşir. Nafyon benzeri perflorosulfonat ile yakıt hücreleri için etkili membranlar yapılabilmektedir.



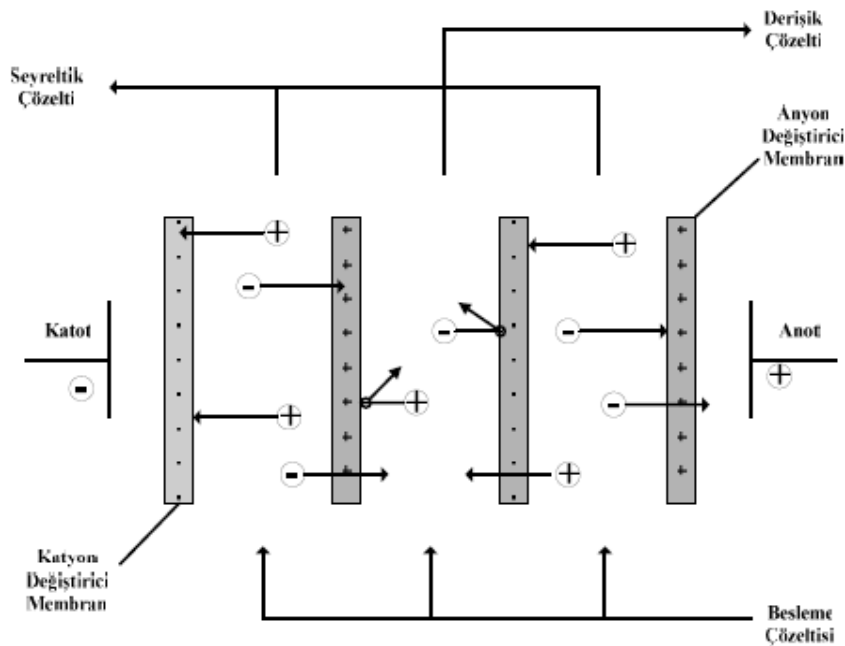
Şekil 2.17. Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi (Salt and Dinçer, 2006).

BÖLÜM 3

ELEKTRODİYALİZ

3.1. Elektrodializ Sürecinin Prensibi

İyon değişim membranları kullanan elektrodializ, genel olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının yürütücü gücü altında gerçekleşir (Baker, 2001). Elektrodializ sürecinin prensibi Şekil 3.1.'de verilmiştir. Bu süreçlerde elektriksel yüklü membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması sağlanır. Katyon ve anyon değişirici membranlar serisi, katot ve anot arasında sıralı olarak yerleştirilir. İyonik besleme çözeltisi (örneğin NaCl), hücre çiftlerine pompalandığında, hiçbir derişim olmayacaktır. Oysa, doğru akım uygulanmasıyla pozitif yüklü sodyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise anoda doğru göç ederler. Sonuç olarak, elektrodializ hücresinde seyreltik ve derişik çözeltiler oluşur.



Şekil 3.1. Elektrodializinin prensibi (Mulder, 1997).

Oluşan elektrot tepkimeleri aşağıdaki gibi verilebilir;



3.2. Elektrodializ Sürecinde Tümleyici Unsurlar:

Doğru akım kaynağı, elektrotlar, membranlar, çözücü ve elektrolitler, uygun tasarıma sahip bir elektrodializ hücresi ED'in tamamlayıcı unsurları olarak aşağıda verilmektedir.

3.2.1. Doğru Akım Kaynağı:

Katot ve anot doğrultusunda katyonların ve anyonların göçünün, yani iyon transferinin etkili bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır.

3.2.2. Elektrotlar:

Katot ve anot üzerindeki yükseltgenme/indirgenme tepkimeleri, iyonik iletkenlikten elektronik iletkenliğe dönüşümü gerçekleştirir ve böylece iyon göçü için orijinal yürütücü gücü sağlar.

Genellikle ED'de uygulanan elektrod inert ve madeni levha kaplı olmalıdır. Doğal olarak, çözücü ve elektrodun yüzeyinde gaz kabarcıkları oluşmaktadır (Örnek olarak suyun elektrolizinde H_2 ve O_2 , alkolün elektrolizinde H_2 , CO_2 , C_2H_6). Bir uyarı olarak metalik redox tepkimelerinde, katot yüzeyi üzerinde metal tortuları meydana gelmektedir.

Çizelge 3.1. En çok kullanılan elektrot malzemeleri (Walsh and Pletcher,1993)

<i>KATOTLAR</i>	<i>ANOTLAR</i>
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

Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan sürece özeldir. Çizelge 3.1.'de en çok kullanılan elektrot malzemeleri ve bazı özellikleri verilmiştir. Bununla beraber kullanılacak elektrodun seçimi yapılırken aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi önemlidir:

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

3.2.3. İyon Değişim Membranları:

Uygulanan elektriksel potansiyel fark ve doğru akım sonucunda iyonların membran boyunca taşındığı bir süreç olan elektrodializde, membranları iyonlar için

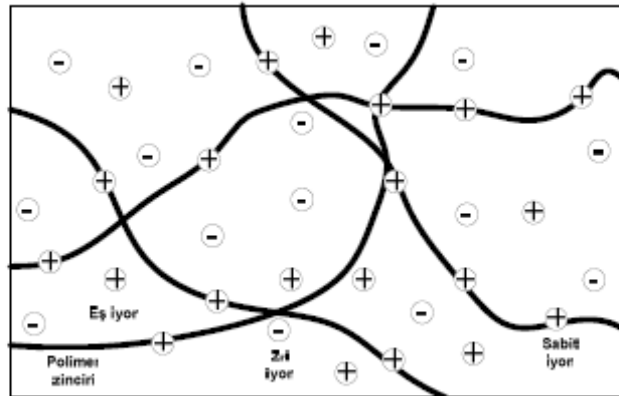
seçici yapmak amacıyla anyon ve katyonların geçişine izin veren iyon değişim membranları kullanılmaktadır.

3.2.3.1. 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). Şekil 3.2’de bir anyon ve bir katyon değişim membranının bağ yapısı gösterilmektedir.

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 organik membranlarda vardır. Ancak iyon değişim membranları çoğunlukla sentetik polimerlerden yapılır (Scott, 1994).

Bir anyon değişim membranının tipik yapısı Şekil 3.2.’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 3.2. 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 3.2.'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

ayırışrlar. Karboksilli asit grupları ise zayıf asitlerdir ve $pH < 3$ değerlerinde ayırışmazlar. Anyon değişim membranları hazırlamak için çoğunlukla kullanılan gruplar, geniş bir pH aralığında ayırışmaları 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).

3.2.3.2. 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 3.2. 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 osmotik etkiler nedeniyle büzüşmeye karşı mekaniksel olarak dayanıklı olmalıdır. Ancak membranda meydana gelebilecek kırışma 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, seçiciliğin azalmasına ve aşırı su taşınımına yol açar. Eğer membran yüksek sıcaklıkta kullanılacaksa iyi bir ısı kararlılığa da sahip olması istenir. Ayrıca deniz suyundan sofrata üretiminde olduğu gibi kullanıldığı sürece göre membranların aynı yükü taşıyan iyonlar arasında seçici olması da gerekebilir (Scott, 1994).

3.2.4. Çözücüler ve Elektrolitler:

Elektrotlar katot ve anot arasında akım taşıyıcılarıken, çözücüler elektrotlar ve gerekli membranlar arasındaki boşluğu doldurarak iyon taşınımı için bir süreklilik sağlamaktadır. Çözücülerdeki tuzların veya elektrolitlerin çözünürlüğü elektrik direnci için ve böylece ED hücrelerinin enerji tüketimi için kritiktir. Bu durum aynı zamanda işlem kararlılığını da etkilemektedir (membran kirliliği ve boru erozyonu). Bazı

çözücüler membranların fonksiyon için ihtiyaç duydukları besleme stoğudur. Bu duruma bipolar membranlarda alkol ayrılması için metanol örnek gösterilebilir.

3.2.5. Elektrodializ hücresi:

Bir elektrodializ hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin içersine elektrik akımın uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir (Koparal, 1996). Membran tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı ilerletmek için ayırıcılar kullanılır. Pek çok hücre tasarımında hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltisinin akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına bazı tip dağıtıcılar yerleştirilmiştir (Kraaijeveld et al., 1995).

Elektrodializ sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem türü vardır. Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodializin 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).

3.3. Süreç Parametreleri

Membrana doğru taşınan iyonların miktarı, elektriksel akım I (A) veya akım yoğunluğu e (A/cm^2) ile orantılıdır. Elektriksel akım aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$I = z F q \Delta c_i \xi \quad (3.4)$$

Burada, z ; değerlik, F ; Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 coulomb/ eg veya amper – saniye/ eg), q ; akıs hızı, Δc_i ; besleme ve sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/l) ve ξ ; akım kullanımımıdır. Akım kullanımımı, yığın içersindeki 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) katota ve anyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin klorun 35.5 gramı) anoda taşır. Ohm kanununa göre, elektriksel akım elektriksel potansiyel ile ilişkilidir:

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

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

$$R = R_{cp} \cdot N \quad (3.6)$$

Hücre çiftinin direnci seri içindeki dört direncin toplamına eşittir.

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (3.7)$$

Burada;

R_{cp} = birim alanda bir hücre çiftinin direnci

R_{am} = anyon değiştirici membranın direnci

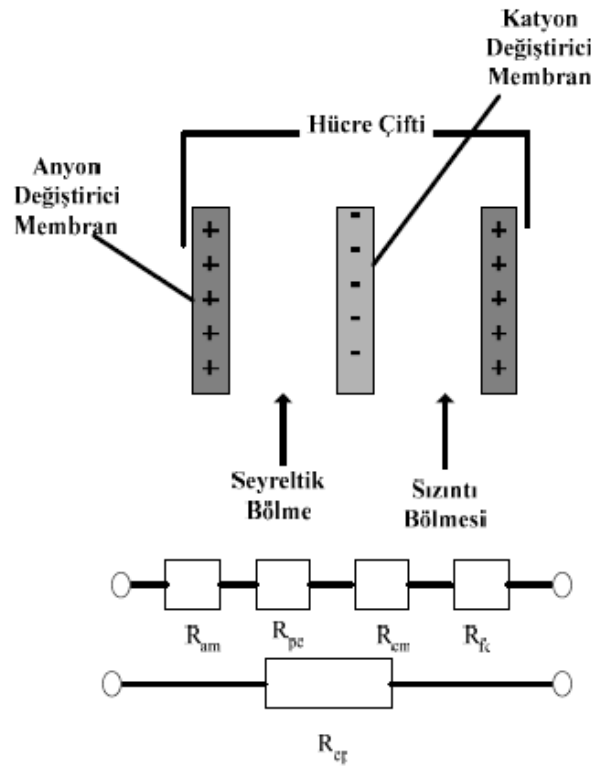
R_{pc} = sızıntı bölümünün direnci

R_{cm} = katyon değiştirici membranın direnci

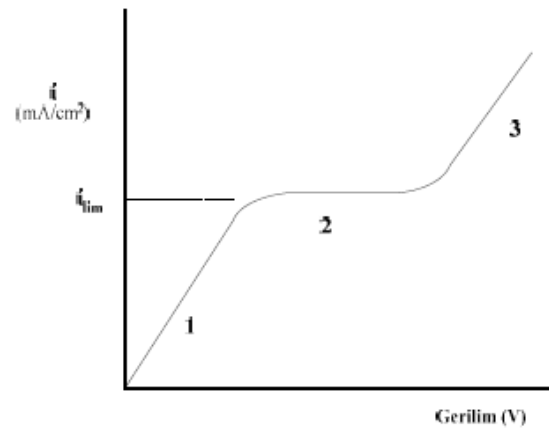
R_{fc} = besleme bölümünün direnci

Yukarıda bahsedilen tüm dirençler, Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.

Akım yoğunluğu, membran yığınının toplam direnci ve uygulanan gerilim ile tanımlanır. Akım yoğunluğunun artması taşınan iyon sayısının arttığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, akım yoğunluğu sonsuz miktarda arttırılamaz. Şekil 3.4. akım–gerilim karakteristiğini göstermektedir.



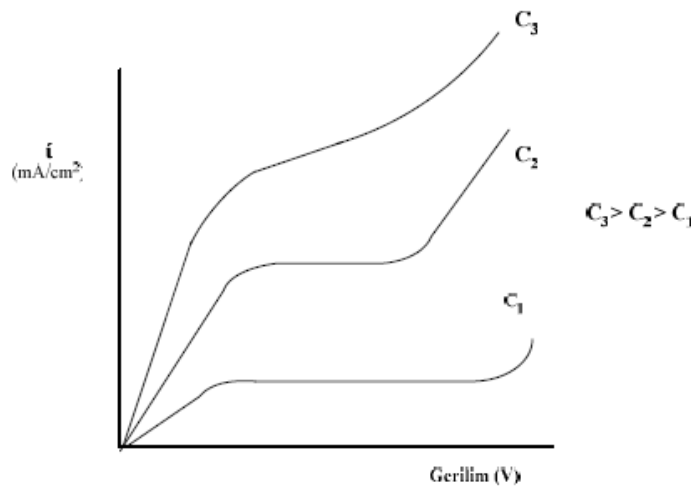
Şekil 3.3. Hücre çiftine uygulanan dirençler (Mulder, 1997).



Şekil 3.4. 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 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 3.5.’de gösterilmektedir. Eğer iyon derişimi artarsa, sonrasında sınırlı akım yoğunluğu da artar, fakat plato değeri azalır (Mulder, 1997).



Şekil 3.5. Çeşitli iyon derişimleri için iyon değıştirici membranın akım-gerilim karakteristiği.

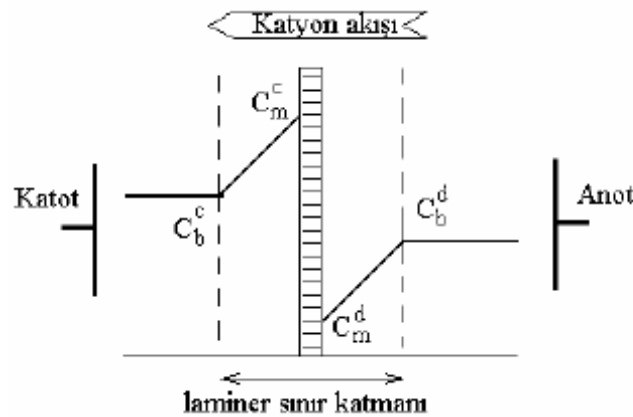
3.4. Elektrodializ Membranlarında Taşınım

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

3.4.1. Sınır 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 3.6.'da 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 3.6. 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 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 laminer 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 sifira 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).

3.4.2. 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 yığının direnci R ile su şekilde ilişkilidir:

$$E = I^2 \cdot R \quad (3.8)$$

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

$$I_{\text{teorik}} = z \cdot \Delta C \cdot F \cdot Q \quad (3.9)$$

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

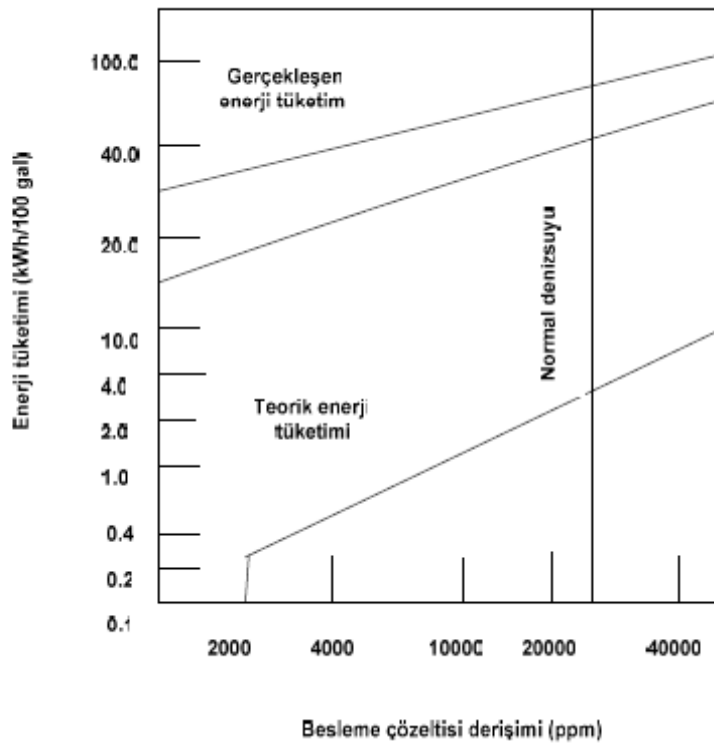
Teorik enerji tüketimi E_{teorik} , Eşitlik 3.9.'nın Eşitlik 3.8'te yerine konulması ile ortaya çıkar. Burada, V; teorik gerilimdir (Baker, 2001).

$$E_{\text{teorik}} = V \cdot z \cdot \Delta C \cdot F \cdot Q \quad (3.10)$$

Membran veya çözelti bölmelerindeki direnç kayıpları, ayırımı gerçekleştirmek için gerekli olan enerji ve herhangi bir hücre çifti için derişik bölmeden seyreltik

bölmeye iyonların akısı derişim polarizasyonunun yokluğunda Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.

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



Şekil 3.7. Elektrodializ sistemlerinde gerçekleşen enerji tüketimi ile teorik enerji tüketiminin karşılaştırılması (Wiesler, 1996).

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

BÖLÜM 4

ELEKTRODEİYONİZASYON

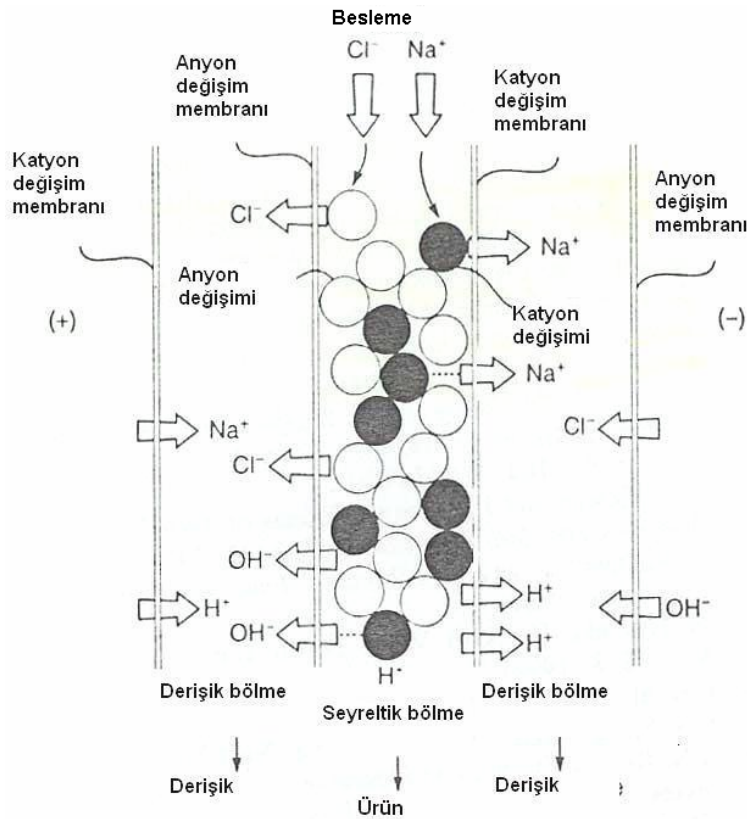
Bu bölümde EDI ve ultrasaf su ile birlikte iyon değişimi ve iyon değiştirici reçineler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

4.1. Elektrodeiyonizasyon ve Ultrasaf Su

Elektrodeiyonizasyon sistemleri ilk kez kirli sulardan radyoaktif elementlerin küçük miktarlarını gidermek için önerilmiştir (Walters et al, 1955). Bu süreçler suyun tuzunun gideriminin dışındaki diğer uygulamalarda da görülmektedir. Bu konuda temel uygulamalar elektronik ve ilaç endüstrileri için ultrasaf su hazırlamaktır (Ganzi et al., 1997). Bu süreç kimi zaman ters osmoz ünitesi ile bir ön işlemden sonra da kullanılabilir.

Elektronik endüstrisi için kullanılacak ultrasaf su ppb boyutuna kadar indirgenmelidir (Baker, 2004). Bu durum klasik elektrodiyalizde mümkün değildir çünkü seyreltik besleme su akımları genellikle işlem sonunda 10 ppm boyutunda olacak şekilde sınırlıdır. Bu sınırlama Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi elektrodiyaliz yığınının karışık yatak iyon değişim reçineleri ile doldurulması ile gerçekleştirilebilir. Elektrik alanının etkisiyle çözültideki katyonlar katoda, anyonlar anoda doğru yönelirler. Karışık iyon değişim reçineleri ise iletken bir orta bölme gibi davranır. Bu bölüme gelen iyonlar; iyon değişim reçinesi tarafından tutulurlar (işlem görürler). Sonuç olarak reçine içerisinden iyon ve akım geçişi sağlanır. ED hücresinin seyreltik bölmesinde iyon değişim reçinelerinin kullanımı pek çok avantaj sağlar: Bir taraftan düşük derişim ED uygulamalarında oluşan polarizasyon olayını sıklıkla düşürür ve hücrenin elektrik direncini güçlü bir şekilde azaltır. Ayrıca ppb boyutunda iyon derişiminin olduğu yatağın alt kısmına (akımı taşıyacak yeterli iyonların olmadığı zaman) doğru belirli bir miktar su ayrışması gerçekleşir. Suyun ayrışmasıyla oluşan proton ve hidroksil iyonları reçinenin elektrokimyasal rejenerasyonuna neden olur. Bu iyonların varlığı anyon

değişim reçinesinde yüksek pH ve kation değişim reçinesinde düşük pH değerlerinin oluşmasına neden olur. Bu tür iyileştirilmiş ED sistemleri iyonlaşabilen katıları ppb seviyelerine indirgeyebilirler. Bu koşullar altındaki sistem sürekli deiyonizasyon işlemleri ile sonuçlanarak, kimyasal rejenerasyon döngüsüne gerek duymaksızın bir karışık-yatak iyon değişim kolonunun giderim etkinliğine sahiptir. Sürekli deiyonizasyon sürecinin ekonomikliğı özellikle 10g.L^{-1} 'den daha düşük besleme tuzu derişimleri için ilgi çekicidir (Dejean et al., 1998).



Şekil 4.1. ED hücrenin seyreltik bölmesinin iletkenliğini arttırmak için karışık yatak iyon değişim reçinesini kullanan EDI sürecinin şematik gösterimi (Baker, 2004).

4.2. İyon Değişimi ve İyon Değiştirici Reçineler

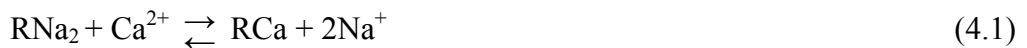
İyon değişimi katı maddede bulunan hidratize iyonların eşdeğeri eşdeğerine, çözültide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde kimyasal bir

tepkimedir. Katı madde açık, balık ağına benzer bir yapıya sahiptir ve hareketli iyonlar elektriksel yönden nötr veya yüklü olarak gruplar halinde katı yapıya bağlanmıştır. Bunlara iyon değiştiriciler adı verilir. Değiştiricinin sabit yüklü grupları (fonksiyonel gruplar) negatif olduğu zaman katyon değiştirici; hareketsiz fonksiyonel gruplar pozitif olduğu zaman anyon değiştirici meydana gelir. İyon değiştirici reçinelerin % 80'den fazlası su yumuşatmada kullanılmaktadır.

Suları iyon değiştirici maddeler içinden geçirerek, taşımış oldukları katyon ve anyonları başka bir iyon ile değiştirmek mümkündür. Bu işlem önceleri yalnız suya sertlik veren 2 değerlikli katyonları tutmak amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra katyonları H^+ ile, anyonları da OH^- ile değiştirmek ve böylece su içinde bulunan bütün iyonları gidererek iyonsuzlaştırmak mümkün olmuştur. İyon değiştirici madde olarak önceleri yalnız doğal zeolitler kullanılmıştır. Günümüzde değişik alanlarda kullanılabilen değişik tipte iyon değiştirici reçineler geliştirilmiştir.

İyon değiştirici reçineler, fiziksel ve kimyasal değişime uğramaksızın, temas halinde bulunduğu çözeltilerden katyon veya anyonları alarak onlara eşdeğer miktarda kendi bünyesinde taşımış olduğu iyonları veren maddelerdir. İyon değiştirme işlemi sırasında çözelti içindeki iyon yükü sabit kalır, ancak iyon cinsi değişir. Bir süre sonra, reçine değiştirmiş olduğu iyon ile doymuş hale gelir. Söz konusu reçinenin yeniden kullanılabilmesi için, yüksek derişimli bir çözelti ile ters yönlü iyon değiştirme işlemine tabi tutulması gerekir. Buna yenilenme denir.

Suların yumuşatılması amacıyla kullanılan reçinelerin iyon değiştirme ve yenilenme (rejenerasyon) işlemlerinde temel tepkime şöyledir:

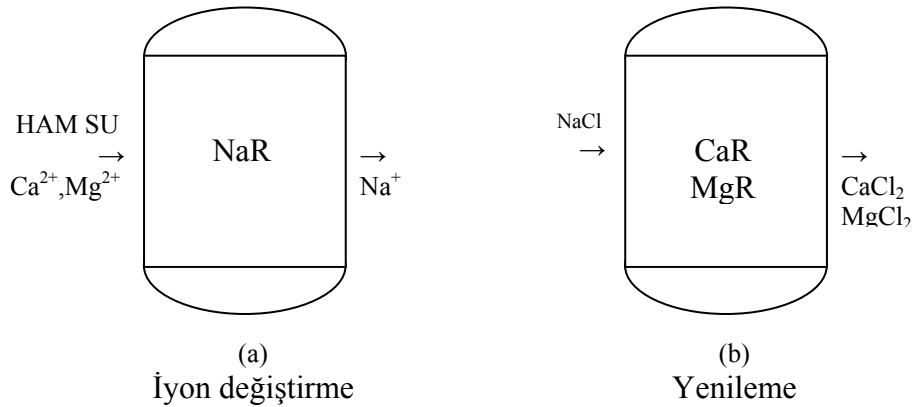


Bu tepkime tersinir yürüeyebilen bir denge tepkimesidir. Çözeltideki iyonların derişimi ve reçine kapasitesine bağlı olarak belli bir süre sonra tepkime dengeye erişir. Denge halinde tepkime her iki yöne doğru eşit hız ile yürür. Denge halinde reçine yeni Ca^{2+} iyonlarını tutamaz. Doymuş hale gelen reçinenin $NaCl$ çözeltisi ile yenilenmesi, yani yukarıdaki tepkimenin tersine döndürülmesi gerekir.

Su yumuŝatmasında kullanılan iyon değiştiricileri, iyon değiştirme özellikleri bakımından, “katyon değiştiriciler” ve “anyon değiştiriciler” olmak üzere iki gruba ayrılır. Bunlar ana yapı olarak gözenekli (poröz) bir katı ve buna bağlanmış nötür veya yüklü halde iyonlar içeren fonksiyonel gruplardan oluşmuŝtur. Fonksiyonel gruplar sabit ve değişken olmak üzere iki kısımdır. Sabit kısım negatif yüklü ise iyon değiştirici katyon değiştirici olarak, sabit kısım pozitif ise anyon değiştirici olarak adlandırılır. Başlangıçta iyon değiştirici olarak yalnız doğal zeolitler kullanılmıştır. Katyon değiştirici olarak kullanılan ilk sentetik reçine R-CH₂SO₃Na reçinesidir. Bu reçincede fonksiyonel grup - CH₂SO₃Na grubudur. Bu tip reçineler, su yumuŝatılmasında (Na⁺ ↔ Ca²⁺ değişimi) ve ayrıca iyonsuzlaŝtırma (H⁺ değişimi) işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

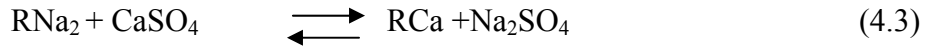
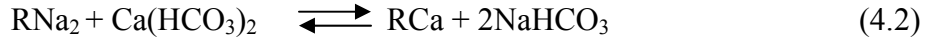
4.2.1 Katyon Değiştiriciler

Katyon değiştirici reçineler ile suların yumuŝatılmasında esas işlem, suyun içinde bulunan Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları ile kendi bünyesindeki sodyum iyonlarını deęiŝtirebilen bir iyon değiştirici tabakası içinden suyun geçirilmesidir. Bu işlem Şekil 4.2.'de görölen kolonlar içinde gerçekteŝtirilir.



Şekil 4.2. Sodyum iyon değiştirici.

Şekil 4.2 (a) da göröldüğü gibi, sodyum değiştirici reçineleri taşıyan kolonlara gönderilen ham su içindeki Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları (NaR) reçinesi tarafından tutulurken, bunların yerine eşdeğer miktarda Na⁺ iyonları suya verilir.



Aynı tepkimeler Mg tuzları için de yazılabilir. İyon değiştirme olayı hızlıdır ve su reçine tabakası içinden geçerken tam olarak yumuşatılabilir. Bu işlem sırasında yalnız Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları değil, suda bulunan Mn^{2+} gibi diğer iyonlar da giderilebilir. Ancak bunun için zeolit tipi iyon değiştiricileri kullanılması gerekir. Bu amaçla zeolit, % 2-3' lük MnSO_4 çözeltisiyle etkileştirilir ve MnZe oluşturulur. Sonra KMnO_4 çözeltisiyle etkileştirilerek zeolit tanecikleri üzerinde yüksek değerli mangan oksitlerinin oluşumu sağlanır.

- **Yenileme İşlemi**

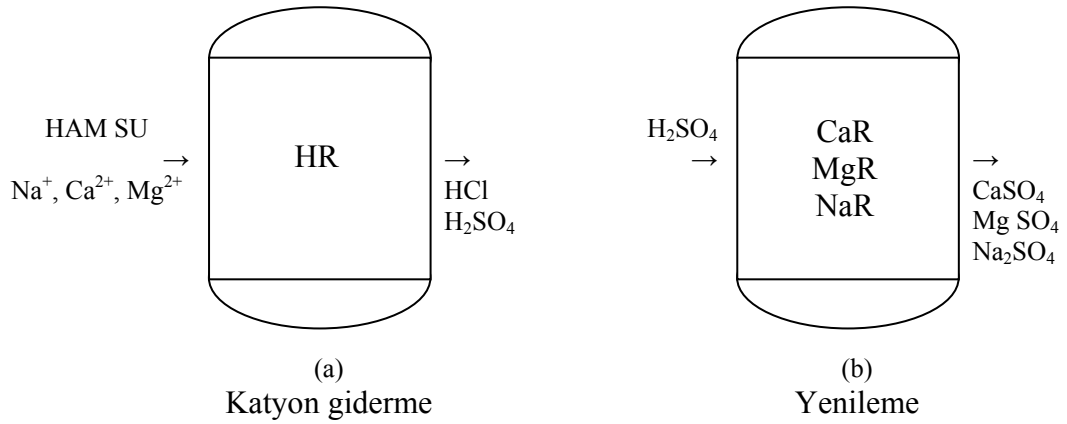
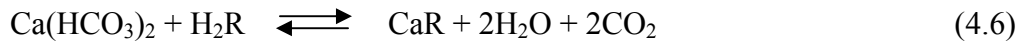
İyon değiştiricinin iyon tutma kapasitesi aşıldığında reçinelerin yenilenmesi gerekir. Böylece yumuşatma işlemi sırasında, iyon değiştiricinin suya vermiş olduğu Na^+ iyonları reçineye geri verilir. Yenileme genellikle iyon değiştirici tabakanın %8'lik sodyum klorür çözeltisiyle etkileştirilmesiyle yapılır. İyon değiştirici tarafından sudan alınan Ca^{2+} , Mg^{2+} iyonları, tuzlu çözeltilere verilirken Na^+ iyonları da iyon değiştirici tarafından alınır ve tekrar yumuşatma özelliğine sahip sodyum iyon değiştiricisi oluşur.



Tuz çözeltisinin 2-3 kat fazla kullanılması tepkimeyi tamamen sağa kaydıracaktır. Yenileme işlemi basittir. Süzme sırasında bazı mekanik aksaklıklar olabilir ki bunlar önemli değildir. Sistem kurulduktan sonra gerisi bir tekrardan ibarettir. 1 ton su başına 1 mg CaCO_3 için 4 g NaCl gerekir. Bu metotla çalışırken ham suyun analizine gerek yoktur. Çıkan su kontrol edilmelidir. Genellikle 8 -10 saatte bir yenileme yapılır, yenileme süresi 1 saattir.

Hidrojen- katyon Değiştiricilerinin genel ilkesi sodyum katyon değiştiricileriyle yapılan yumuşatmada olduğu gibidir. Ancak burada, suda bulunan Ca^{2+} ve Mg^{2+}

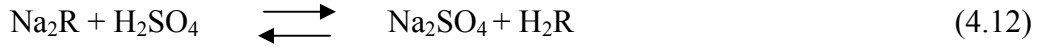
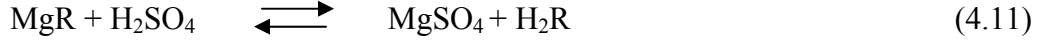
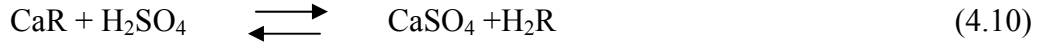
iyonları ile birlikte Na^+ iyonları da, H^+ iyonları ile değiştirilir. Şekil 4.3.'te görülen böyle bir (H^+) iyonu değiştiricisinden geçen suda oluşan H_2CO_3 suyun havalandırılmasıyla veya vakum altında giderilebilir. Buna karşın, HCl ve H_2SO_4 suda kalır. Birçok endüstride, özellikle kazan besleme sularında suyun asitli olması istenmez. Bu nedenle su anyon değiştiricilerden geçirilerek iyonlarından tamamen arındırılır (demineralizasyon). Hidrojen iyon değiştiriciler (HR) tipi reçinelerden oluşur. Bunlar su içinde bulunan katyonlar ile aşağıdaki tepkimelere girer.



Şekil 4.3. Hidrojen değiştirme işlemi.

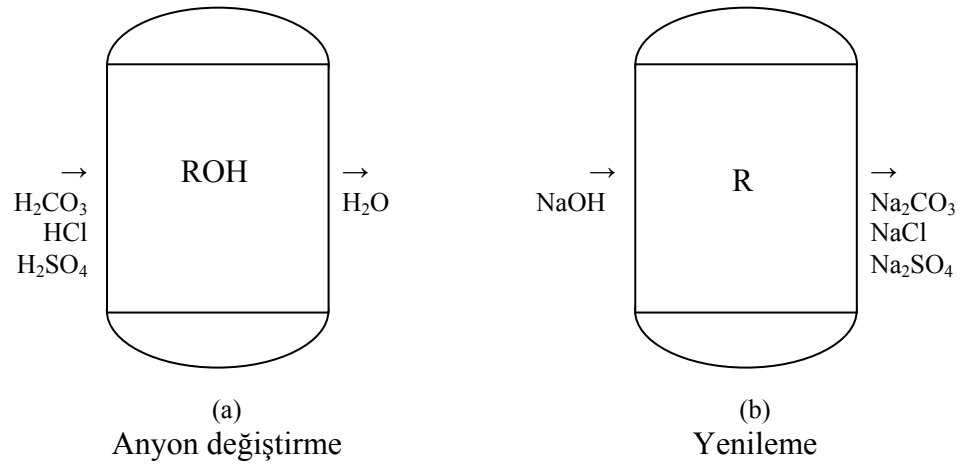
- **Yenileme:**

Hidrojen değiştiricilerin yenileme işlemi, %5'lik hidroklorik asit çözeltisi (veya sülfürik asit çözeltisi) geçirilerek yapılır. Bu işlemde çıkış suyu kalsiyum sülfat, magnezyum sülfat ve sodyum sülfat içerir.



4.2.2. Anyon Değiştiriciler

Anyon değiştirici reçineler zayıf baz özelliğinde olup aktif grupları sekonder ve primer amin gruplarıdır. Bu reçineler özellikle iyonsuzlaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Suyun iyonsuzlaştırma işlemlerinde katyon tutulmasına paralel olarak anyonik iyon değiştiricilerin kullanılması da gereklidir. Katyonların hidrojen ile değiştirilmesi sonucu, suda eşdeğer miktarda hidrojen iyonları meydana gelir. Böylece su asidik bir karakter kazanır. Bu suyun anyon tutucularından geçirilerek nötrleştirilmesi gerekir. Anyon değiştiriciler, zayıf ve kuvvetli anyon değiştiriciler olmak üzere iki grupta toplanabilir. Bunlardan kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler: Polistiren zinciri üzerinde kuaterner amonyum bazik grupları (NR₄) içeren reğinelerdir. R'ler yerine H'ler gelebilir. Kuvvetli ve zayıf tüm asitlerin anyonlarını tutarak nötrleze ederler. Bunlar NH₄OH gibi hareket eden ve kuaterner amonyum grubu içeren polimerlerdir. İçerdikleri (OH⁻) grubu zayıf asitler gibi kuvvetli asitleri de nötrleştirir (şekil 4.4.).



şekil 4.4. Anyon değiştirici.

- Yenileme :



BÖLÜM 5

SU SERTLİĞİ VE GİDERİMİ

Su sertliği başlıca su içinde bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonlarından ileri gelir. Sulardaki sertliğin içme sularının tadını bozması, yıkama sularında sabun ve deterjan sarfiyatını arttırması ve kazan sularında taş oluşumuna neden olması gibi sakıncaları vardır. Bu nedenle başta meşrubat sanayi ve kazan besleme suları olmak üzere birçok endüstride su sertliğinin giderilmesi veya sertlik derecesinin azaltılması yoluna gidilir. Kalsiyum ve magnezyum bikarbonatlarının oluşturduğu sertliğe karbonat sertliği adı verilir. Kalsiyum bikarbonat, ısıtılınca karbonat olarak çökelediği için karbonat sertliğine geçici sertlik de denilmektedir. Kalsiyum ve magnezyumun bikarbonat dışındaki bileşikleri karbonat olmayan sertliği oluşturur. Buna da kalıcı sertlik denir. Geçici sertlik ve kalıcı sertliğin toplamı toplam sertliği verir (Biçer ve Yalçın, 2007).

Doğal sularda normal pH düzeylerinde alkalinite pratik olarak bikarbonattan oluşur. Bu nedenle suyun bikarbonat alkalinitesi geçici sertliği belirler.

Sular sertlik derecelerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (http 3).

Sertlik dereceleri

Yumuşak su	0 - 75 mg/ L CaCO ₃
Orta	75 – 150 mg/ L CaCO ₃
Sert	150 – 300 mg/ L CaCO ₃
Çok sert	>300 mg/ L CaCO ₃

5.1. Endüstri Suları

Başta kazan besleme suyu ve soğutma suyu olmak üzere, endüstrinin her dalında suya ihtiyaç vardır. Bu suların her birinde aranan özellikler farklıdır. Her yerde yeterli miktar ve özellikte doğal su kaynağı bulmak mümkün olmaz. Suların kullanma yerine uygun hale getirilmesi için arıtılması ve bazı hallerde ayrıca dezenfekte edilmesi gerekir. Endüstride kullanılan suları 1. Kazan besleme suları, 2. Soğutma suları, 3. Endüstri proses suları , olmak üzere üç grup altında toplayabiliriz.

5.1.1. Kazan Besleme Suları

Buhar üretilen kazanlarda kullanılan suların içerdikleri madde miktarları büyük önem taşır. Özellikle yüksek basınçlı kazanlarda, su içinde çok az miktarda bulunan bazı bileşenler bile zararlı, hatta tehlikeli olabilir. Kazanda kullanılan sular buharlaşma sonucu kazan cidarlarında tortu (kazan taşı) bırakır. Kazan taşı ısı iletimini azaltmakla kalmayıp, çatlaklardan buharın girmesi sonucu kazanın aniden delinmesine neden olabilir. Kazan taşları üniform yapıda değildir. Taşlaşma kalınlığının az olduğu kazanın bazı noktalarında aşırı sıcaklık yükselmesi meydana gelir.

Kazan taşı oluşumu, borularda iç kesitin daralmasına hatta tıkanmasına neden olur. Boru içinde biriken taşların mekanik olarak zaman zaman temizlenmesi mümkün ise de, bu son derece zahmetli ve ekonomik olmayan bir işlemdir. Ancak kazan içinde ince bir kabuk oluşmasına, demirin korozyonunu önleyici etki yapması bakımından müsaade edilir. Değişik basınçlarda buhar üreten kazanlarda besleme suyu olarak kullanılacak olan suların kimyasal özellikleri Çizelge 5.1.'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Kazan besleme suyu kimyasal özellikleri

Bileşenler	20 bar	40 bar	60 bar	80 bar
Oksijen, mg/L	0,03	0,03	0,03	0,03
Toplam sertlik, mg/L CaCO ₃	1,0	0,5	0,5	Eser
Demir, mg/L	0,05	0,05	0,05	0,03
Bakır, mg/L	0,01	0,01	0,01	0,005
Serbest CO ₂ , mg/L	1,0	1,0	1,0	1,0
pH	7,0 – 9,5	7,0 – 9,5	7,0 – 9,5	7,0 – 9,5
Silis asidi, mg/L	0,3	0,3	0,3	0,3
Yağ, mg/L	0,5	0,5	0,5	0,3

5.1.2. Soğutma Suları

Endüstride kullanılan suyun büyük bir kısmı soğutma amacıyla kullanılır. Bu sularda aranan özellikler çok fazla değildir. Soğutma suyunda bulanıklık, geçici sertlik veren maddeler, karbon dioksit ve yosun bulunması istenmez. Soğutma sularında en önemli özellik sıcaklıktır.

Su sıcaklığının mümkün olduğunca düşük, yaklaşık 15 °C civarında olması istenir. Soğutma suyu ısındığında tesisatta tortu ve taş yapmamalıdır. Bu amaçla genellikle dinlendirilmiş sular kullanılır ve suya korozyonu önleyici inhibitörler ilave edilir.

Soğutma sularının sistem içinde korozif etki yapması istenmediği gibi, aşırı taş yapıcı olması da istenmez. Soğutma sularının kondenser içinde taş yapmasını önlemek için aşağıdaki önlemler alınır.

1. Sistem içinde çökelme olayı esas olarak suyun geçici sertliğinden kaynaklanır . Suyun geçici sertliğinin giderilmesi gerekir.

2. Asit katılarak suyun pH değeri düşürülür . Böylece suyun stabile indeksi $0,4 > 0,15$ arasında kalacak şekilde ayarlanır.

3. Oluşan çökeltinin yüzeylerde birikerek taş yapmasını önlemek üzere , çökeltiyi çamur halinde askıda tutabilen kimyasal katkıları katılır. Su içinde biriken çamur blöf yapılarak zaman zaman dışarı atılır.

5.1.3. Endüstri Proses Suları

Su endüstrisinin her dalı için gerekli bir maddedir. Meşrubat gibi bazı endüstrilerde su doğrudan üretimde ham madde olarak kullanılır. Bir çok endüstri dalında süreç suları büyük miktarlara ulaşır. Özellikle, tekstil, dericilik, kağıt, gıda, konserve, şeker, süt ve meşrubat sanayilerinde fazla miktarlarda suya gerektirir. Örneğin, rafinerilerde 1 litre benzin üretimi için 10 litre su kullanılır. 1 kg şeker üretimi içinde yaklaşık 80 litre su kullanılması gerekir. Bazı endüstri dallarında birim üretim başına gerekli su miktarları Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Bazı endüstri dallarında üretim için su ihtiyacı

Endüstri Adı	Birim üretim için su ihtiyacı
Meşrubat	20 L/L
Petrol	180 L/kg
Çelik	20 – 200
Otomotiv	380 L/kg
Amonyak	180 – 400 L/kg
Kağıt	400 – 1000 L/kg
Süt	4 – 5 L/L
Şeker	80 L/kg
Deri	70 L/kg
Soda	60 L/kg
Sülfirik Asit	15 L/kg
Kok	6 L/kg

Yeterli miktarda suyun bulunmasını yanında, sağlanan suyun kalitesinde istenilen ölçüde olması endüstri için hayati önem taşır. Üretim türü ve şekline göre her sanayi kuruluşu için gerekli suyun kalitesi beklenen özellikleri farklıdır. Her endüstri dalı için su kalitesi standartlarla saptanmıştır. Özellikle meşrubat sanayi gibi suyun

doğrudan içme amaçlı üretim bileşeni olarak kullanıldığı alanlarda içme suyu standartları kullanılır ve su kalitesi daha büyük önem kazanır.

Gereken suyun, bulunan doğal sudan farklı olması halinde arıtma ve saflaştırma işlemleri uygulanır. Bazı halde çevre nehir ve göl sularının durultularak ve süzülerek doğrudan kullanılması yoluna gidilir. Birçok halde suyun yalnız sertliğinin giderilerek yumuşatılması yeterli olabilir. Su kalitesi özellikle gıda ve meşrubat üretiminde büyük önem taşır. Çeşitli endüstrilerde kullanılan suların özellikleri Çizelge 5.3.ve Çizelge 5.4.'te verilmektedir.

Çizelge 5.3. Çeşitli gıda endüstrilerinde kullanılan suların karakteristik özellikleri

Özellikler	Konserve	Nişasta	Şeker	Süt ürünleri
Buharlaştırma kalıntısı, mg/L	500	600	300 – 500	500 - 600
CaO, mg/L	120	120	200	200
MgO, mg/L	30	20	-	Çok az
Sertlik, meq/L	6 - 7	7	< 7.5	< 7.5
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0	< 0.5	çok az	< 0.5
Cl ⁻ , mg/L	30	60	50	30
SO ₄ ⁻ , mg/L	36	70	60	120
NO ₃ , mg/L	Çok az	0	çok az	< 15
NO ₂ , mg/L	-	0	0	0
Alkalinite, mg/L	2,5 – 4,5	4 - 5	60	4,5 – 5,5
NH ₄ , mg/L	0	0	0	Çok az

Çizelge 5.4. Meşrubat üretiminde kullanılan suların özellikleri

Özellikler	Maksimum değer	Minumum değer	Ortalama değer
Bulanıklık, mg/L SiO ₂	10	0	2,3
Renk , platin skalası	20	0	4,8
Organik madde, mg/L	5	0	0,4
Renk ve tat	0	0	0
Serbest klor, mg/L	0,2	0	0,03
Alkalinite, ppm , mg/L	130	0	70
Sülfat, mg/L	900	0	240
Klorür, mg/L	525	0	210
Demir ve manganez, mg/L	1,8	0	0,4
Bakır, mg/L	0,05	0	-
Kalsiyum, mg/L	500	25	182
Magnezyum, mg/L	650	0	160
Sodyum, mg/L	900	500	-

BÖLÜM 6

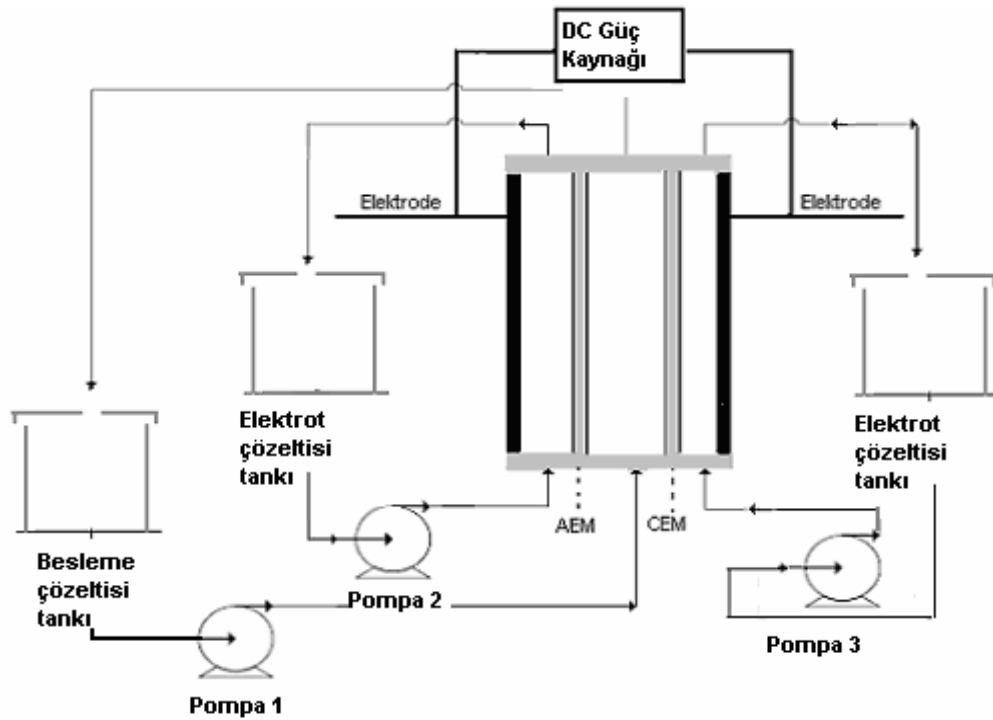
DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde kesikli geri döngülü bir süreçte, tasarımı yapılmış bir elektrodializ hücresi kullanılarak etkin bir membran yöntemi olan elektrodializ yöntemiyle model çözeltilerden sertlik gideriminde işlem parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca iki farklı şekilde tasarımı yapılmış olan karışık yatak iyon değişim reçineli elektrodeiyonizasyon hücreleri kullanılarak elektrodializ yöntemiyle elde edilen optimum koşullarda yüksek saflıkta su eldesi için deneyler elektrodeiyonizasyon yöntemiyle sürdürülmüştür.

6.1. Deney Düzenegi

Bu çalışmada model çözeltilerden kalsiyum ve magnezyum iyonlarının giderimi amacıyla kullanılan deney düzenegi esas olarak üç bölmeli bir elektrodializ hücresi, üç adet çözelti deposu ve dolaşım hattı, güç kaynağı ve ona bağlı ölçüm cihazlarından oluşmaktadır. Elektrodializ hücresinin her üç bölmesinden de peristaltik pompalar aracılığıyla toplam hacmi 500 mL olan çözeltilerin ayrı ayrı dolaştırılması sağlanmıştır (Şekil 6.1.).

Elektrodializ hücresi esas olarak akrilikten (PMMA) yapılmış eni 8 cm ve boyu 25 cm olan beş farklı parçanın birleşiminden oluşmaktadır. Hücrenin en dışındaki kısımlar elektrotların yerleştirildiği parçalardır. Deneylerde anot olarak karbon fiber, katot olarak paslanmaz çelik ve iyon değişim membranları olarak da Ionac MC 3470 ve MA 3475 kullanılmıştır. İyon değişim membranları hücreye yerleştirilmeden önce şişmeyi sağlamak için 3 saat kadar sıcaklığı 55°C'yi aşmayacak şekilde distile suda ve daha sonra hazırlanan model çözeltide bekletilmiştir. Elektrodializ hücresi, hazırlanmış olan bu membranların, anot tarafına anyon değişim membranı ve katot tarafına katyon değişim membranının yerleştirilmesiyle üç bölmeye ayrılmıştır.



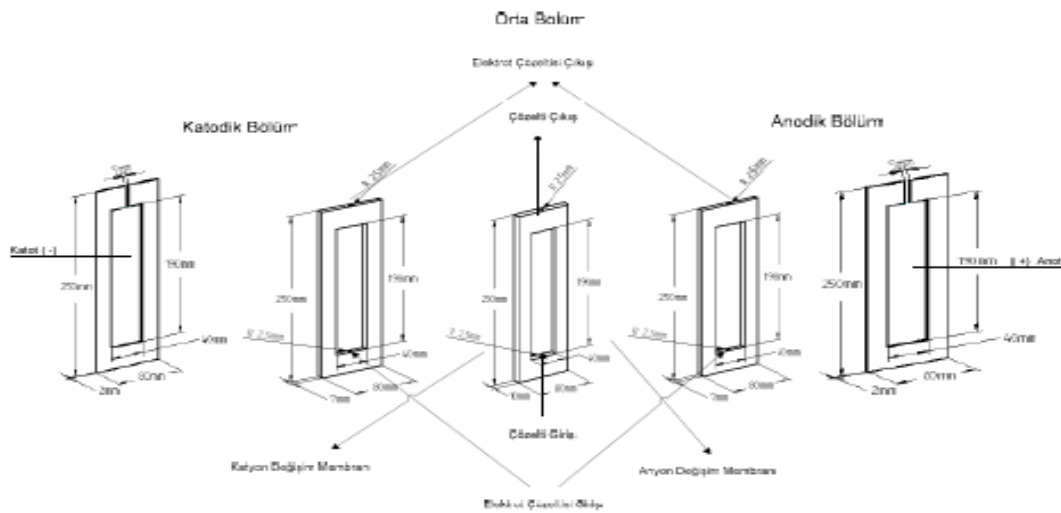
Şekil 6.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Elektrodiyaliz hücresi dış kısmından yine akrilikten yapılmış 2 cm kalınlığında destek parçaları ile sıkıştırılarak bir araya getirilmiştir. İki membran ve elektrotlar ile membranlar arasındaki uzaklık 1 cm'dir. Elektrodiyaliz hücresinde kullanılan membranların ve elektrotların yüzey alanı 76 cm^2 'dir. Tüm bölmelerin hacmi (elektrot bölmeleri ve orta bölme) yaklaşık 76 cm^3 tür (Şekil 6.2.).

Elektrodiyaliz yöntemiyle yapılan çalışmalarda yukarıda açıklanmış olan elektrodiyaliz hücresi kullanılmıştır. Elektrodeiyonizasyon çalışmalarında kullanılan hücreler ise, bu elektrodiyaliz hücresinin iki farklı şekilde tasarlanmasıyla oluşturulmuştur. Birinci tipte iki katyon değişim membranının arasına katyon (H^+ formu) değişim reçinesi (40 g.), ikinci tipte ise, katyon ve anyon değişim membranlarının arasına katyon (H^+ formu) ve anyon (OH^- formu) değişim reçineleri (20g + 20g) konularak hazırlanmıştır.

Kullanılan katyon değişim reçineleri ve anyon değişim reçineleri sırasıyla Purolite ve Armfield firmalarından temin edilmiştir.

Karbon fiber ve paslanmaz çelik, iletken kablolar yardımıyla güç kaynağına bağlanmıştır. Sistemde pompalar ve elektrodializ 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.



Şekil 6.2. Elektrodializ hücresinin bölümlerinin şematik gösterimi.

6.2. 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. 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. İşlem süresince kalsiyum ve magnezyum miktarlarındaki giderim bir adet titrasyon seti kullanılarak tespit edilmiştir. Deneylerde Sybron Chemicals firması ürünü Ionac MC 3470 ve MA 3475 iyon değiştirici membran çifti kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan membranların özellikleri Çizelge 6.1.'de verilmiştir

Çizelge 6.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri

Membran adı	IONAC MC 3470	IONAC MA 3475
Membran Tipi	Katyonik	Anyonik
İyonik biçimi	Na ⁺	Cl ⁻
Seçici geçirgenlik	%96	%99
Elektriksel direnç (Ωcm^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)	0,5-0,52	0,5-0,52
İzin verilen pH aralığı	1-10	1-10

Kullanılan kimyasalların tümü Merck marka olup, çalışma çözeltisi olarak 0,01 M CaCl₂, MgCl₂.6H₂O kullanılmıştır. Elektrot çözeltisi olarak pH= 3 olan distile su; elektrodializ hücresinin rutin temizleme işlemi için 0,05 M derişimlerinde HCl ve NaOH, kullanılan reçinelerin rejenerasyonu için de 0,1 M derişimlerinde H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Asit-baz titrasyonu gerçekleştirmek için 0,02 M derişiminde EDTA çözeltisi, pH değerlerini ayarlamak için ise derişik NaOH kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda elektrolit çözeltilerinin akış hızı 0,5 mL/s olmak üzere sabit tutulmuştur.

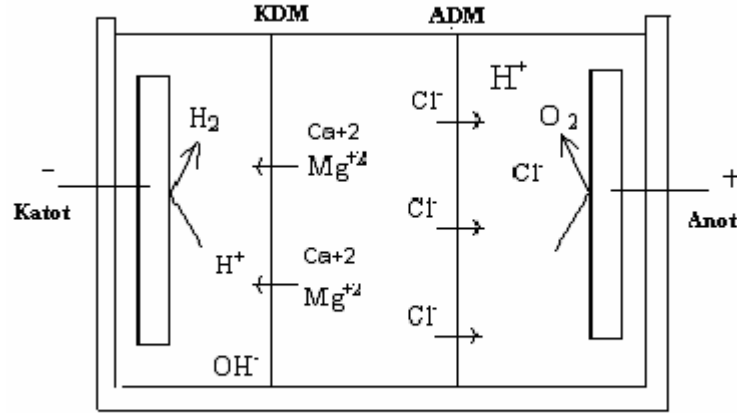
6.3. Sertlik Gideriminde Elektrodializ Çalışmaları

Bu bölümde, sertlik giderimi üzerinde uygulanan gerilim, besleme çözeltisi akış hızı, derişim ve pH değerinin etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde;

1. Uygulanan gerilimin etkisini incelemek amacıyla, 0,01 M başlangıç derişiminde, 2,6 mL/s çözelti akış hızında ve pH = 6,8 olarak hazırlanan çözeltilere 10, 20 ve 30 V'luk gerilimlerin uygulanmasıyla farklı gerilim değerlerinde,
2. Çözelti akış hızının etkisini incelemek üzere 10 V gerilim değerinde pH = 6,8 değerinde ve 0,01 M başlangıç derişiminde hazırlanan çözeltilere 2,6 mL/s ve 5,2 mL/s çözelti akış hızlarının uygulanması ile farklı akış hızı değerlerinde,
3. Başlangıç derişiminin etkisini incelemek üzere 10 V gerilimde, pH = 6,8 değerinde ve 2,6 mL/s çözelti akış hızında 0,01 M ve 0.005 M derişimlerinde hazırlanan çözeltilerin kullanılması ile farklı derişim değerlerinde,
4. pH değerinin etkisini incelemek üzere 10 V gerilimde, 2,6 mL/s çözelti akış hızında, 0,01M başlangıç derişiminde hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin 6,8 ve 3 olarak değiştirilmesi ile farklı pH değerlerinde çalışılmıştır.

Deneyler ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

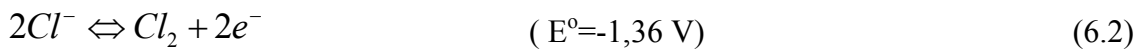
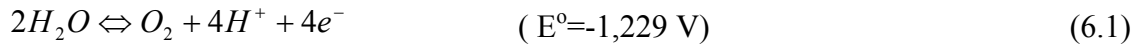
Şekil 6.3.'ten görüldüğü gibi elektrodializ hücresine dışarıdan bir gerilim uygulandığında çözelti içindeki (+) ve (-) yüklü iyonlar uygulanan gerilimin itici gücü altında sırasıyla katoda ve anoda doğru yönelirler. Anyon değişim membranı klor ve hidroksil iyonlarını geçirirken, katyonların geçişine izin vermez. Benzer şekilde katyon değişim membranı magnezyum, kalsiyum ve hidrojen iyonlarının geçişine izin verirken, anyonların geçişine izin vermez.



Şekil 6.3. Kalsiyum ve Magnezyum iyonlarının elektrodializ yöntemi ile giderilmesi.

Elektrodializ hücresinde iyon değişim membranlarından (+) ve (-) yüklü iyonlar seçimli olarak ayrılırken elektrotlarda oluşan tepkimeler aşağıda verildiği şekilde gerçekleşir. Bu tepkimeler ortamın pH değerinden de önemli derecede etkilenir (Shim et al., 1999).

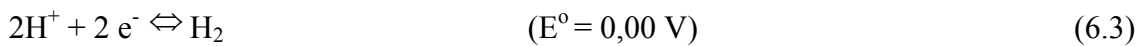
Anot üzerinde suyun elektrolizi ile H^+ iyonları oluşur (Brett and Brett, 1993),



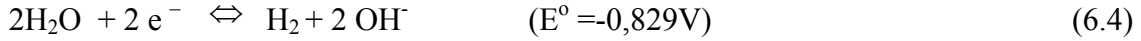
Bu durumda oksidasyon potansiyeli en büyük olan ilk olarak gerçekleşir. Öncelikle suyun disosiyasyonu gerçekleşir.

Katot üzerinde ise ;

i) Şayet ortam asidik ise H^+ iyonlarının indirgenmesi ile hidrojen gazı üretilir (Walsh, 1993).



ii) Nötral veya alkali ortamda, suyun elektrolizi ile katotta hidrojen gazı ve hidroksil iyonları oluşur (Brett and Brett, 1993).



Deneyler süresince orta bölmede kalsiyum ve magnezyum iyonları derişimi azalırken, anot bölmesinde hidrojen iyonu derişimi, katot bölmesinde ise kalsiyum ve magnezyum iyonlarının derişimi artmaktadır. Deneyler süresince her 10 dakikada bir besleme tankından 2 mL'lik alınan numunede magnezyum ve kalsiyum giderimine ve ayrıca her üç bölmenin pH değerlerine bakılmıştır. pH değerlerinin anot bölmesinde 3'ten 1,7'ye azalırken, katot bölmesinde 11,6'ya belirgin bir şekilde arttığı, besleme bölmesinde ise zaman içerisinde 6,8'den yaklaşık 11'e yükseldiği gözlenmiştir. Maksimum giderime ulaşıldığı zaman deneylere son verilmiştir.

6.4. Sertlik Gideriminde Elektrodıyonizasyon Çalışmaları

Bu bölümde, elektrodıyonizasyon çalışmaları, tasarımı yapılmış olan iki farklı tip, iyon değişim reçineli elektrodıyaliz hücresi (Tip I; kation değişim membranı-kation değişim reçinesi- kation değişim membranı, Tip II; kation değişim membranı-kation ve anyon değişim reçinesi- anyon değişim membranı) kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla, elektrodıyaliz çalışmaları sonucunda optimum olarak belirlenen 0,01 M derişimde ve pH'ı 6,8 olan besleme çözeltisinin akış hızı 2,6 mL/s'de sabit tutularak, farklı gerilim değerlerinin giderim üzerine etkisinin incelenmesi için 10 V ve 20 V gerilim uygulanarak deneyler yürütülmüştür. Deneyler süresince elektrodıyaliz deneylerinde olduğu gibi her 10 dakikada bir besleme tankından 2 mL'lik alınan numunede magnezyum ve kalsiyum derişimine ve pH değerlerine bakılmıştır.

Tip I olarak tasarlanan hücrenin kullanımıyla yapılan elektrodıyonizasyon çalışlarında, deneyler süresince besleme çözeltisi pH değerinin 6,8'den 1,4'e azaldığı, anot bölmesi pH değeri yaklaşık 3 civarında sabit kalırken, katot bölmesi pH değerinin ise 3'ten 11,3'e arttığı görülmüştür. Tip II olarak tasarlanan hücrenin kullanımıyla yapılan elektrodıyonizasyon çalışlarında ise, deneyler süresince besleme çözeltisi pH değerinin 6,8'den 8,4'e yükseldiği gözlenirken, anot bölmesi pH

değerinin 3'ten 1,5'e azaldığı, katot bölgesi pH değerinin ise 11,7'ye arttığı tespit edilmiştir. Maksimum giderime ulaşıldığı zaman deneylere son verilmiştir.

6.5. Ca⁺² ve Mg⁺² Tayini

Elektrodiyaliz deneyleri boyunca, orta bölmedeki Ca⁺² ve Mg⁺² derişimindeki değişim EDTA ile yapılan titrasyonlar sonucu belirlenmiştir.

Mg⁺² miktarını tayin etmek için her 10 dakika aralıklarla alınan besleme çözeltisine 0,4 mL tampon çözelti, 20 damla hazırlanmış olan (NH₄)₂C₂O₄.H₂O çözeltisinden ilave edilmiştir. Ca⁺²'nin CaC₂O₄ olarak çökmesi beklenmiştir ve bulanık bir görüntü oluşumu gözlenmiştir. 3-4 damla Eriochrome Black-T indikatörü ilave edilip, EDTA ile titre edilmiştir. Koyu kırmızıdan mavi mor elde edildiğinde titrasyon işlemine son verilmiştir. Diğer erlene, 3-4 damla Eriochrome Black-T indikatörü ve 0,4 mL tampon çözeltisi ilave edilerek EDTA ile titre edilmiştir. Bu yöntem ile toplam sarfiyat belirlenmiştir. Kalsiyum tayini de toplam sertlik sonucu elde edilen sarfiyattan magnezyum sarfiyatı çıkarılarak bulunmuştur.

6.6. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

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

6.6.1. Yüzde Giderim

$$\%Giderim = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (6.5)$$

Eşitlikte,

C_0 : Besleme içinde başlangıçta bulunan Mg veya Ca miktarı (g)

C : t zaman sonra beslemedeki Mg veya Ca miktarı (g)

6.6.2. Akım Verimi

$$\eta = \frac{2F(n_1 - n_2)}{Q_2 - Q_1} \quad (6.6)$$

Eşitlikte,

F : Faraday sabiti (As/mol)

n_1 : Başlangıçta beslemede bulunan toplam Mg^{+2} ve Ca^{+2} miktarı (mol)

n_2 : t zaman sonra beslemede bulunan toplam Mg^{+2} veya Ca^{+2} miktarı (mol)

Q : t anına kadar sisteme verilen toplam yük miktarı (A.s)

6.6.3. Enerji Tüketimi

$$EnerjiTüketimi = \frac{EIS t}{V_{\text{çöz}}} \quad (6.7)$$

Eşitlikte;

E : Gerilim (V)

I : Akım yoğunluğu (A/cm^2)

S : Elektrot yüzey alanı (cm^2)

t : zaman (saat)

$V_{\text{çöz}}$: Besleme hacmi (L)

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde elektrodializ ve elektrodeiyonizasyon deneylerinde incelenen değişkenlerin sertlik giderimi üzerine ve elektrokimyasal verim parametreleri olan akım verimi ve enerji tüketimine olan etkilerinin incelendiği deney sonuçları verilmiştir.

7.1. Elektrodializ Yöntemiyle Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde, elektrodializ yöntemiyle yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.1.1. Uygulanan gerilimin etkisi

Uygulanan farklı gerilim değerlerinin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla, sabit besleme çözeltisi derişiminde (0,01 M), pH değerinde (6,8), çözelti akış hızında (2,6 mL/s) yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.1.-3.'de verilmiştir. Ayrıca uygulanan gerilimin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 7.1.-3.'de gösterilmiştir.

7.1.2. Çözelti akış hızının etkisi

Farklı çözelti akış hızı değerlerinin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkilerini incelemek amacıyla, sabit gerilimde (10 V), sabit besleme çözeltisi derişiminde (0,01 M) ve pH değerinde (6,8) yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.4.-5.'de verilmiştir. Ayrıca çözelti akış hızının sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 7.4.-6.'da gösterilmiştir.

7.1.3. Besleme çözeltisi derişiminin etkisi

Farklı besleme çözelti derişimlerinin sertlik giderimine, akım verimine, enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla sabit gerilimde (10 V), pH değerinde (6,8) ve çözelti akış hızında (2,6 mL/s) yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.6.-7.'de verilmiştir. Ayrıca farklı besleme çözelti derişiminin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 7.7.-9.'da gösterilmiştir.

7.1.4. pH değerinin etkisi

Farklı pH değerlerinin sertlik giderimine, akım verimine, enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla sabit besleme çözeltisi derişiminde (0,01 M), gerilimde (10 V), ve çözelti akış hızında (2,6 mL/s) yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.8. ve 7.9.'da verilmiştir. Ayrıca farklı pH değerlerinin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 7.10.-12.'de gösterilmiştir.

7.2. Elektrodelyonizasyon Yöntemiyle Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde, elektrodelyonizasyon yöntemiyle yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.2.1. Tip I (Katyon değişim membranı- katyon değişim reçinesi- katyon değişim membranı) iyon değişim reçineli elektrodelyaliz hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar

Uygulanan farklı gerilim değerlerinin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla sabit besleme çözeltisi derişiminde (0,01 M), pH değerinde (6,8) ve çözelti akış hızında (2,6 mL/s) yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.10. ve 7.11.'de verilmiştir. Ayrıca uygulanan gerilimin

sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 7.13.-15.'de verilmiştir.

7.2.2. Tip II (Kation değişim membranı- kation ve anyon değişim reçinesi-anyon değişim membranı) iyon değişim reçineli elektrodializ hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar

Uygulanan farklı gerilim değerlerinin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkisini incelemek amacıyla sabit besleme çözeltisi derişiminde (0,01 M), pH değerinde (6,8) ve çözelti akış hızında (2,60 mL/s) yapılan çalışmalardan elde edilen deney sonuçları Çizelge 7.12. ve 7.13.'te verilmiştir. Ayrıca uygulanan gerilimin sertlik giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 7.16.-18.'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. 10 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,05	0,00	15,00	9,45	358,12	0,23
30	0,06	10,53	25,00	13,27	375,81	0,50
45	0,06	10,53	20,00	13,27	204,51	0,79
60	0,05	10,53	20,00	19,65	154,85	1,04
75	0,05	15,79	20,00	21,56	145,43	1,29
90	0,05	15,79	25,00	21,56	139,17	1,54
105	0,05	26,32	35,00	28,57	179,54	1,79
120	0,05	26,32	40,00	28,57	170,66	2,04
135	0,05	26,32	45,00	38,15	163,73	2,30
150	0,05	26,32	45,00	47,72	147,62	2,55
165	0,05	36,84	50,00	54,73	163,18	2,80
180	0,06	36,84	50,00	54,73	147,54	3,09
195	0,06	47,37	50,00	61,75	150,43	3,39
210	0,06	47,37	50,00	61,75	138,29	3,69
225	0,06	47,37	60,00	64,94	141,44	3,98
240	0,06	57,89	60,00	68,76	144,12	4,28
255	0,06	57,89	60,00	68,76	134,74	4,58

* Tüm çizelgelerde verilen enerji tüketim değerleri 10^3 ile çarpılmış değerlerdir.

Çizelge 7.2. 20 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,17	10,00	10,00	13,02	183,99	1,17
20	0,17	20,00	-10,00	16,77	46,30	2,31
30	0,17	20,00	35,00	16,77	171,15	3,45
40	0,17	20,00	35,00	23,03	128,74	4,59
50	0,16	30,00	40,00	26,78	132,60	5,67
60	0,16	35,00	40,00	28,66	119,39	6,74
70	0,16	50,00	55,00	37,41	144,18	7,82
80	0,16	50,00	60,00	37,41	132,83	8,89
90	0,16	55,00	60,00	48,68	123,93	9,96
100	0,16	60,00	60,00	59,95	116,77	11,03
110	0,15	65,00	70,00	64,96	120,36	12,04
120	0,15	65,00	70,00	64,96	111,07	13,05
130	0,15	70,00	80,00	69,96	114,57	14,05
140	0,14	75,00	80,00	71,84	110,94	15,00
150	0,13	75,00	85,00	74,97	108,18	15,88
160	0,13	80,00	85,00	76,84	105,71	16,75
170	0,12	90,00	85,00	80,59	106,92	17,57
180	0,11	90,00	85,00	83,73	102,55	18,32
190	0,10	90,00	90,00	83,73	101,68	19,00
200	0,10	96,50	93,00	89,29	103,33	19,68

Çizelge 7.3. 30 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,29	0,00	10,00	10,00	51,16	3,15
30	0,25	15,00	10,00	22,50	60,06	6,70
45	0,25	40,00	10,00	30,00	77,73	10,35
60	0,25	55,00	15,00	42,50	80,22	14,04
75	0,25	60,00	25,00	47,50	77,06	17,75
90	0,25	60,00	50,00	60,00	82,47	21,47
105	0,24	70,00	60,00	60,00	83,48	25,07
120	0,23	65,00	70,00	70,00	76,17	28,53
135	0,22	70,00	70,00	77,50	70,74	31,86
150	0,20	70,00	80,00	80,00	69,18	34,91
165	0,19	80,00	85,00	80,00	70,25	37,81
180	0,17	85,00	85,00	87,50	67,69	40,43
195	0,14	90,00	90,00	90,00	67,99	42,62
210	0,11	90,00	90,00	92,00	65,30	44,38
225	0,07	95,00	90,00	92,00	65,37	45,56
240	0,12	95,00	95,00	95,00	64,49	47,44

Çizelge 7.4. 2,6 mL/s besleme akış hızı için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi* (kWh/L)
0	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,05	0,00	15,00	9,45	358,12	0,23
30	0,06	10,53	25,00	13,27	375,81	0,50
45	0,06	10,53	20,00	13,27	204,51	0,79
60	0,05	10,53	20,00	19,65	154,85	1,04
75	0,05	15,79	20,00	21,56	145,43	1,29
90	0,05	15,79	25,00	21,56	139,17	1,54
105	0,05	26,32	35,00	28,57	179,54	1,79
120	0,05	26,32	40,00	28,57	170,66	2,04
135	0,05	26,32	45,00	38,15	163,73	2,30
150	0,05	26,32	45,00	47,72	147,62	2,55
165	0,05	36,84	50,00	54,73	163,18	2,80
180	0,06	36,84	50,00	54,73	147,54	3,09
195	0,06	47,37	50,00	61,75	150,43	3,39
210	0,06	47,37	50,00	61,75	138,29	3,69
225	0,06	47,37	60,00	64,94	141,44	3,98
240	0,06	57,89	60,00	68,76	144,12	4,28
255	0,06	57,89	60,00	68,76	134,74	4,58

Çizelge 7.5. 5.2 mL/s besleme akış hızı için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED)

Zaman (dk)	Akım şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi* (kWh/L)
0	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,03	10,00	0,00	3,87	536,65	0,14
20	0,04	10,00	0,00	3,87	241,49	0,32
30	0,05	10,00	26,32	20,01	501,23	0,54
40	0,05	15,00	31,58	25,17	453,05	0,76
50	0,05	30,00	42,11	37,43	541,09	0,99
60	0,05	30,00	47,37	40,65	469,72	1,22
70	0,05	30,00	47,37	40,65	394,40	1,46
80	0,05	40,00	57,89	50,98	430,27	1,69
90	0,05	45,00	52,63	49,68	377,70	1,93
100	0,05	45,00	68,42	59,37	389,71	2,16
110	0,05	50,00	73,68	64,53	383,29	2,40
120	0,05	50,00	73,68	64,53	348,91	2,64
130	0,05	55,00	84,21	72,92	360,19	2,87
140	0,05	55,00	84,21	72,92	332,75	3,11
150	0,05	60,00	84,21	74,85	320,63	3,35
160	0,05	35,00	-5,26	10,30	64,08	3,59
170	0,05	65,00	-5,26	21,90	120,21	3,82
180	0,05	50,00	15,79	29,02	122,69	4,06
190	0,05	50,00	31,58	38,70	142,69	4,30

Çizelge 7.6. 0,01 M besleme çözeltisi için deney sonuçları (Gerilim=10 Volt; pH = 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi* (kWh/L)
0	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,05	0,00	15,00	9,45	358,12	0,23
30	0,06	10,53	25,00	13,27	375,81	0,50
45	0,06	10,53	20,00	13,27	204,51	0,79
60	0,05	10,53	20,00	19,65	154,85	1,04
75	0,05	15,79	20,00	21,56	145,43	1,29
90	0,05	15,79	25,00	21,56	139,17	1,54
105	0,05	26,32	35,00	28,57	179,54	1,79
120	0,05	26,32	40,00	28,57	170,66	2,04
135	0,05	26,32	45,00	38,15	163,73	2,30
150	0,05	26,32	45,00	47,72	147,62	2,55
165	0,05	36,84	50,00	54,73	163,18	2,80
180	0,06	36,84	50,00	54,73	147,54	3,09
195	0,06	47,37	50,00	61,75	150,43	3,39
210	0,06	47,37	50,00	61,75	138,29	3,69
225	0,06	47,37	60,00	64,94	141,44	3,98
240	0,06	57,89	60,00	68,76	144,12	4,28
255	0,06	57,89	60,00	68,76	134,74	4,58

Çizelge 7.7. 0.005 M besleme çözeltisi için deney sonuçları (Gerilim=10 Volt; pH = 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

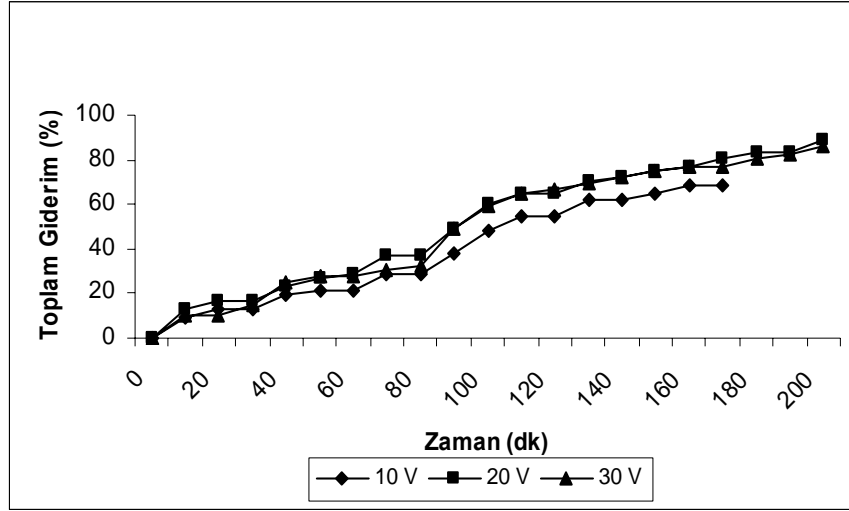
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi* (kWh/L)
0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,02	10,00	0,00	3,75	201,04	0,13
40	0,02	16,00	12,00	13,50	281,70	0,27
60	0,02	20,00	12,00	15,00	214,61	0,40
80	0,02	20,00	20,00	20,00	201,24	0,53
100	0,02	20,00	20,00	20,00	160,99	0,67
120	0,01	24,00	26,00	25,25	180,61	0,74
140	0,01	24,00	38,00	32,76	203,75	0,82
160	0,01	30,00	38,00	35,00	205,29	0,89
180	0,01	30,00	40,00	36,25	195,68	0,96
200	0,01	30,00	40,00	36,25	182,33	1,03
220	0,01	36,00	40,00	38,50	185,40	1,10
240	0,01	40,00	40,00	40,00	183,59	1,17
260	0,01	40,00	40,00	40,00	173,38	1,24
280	0,01	40,00	48,00	45,00	180,72	1,31
300	0,01	40,00	56,00	50,01	187,37	1,38
320	0,01	42,00	58,00	52,01	185,96	1,44
340	0,01	42,00	70,00	59,51	198,92	1,51
360	0,01	44,00	72,00	61,51	197,18	1,58
380	0,01	44,00	76,00	64,01	195,59	1,65
400	0,01	44,00	83,20	68,52	199,16	1,71
420	0,01	44,00	76,00	64,01	180,76	1,78

Çizelge 7.8. pH= 6,8 olan besleme çözeltisi için deney sonuçları (Besleme derişimi= 0,01 M; gerilim= 10 Volt; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

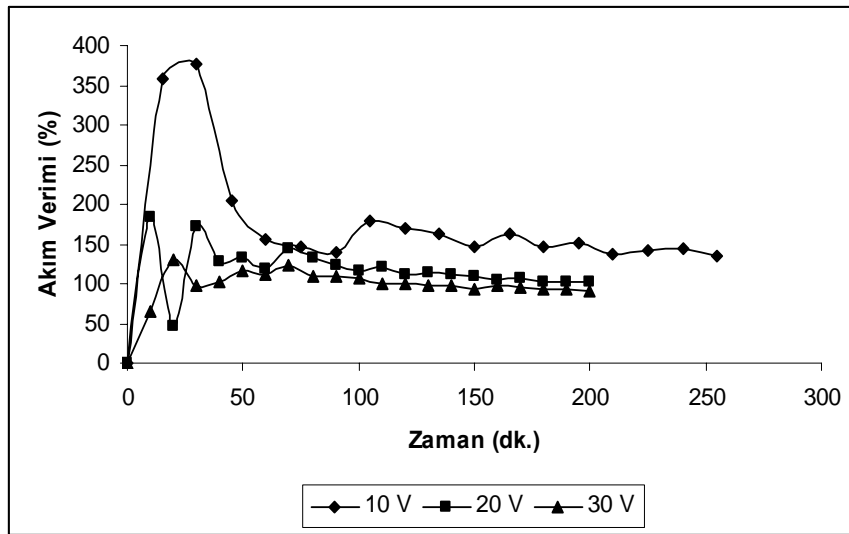
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,05	0,00	15,00	9,45	358,12	0,23
30	0,06	10,53	25,00	13,27	375,81	0,50
45	0,06	10,53	20,00	13,27	204,51	0,79
60	0,05	10,53	20,00	19,65	154,85	1,04
75	0,05	15,79	20,00	21,56	145,43	1,29
90	0,05	15,79	25,00	21,56	139,17	1,54
105	0,05	26,32	35,00	28,57	179,54	1,79
120	0,05	26,32	40,00	28,57	170,66	2,04
135	0,05	26,32	45,00	38,15	163,73	2,30
150	0,05	26,32	45,00	47,72	147,62	2,55
165	0,05	36,84	50,00	54,73	163,18	2,80
180	0,06	36,84	50,00	54,73	147,54	3,09
195	0,06	47,37	50,00	61,75	150,43	3,39
210	0,06	47,37	50,00	61,75	138,29	3,69
225	0,06	47,37	60,00	64,94	141,44	3,98
240	0,06	57,89	60,00	68,76	144,12	4,28
255	0,06	57,89	60,00	68,76	134,74	4,58

Çizelge 7.9. pH= 3 olan besleme çözeltisi için deney sonuçları (Besleme derişimi= 0,01 M; gerilim= 10 Volt; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED)

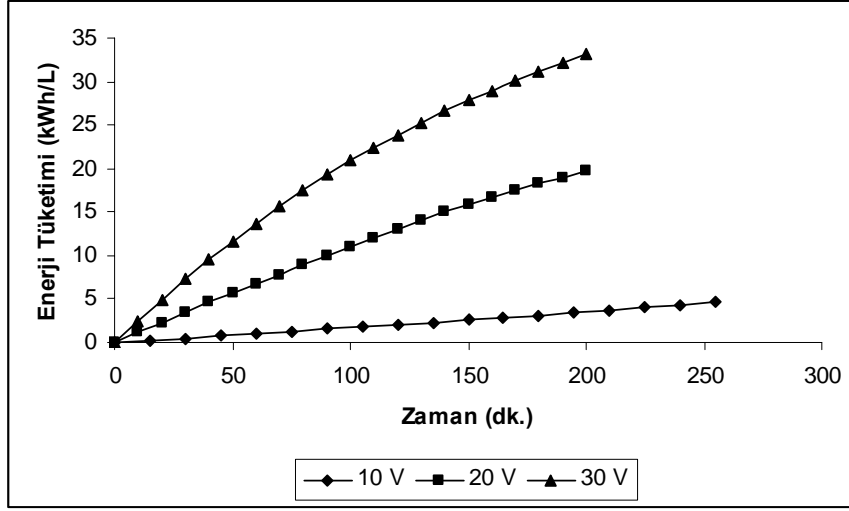
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi (kWh/L)
0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,03	10,00	0,00	3,75	321,67	0,17
40	0,03	10,00	5,00	6,87	226,32	0,36
60	0,02	10,00	5,00	6,87	160,94	0,50
80	0,02	15,00	5,00	8,75	167,62	0,64
100	0,02	15,00	10,00	11,87	172,46	0,78
120	0,01	15,00	10,00	11,87	156,49	0,86
140	0,01	15,00	10,00	11,87	143,72	0,93
160	0,01	20,00	10,00	13,75	159,76	1,01
180	0,01	20,00	15,00	16,87	173,89	1,08
200	0,01	25,00	15,00	18,75	186,37	1,15
220	0,01	25,00	15,00	18,75	175,59	1,22
240	0,01	30,00	15,00	20,62	186,81	1,29
260	0,01	30,00	20,00	23,75	196,98	1,36
280	0,01	30,00	20,00	23,75	187,46	1,43
300	0,01	30,00	20,00	23,75	178,85	1,50



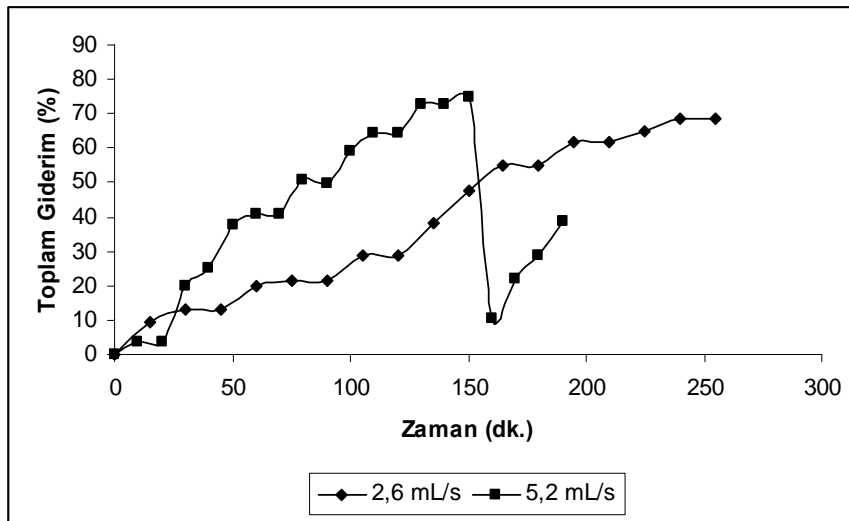
Şekil 7.1. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).



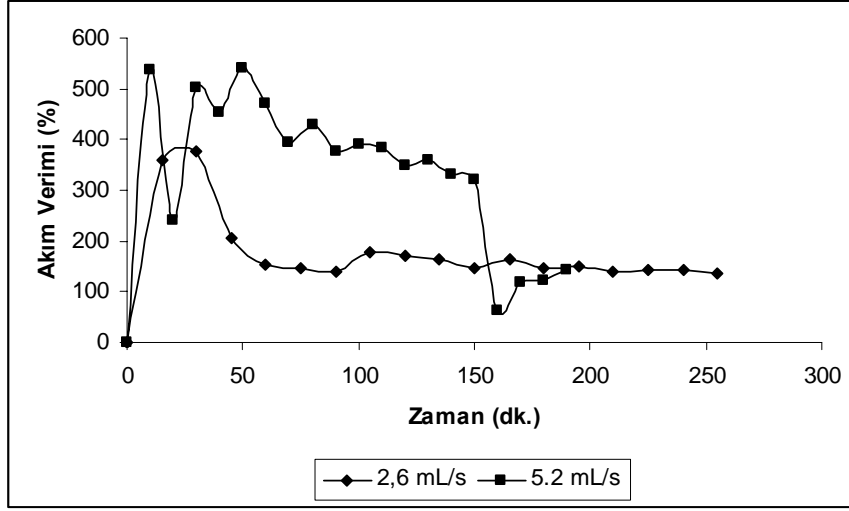
Şekil 7.2. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).



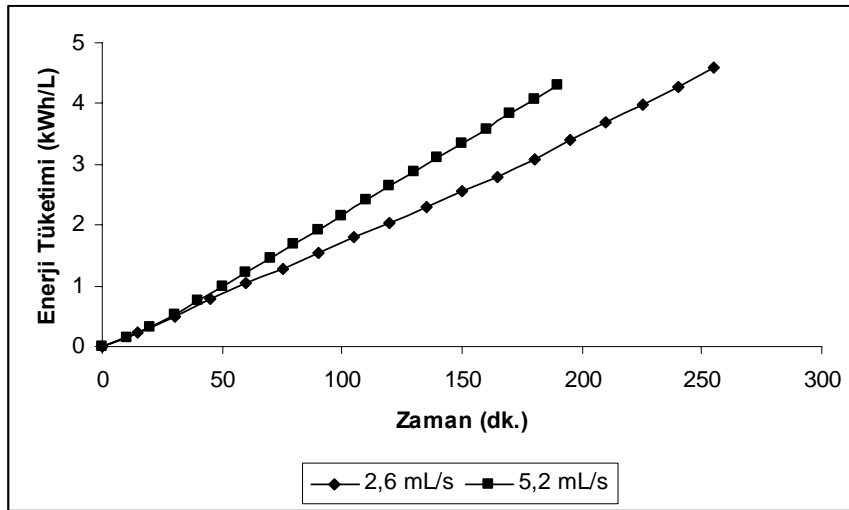
Şekil 7.3. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (ED).



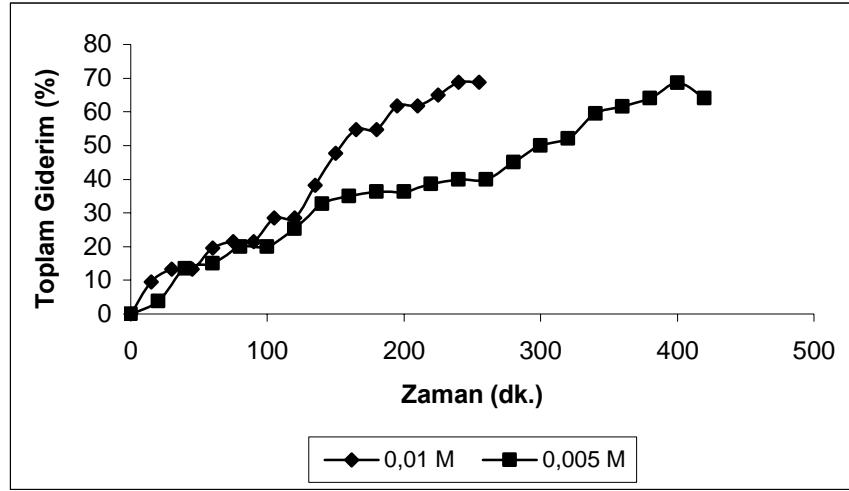
Şekil 7.4. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



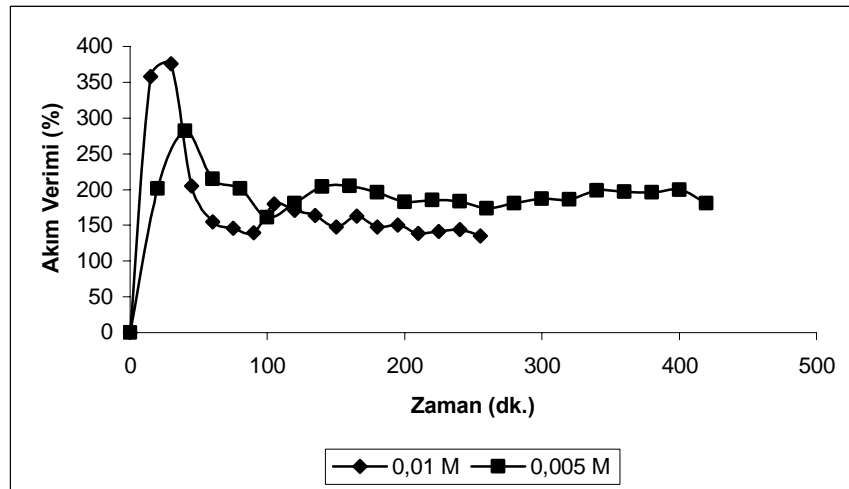
Şekil 7.5. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



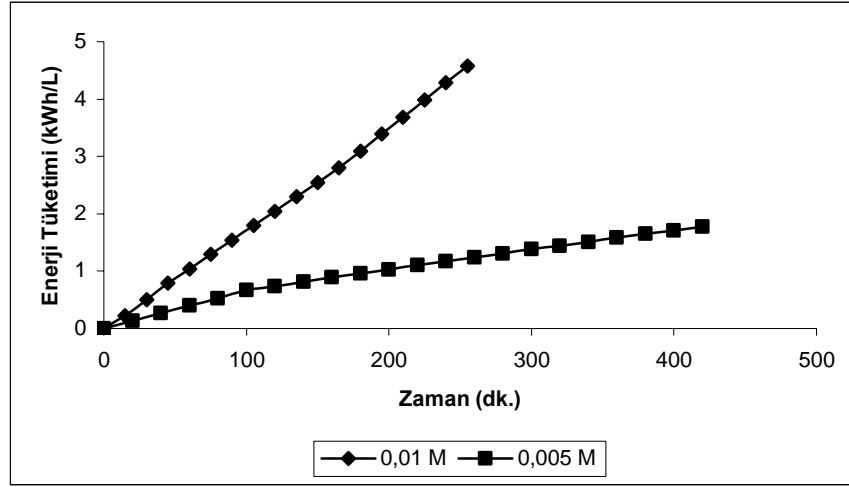
Şekil 7.6. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



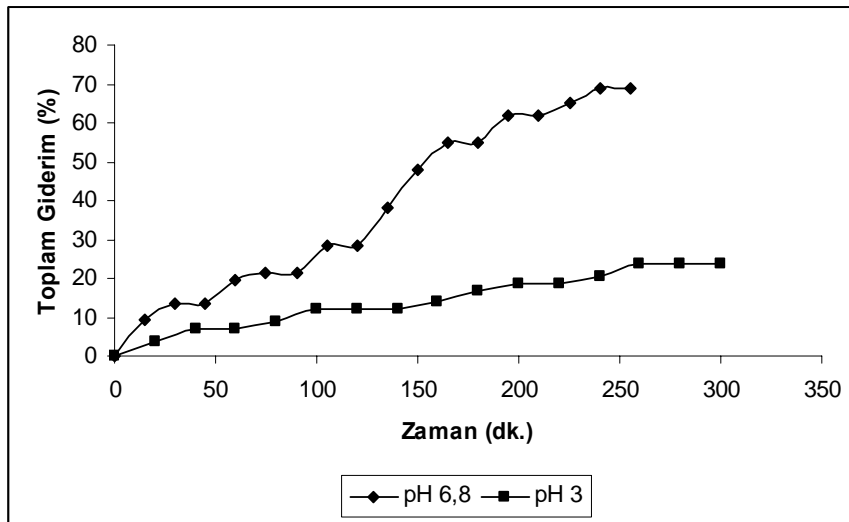
Şekil 7.7. Farklı derişim değerleri için zamana karşı toplam giderim (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



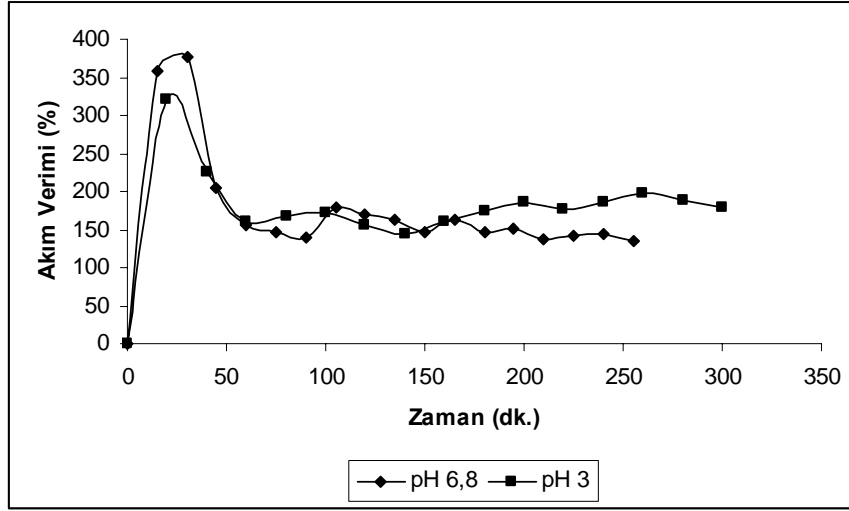
Şekil 7.8. Farklı derişim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



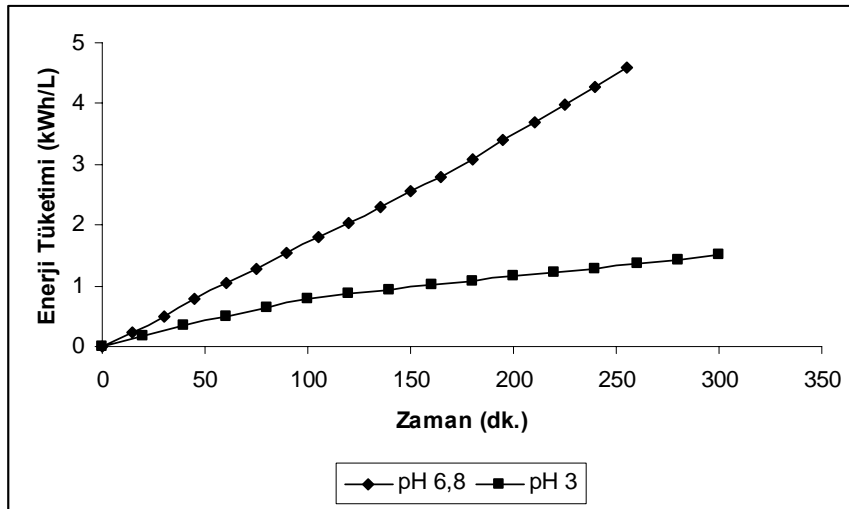
Şekil 7.9. Farklı derişim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



Şekil 7.10. Farklı pH değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderimi (Besleme derişimi= 0,01 M; gerilim= 10V; besleme akış hızı=2,6 mL/s) (ED).



Şekil 7.11. Farklı pH değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).



Şekil 7.12. Farklı pH değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme akış hızı= 0,01 M; pH= 6,8; gerilim= 10V) (ED).

Çizelge 7.10. 10 Volt gerilim için deney sonuçları (besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (EDI, Tip I)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
10	0,02	10,00	10,53	7,10	1207,05	0,07
20	0,02	10,00	21,05	13,56	1006,41	0,13
30	0,02	15,00	26,31	18,72	939,27	0,20
40	0,02	20,00	42,10	30,34	1107,14	0,27
50	0,02	20,00	63,15	43,25	1208,02	0,33
60	0,07	30,00	63,15	47,11	840,52	0,54
70	0,08	35,00	73,68	55,50	681,66	0,79
80	0,04	35,00	73,68	55,50	584,43	0,92
90	0,04	40,00	73,68	57,44	536,77	1,05
100	0,04	40,00	73,68	57,44	476,90	1,18
110	0,06	40,00	78,94	60,66	429,43	1,38
120	0,04	45,00	78,94	62,60	409,42	1,51
130	0,04	45,00	78,94	62,60	376,28	1,64
140	0,04	45,00	78,94	62,60	348,09	1,77
150	0,04	45,00	78,94	62,60	323,82	1,91

Çizelge 7.11. 20 Volt gerilim için deney sonuçları (Besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (EDI, Tip I)

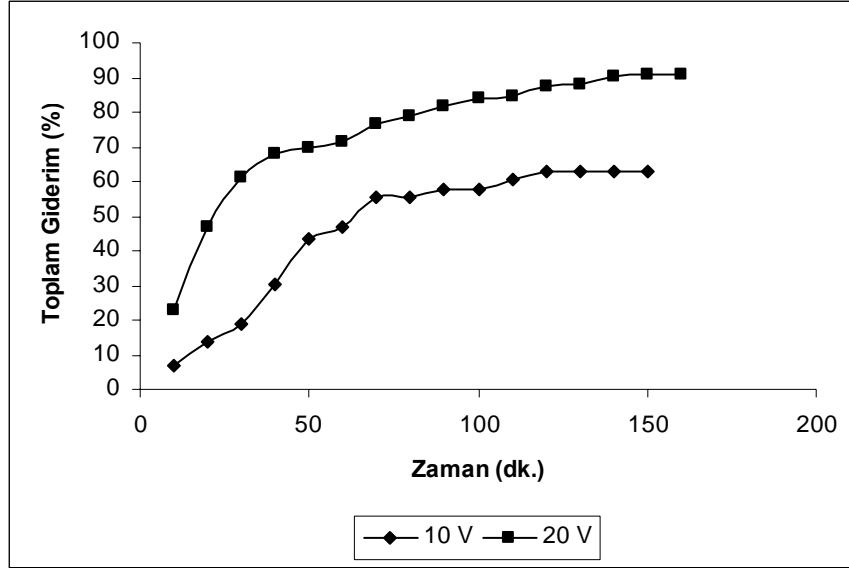
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,05	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
10	0,07	18,00	31,58	23,11	1153,98	0,40
20	0,06	36,00	58,94	46,85	1167,41	0,80
30	0,09	50,00	73,68	61,30	914,41	1,35
40	0,09	50,00	84,20	67,76	698,90	1,92
50	0,10	55,00	84,20	69,69	546,06	2,56
60	0,10	60,00	84,20	71,62	452,85	3,20
70	0,12	65,00	89,46	76,78	392,38	3,97
80	0,10	66,00	92,62	79,11	346,02	4,62
90	0,10	70,00	94,73	81,95	315,11	5,28
100	0,11	72,00	96,83	84,01	284,45	6,00
110	0,11	74,00	96,83	84,78	257,08	6,72
120	0,11	74,00	98,00	87,37	237,86	7,45
130	0,11	76,00	98,00	88,14	219,37	8,17
140	0,11	78,00	98,20	90,20	206,29	8,90
150	0,11	80,00	99,00	90,98	192,93	9,63
160	0,11	80,00	99,00	90,98	179,36	10,35

Çizelge 7.12. 10 Volt gerilim için deney sonuçları (Besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (EDI, Tip II)

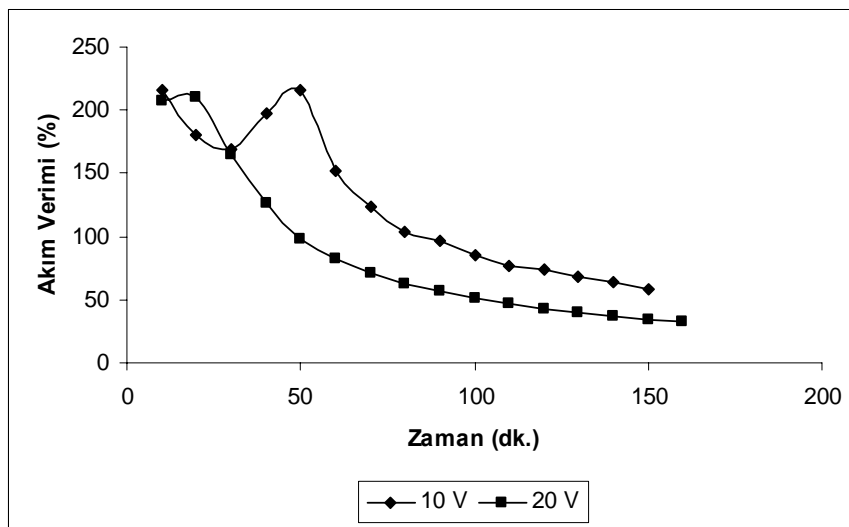
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,10	0,00	21,43	13,30	520,65	0,22
20	0,16	0,00	38,78	24,07	316,75	0,64
30	0,16	10,00	38,78	27,86	229,10	1,13
40	0,16	15,00	38,78	29,76	174,93	1,63
50	0,15	25,00	48,98	39,89	185,63	2,11
60	0,13	35,00	48,98	43,68	175,19	2,54
70	0,12	35,00	54,08	46,85	160,34	2,95
80	0,11	35,00	54,08	46,85	142,34	3,32
90	0,10	50,00	59,19	55,70	158,37	3,66
100	0,09	58,00	61,23	60,00	159,52	3,97
110	0,08	58,00	63,27	61,27	151,63	4,25
120	0,08	60,00	69,39	65,83	151,88	4,52
130	0,07	64,00	71,43	68,61	150,87	4,77
140	0,07	67,00	75,51	72,28	151,07	5,01
150	0,07	70,00	79,59	75,95	151,29	5,25
160	0,06	70,00	79,59	75,95	145,50	5,46
170	0,06	75,00	79,59	77,85	144,90	5,67
180	0,06	75,00	84,69	81,02	144,36	5,87
190	0,06	75,00	84,69	81,02	139,46	6,08
200	0,06	76,00	85,71	82,03	136,61	6,29

Çizelge 7.13. 20 Volt gerilim için deney sonuçları (Besleme derişimi= 0,01 M; pH=6,8; besleme akış hızı 2,6 mL/s) (EDI, Tip II)

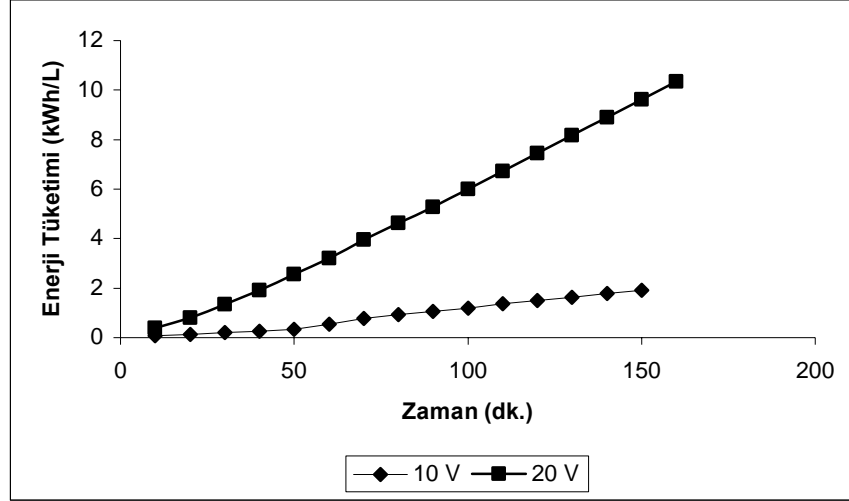
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (A)	Mg Giderimi %	Ca Giderimi %	Toplam Giderim %	Akım Verimi %	Enerji Tüketimi * (kWh/L)
0	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,14	6,00	39,00	26,64	690,48	0,70
20	0,18	12,00	48,00	34,52	371,75	1,73
30	0,18	20,00	50,00	38,76	263,73	2,85
40	0,18	25,00	50,00	40,64	201,31	4,00
50	0,18	32,00	54,00	45,76	178,70	5,17
60	0,17	40,00	60,00	52,51	170,79	6,29
70	0,17	50,00	65,00	59,38	166,63	7,41
80	0,17	55,00	70,00	64,38	157,24	8,53
90	0,16	60,00	70,00	66,25	145,35	9,60
100	0,16	65,00	70,00	68,13	135,84	10,67
110	0,16	68,00	64,00	65,50	120,74	11,73
120	0,14	75,00	74,00	74,37	126,15	12,68
130	0,13	76,00	75,00	75,37	119,54	13,56
140	0,12	76,00	76,00	76,00	113,50	14,37
150	0,12	77,00	77,00	77,00	108,83	15,19
160	0,12	78,00	80,00	79,25	105,99	16,00
170	0,12	79,00	82,00	80,88	102,79	16,81
180	0,11	80,00	82,00	81,25	99,03	17,56
190	0,11	81,00	84,00	82,88	96,76	18,30
200	0,11	81,00	84,00	82,88	92,98	19,05



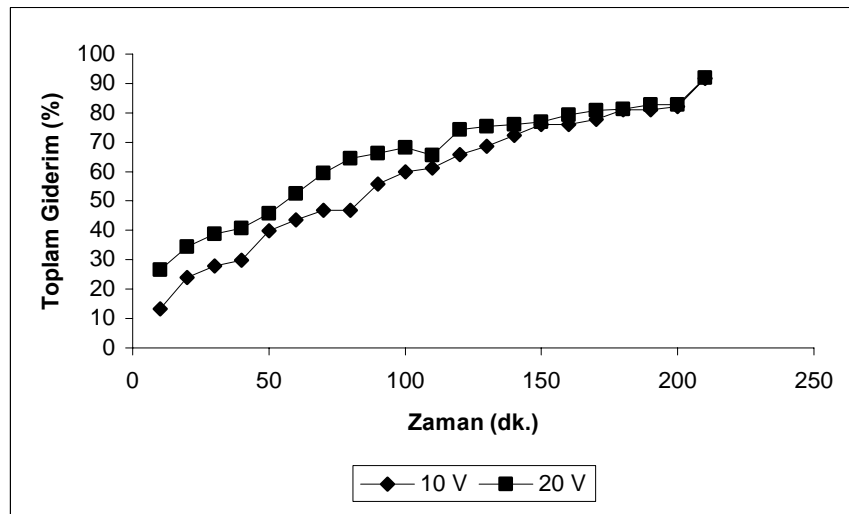
Şekil 7.13. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, Tip I).



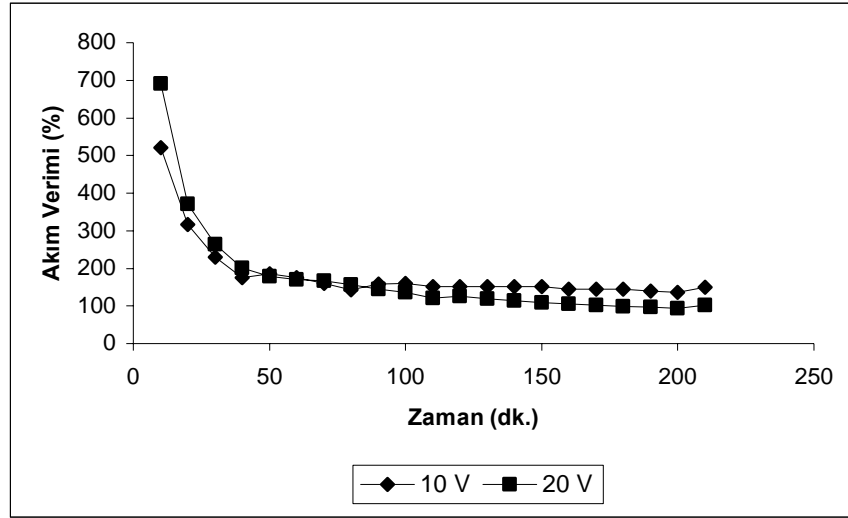
Şekil 7.14. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, Tip I).



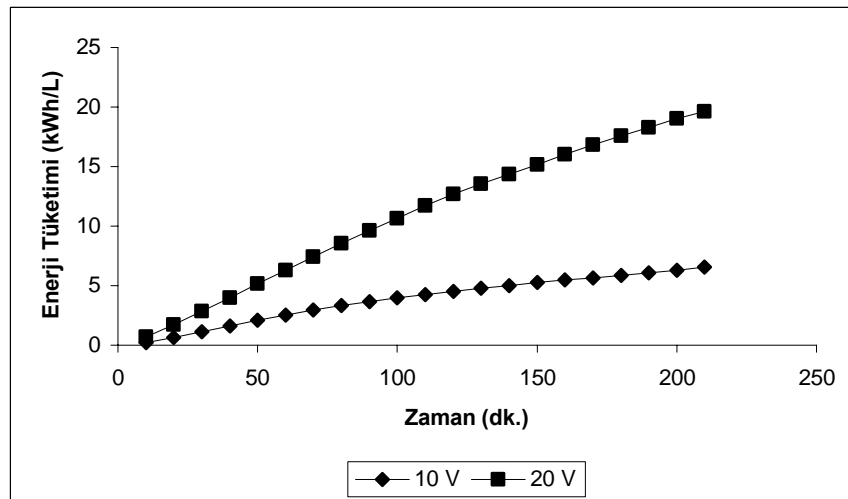
Şekil 7.15. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, Tip I).



Şekil 7.16. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı toplam sertlik giderim yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, Tip II).



Şekil 7.17. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, Tip II).



Şekil 7.18. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (Besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) (EDI, Tip II).

BÖLÜM 8

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, model çözeltilerden sertlik veren iyonların giderimi için, elektrik akımının yürütücü güç olduğu membran süreçlerinden elektrodializ ve elektrodeiyonizasyon yöntemlerinin kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirmeleri yapılmıştır.

8.1. Elektrodializ ile Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

8.1.1. Uygulanan gerilimin etkisi:

Gerilimin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlara göre gerilimin artışı ile giderim süresinin azaldığı görülmüştür. Çizelge 7.1.-3.'ten görüldüğü gibi 10 V gerilim uygulandığında 210. dk.'da giderim % 61,75 iken, 20 V gerilim uygulandığında 200. dk.'da giderim % 89,29'a ulaşmıştır. 20 V'un üzerindeki gerilim artışı % giderim üzerinde belirgin bir artış göstermemiştir. Bu durum Şekil 7.1.'de de görülmektedir. Gerilimin 20 V'tan 30 V'a artışı ile 200 dk.'da giderim % 92'dir.

Farklı gerilimlerin uygulandığı deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar akım verimi ve enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde, Şekil 7.2. ve 7.3.'ten görüleceği üzere gerilimin artışı ile akım veriminin azaldığı, enerji tüketim değerlerinin arttığı görülmektedir. Ohm yasasına göre ($V = I \times R$) gerilimin artışı ile devreden geçen akım miktarı artmakta, artan akım miktarı devreden geçen yükün (Q) artışına bağlı olarak akım verimini azaltmaktadır. Enerji tüketim değerlerinin hesaplandığı denklem 6.7'ye göre gerilim ve akım yoğunluğu değerlerinin artışı ile enerji tüketim değerlerinin artması beklenen bir sonuçtur. ED ile yapılan çalışmalar enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde, 10 V gerilim uygulandığında 210 dk.'da % 61,75'lik giderim 3,69 kWh/L'lik enerji tüketimiyle, 20 V gerilim uygulandığında ise yaklaşık aynı sürede % 89,29'luk giderim 19,68 kWh/L'lik enerji tüketimiyle sağlanmıştır.

8.1.2. Akış Hızının Etkisi:

ED yöntemiyle yapılan deneylerde giderim miktarı çözelti akış hızının artışıyla artmaktadır. Örneğin Çizelge 7.4. ve 7.5.'te görüleceği gibi 150 dk.'da 2,6 mL/s akış hızında çalışıldığında giderim % 47 iken, 5,2 mL/s akış hızında çalışıldığında giderim % 74,85'e ulaşmıştır. Bu sonuç, ED hücresinden o süre içerisinde daha çok iyonların geçmesiyle açıklanabilir. 2,6 mL/s akış hızında çalışıldığında 150. dk.'dan sonra % giderim miktarında artma gözlenirken 5,2 mL/s akış hızında çalışıldığında ise azalma gözlenmiştir. Bu durum akış hızının artmasıyla daha fazla iyonların geçişine bağlı olarak katyon değişim membranı üzerinde bir polarizasyon olayı ile açıklanabilir. Buna göre sınır tabakası üzerindeki iyonların varlığı yığın içerisindeki iyonlardan daha fazla olacağından derişim farkına bağlı olarak giderim miktarında artma yerine azalma gerçekleşmiştir.

Her iki akış için de akım verimi değerleri % 100'ün üzerinde olup, enerji tüketim değerlerinde de hemen hemen yakın sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 7.4.-6.). Sabit gerilimde farklı akış hızlarıyla çalışıldığında, akış hızının giderim performansı üzerindeki etkisi çok açık değildir. Bu sonuç literatürdeki bir çalışmayla desteklenmektedir (Kabay et al., 2002). Ancak polarizasyon olayı ve membran kirliliği açısından uygun akış hızında çalışmak gerekeceğinden 2,6 mL/s akış hızının bu sistem için uygun olacağı söylenebilir.

8.1.3. Besleme çözeltisi derişiminin etkisi:

ED işleminde, yüklü moleküllerin kütle aktarımı bir elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvveti sonucu oluşmaktadır. Migrasyona bağlı olarak derişim farkının oluşturulması ile difüzyon gerçekleşmektedir. Membran yüzeyine yakın sınır tabakasında derişim farkı nedeniyle difüzyon akış oluşur. Bir iyon değişim membranı içinden türlerin aktarımı kantitatif olarak, bir katyon için elektrolit içinde konvektif difüzyon ve elektrolit içerisindeki göçün toplamı olan membran içerisindeki 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 akımın 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 yapılan çalışmalarda, derişim değerinin yarıya indirilmesiyle giderim hemen hemen iki katına yakın bir sürede gerçekleşmiştir. Örneğin besleme çözeltisinin derişimi 0,01 M olduğunda yaklaşık % 65'lik giderim 225. dk.'da gerçekleşirken, derişim miktarı 0,005 M olduğunda aynı değerdeki giderime 420. dk.'da ulaşılmıştır (Şekil 7.7.). Bu durum derişim artışına bağlı olarak kütle aktarım hızının artması ile açıklanabilir. Şekil 7.8. ve 7.9.'da görüldüğü gibi farklı derişim değerleri için akım verimi değerleri paralellik gösterirken, yüksek derişim değerlerinde elde edilen enerji tüketim değerleri düşük değerler olduğundan 0,01 M besleme çözeltisi derişimi uygun derişim olarak seçilebilir. Literatürde açıklandığı gibi ED işlemlerinde uygun olan derişimin 6 g/L'den düşük olması dikkate alındığında bu çalışmada yaklaşık 3,1 g/L derişim değerlerinin kullanılması konuyu desteklemektedir (Dejean et al., 1998).

8.1.4. pH değerinin etkisi :

Giderim üzerinde pH'ın etkisini incelemek amacıyla 0,01 M derişimdeki çözeltinin kendi pH değeri olan 6,8'in dışında, pH'ın 3 olduğu koşullarda çalışılmıştır.

Çizelge 7.8. ve 7.9.'da görüleceği üzere besleme çözeltisinin kendi pH değerinde çalışıldığında 255. dk.'da giderim % 68,76 iken, pH=3 değerinde çalışıldığında 260.dk.'da giderim % 23,75'te kalmıştır (Şekil 7.10.). Bu durum ortamın asitliğinin artmasına bağlı olarak, yüksek derişimdeki H⁺ iyonlarının Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarına göre mobilitesinin yüksek olması ve bu iyonlarla rakip hale gelmesiyle açıklanabilir (Brett and Brett, 1993).

Sonuçlar akım verimi ve enerji tüketim değerleri açısından incelendiğinde, derişimin etkisinin incelendiği sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmektedir. (Şekil 7.11. ve 7.12.). Sonuç olarak besleme çözeltisinin kendi pH değerinde çalışmanın, işlem süresi ve ekonomikliğı açısından daha avantajlı olduğu söylenebilir.

8.2. Elektrodeiyonizasyon ile Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

8.2.1. Tip I (Kasyon değışim membranı- kasyon değışim reçinesi- kasyon değışim membranı) iyon değışim reçineli elektrodializ hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar

Tip I ED hücresi kullanılarak optimum koşullarda (besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) 10 V gerilimin uygulanmasıyla yapılan ön deneylerde ilk 60 dk. sonunda, 20 V gerilimin uygulanmasıyla yapılan ön deneylerde 40 dk. sonunda ultrasaf su elde edilmiştir. Aynı koşullarda 10 V ve 20 V gerilimin uygulanmasıyla tekrar edilen deneylerden elde edilen sonuçlar ise sırasıyla Çizelge 7.10. ve 7.11.'de verilmektedir. Bu deneylerde ön deneylere göre giderim sürelerinin artması iyon değıştiricilerin her giderim sonunda iyon tutma kapasitelerinin azaldığını göstermektedir (Şekil 7.13.). Çizelgelerden görüleceğı gibi 10 V gerilimde 150. dk.'da giderim % 62,60 iken, 20 V gerilim uygulandığında aynı sürede giderim % 90,98'e ulaşmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. Gerilime bağılı olarak artan akım yoğunluğu molar akıyı da arttırmaktadır. Bu artış enerji tüketim değerlerinde de gözlenmektedir (Şekil 7.15.). Akım veriminde ise çok yüksek değerlere ulaşılmıştır (Şekil 7.14.). Akım veriminin % 100'ün çok üzerinde seyretmesi ise, ortamdaki Ca^{2+} ve Mg^{+2} iyonlarının dışında Cl^- iyonlarının ve anotta suyun dissosiyasyonu ile oluşan H^+ iyonlarının da akım taşınmasında etkili olduğu şeklinde düşünülebilir. Akım verimi değerlerinin zamanla azalması ise, giderime bağılı olarak ortamda akım taşıyan iyonların azalmasıyla açıklanabilir.

Gerilimin etkisinin incelendiğı çalışmalardan elde edilen sonuçlar, aynı gerilim değerlerinde ED çalışmalarındaki sonuçlarla karşılaştırıldığında (Çizelge 7.1. ve 7.2.),

EDI çalışmalarında ilk 1 saate kadar giderimin hızlı seyrettiği, bunun yanında hesaplanan enerji tüketim değerlerinin de çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum membranların arasındaki iyon değişim reçinelerinin deneyin başlangıcında çok aktif olmasından kaynaklanabilir. Ancak bu aktiflik zaman içerisinde ve reçinenin doygunluk kapasitesine bağlı olarak % giderim yaklaşık 130 dk.'dan sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu da reçinenin doygunluk sınırına yaklaşması ile açıklanabilir.

8.2.2. Tip II (Katyon değişim membranı- katyon ve anyon değişim reçinesi-anyon değişim membranı) iyon değişim reçineli elektrodializ hücresi kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar

Tip II ED hücresi kullanılarak optimum koşullarda (besleme derişimi= 0,01 M; pH= 6,8; besleme akış hızı= 2,6 mL/s) 10 V ve 20 V gerilim değerlerinin uygulanmasıyla yapılan ön deneylerde, yaklaşık 60. dk.'nın sonunda ultrasaf su elde edilmiştir. Aynı koşullarda, 10 V ve 20 V gerilim değerlerinin uygulanması ile yinelenen deneylerden elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 7.12. ve 7.13.'te verilmektedir. Bu deneylerde, Tip I ED hücresi kullanılarak yapılan çalışmalarda olduğu gibi, ön deneylere göre giderim sürelerinin artması iyon değiştiricilerin her giderim sonunda iyon tutma kapasitelerinin azaldığını göstermektedir (Şekil 7.16.). Tip II'de 10 V gerilim uygulandığında 200. dk.'da giderim % 82,03 iken, 20 V gerilim uygulandığında aynı sürede giderim % 82,88 olarak bulunmuştur. Toplam giderim üzerinde II. Tip ED hücresinin kullanılmasıyla yapılan çalışmalarda gerilimin belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilir. Ancak enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde, gerilimin artışıyla akım artışına bağlı olarak deneylerin sonuna doğru enerji tüketim değerleri 20 V gerilimde yaklaşık 3 katına ulaşmıştır (Şekil 7.18.). Akım verimi değerleri ise her iki gerilim değeri için de, Bölüm 8.2.1.'de açıklandığı gibi benzer şekilde % 100'ün üzerinde seyretmiş olup, zamanla azalma göstermiştir (Şekil 7.17.).

10 V gerilim değeri için Tip I ve Tip II ED hücreleri kullanılarak yapılan çalışmaların sonuçları karşılaştırıldığında (Çizelge 7.10. ve 7.12.), Tip I ED hücresi sonuçlarına göre toplam giderim 150. dk.'da % 62,60 iken, Tip II ED hücresi kullanıldığında toplam giderim yaklaşık %76'lara ulaşmıştır. Bu sonuç Tip I ED

hücresinde, anot bölmesindeki H^+ iyonlarının elektrik akımının itici gücüyle katyon değişim membranından geçerek katyon değişim reçinesini yenilemesiyle açıklanabilir.

Sonuçlar

- EDI (Tip I) çalışmaları ile elde edilen sonuçlar ED yöntemi ile elde edilenlere göre aynı süre içerisinde daha yüksek giderim ve daha düşük enerji tüketim değerleri ile elde edilmiştir.
- EDI (Tip II) çalışmaları ile elde edilen sonuçlar ED yöntemi ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında, ED yönteminde gerilimin artışı ile enerji tüketim değerleri ile birlikte giderim miktarlarında bir artış söz konusuysen, Tip II'de gerilimin artışı ile enerji tüketim değerleri artmasına rağmen giderim miktarlarında bir artış gözlenmemiştir.
- Tip I şeklinde tasarlanan ED hücresi ile en yüksek giderime (~% 90), 150. dk.'da 9 kWh/L'lik enerji tüketim değeri ile 20 V gerilim uygulanmasıyla, Tip II şeklinde tasarlanmış ED hücresinde ise en yüksek giderime (~% 82), 200. dk.'da 6,29 kWh/L'lik enerji tüketim değeri ile 10 V gerilim uygulanmasıyla ulaşılmıştır.

BÖLÜM 9**EK AÇIKLAMALAR****ÖRNEK HESAPLAMALAR****Madde Miktarı**

Çizelge 7.1.'den alınan 0,01 M derişimindeki $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $CaCl_2$ çözeltisi için 500 mL de, 10 V gerilim uygulandığında 255 dakikalık işlem sonucunda % giderim aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$X = s.C.m \quad (9.1)$$

Kalsiyum için ;

$$X = 87,5 * 0,020 * 0,040$$

$$X = 0,070 \text{ g}$$

Magnezyum için:

$$X = 100 * 0,02 * 0,024$$

$$X = 0,048 \text{ g}$$

Yüzde Giderim

Çizelge 7.1.'den alınan 0,01 M derişimindeki $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $CaCl_2$ çözeltisi için 500 mL'de, 10 V gerilim uygulandığında 255 dakikalık işlem sonucunda % giderim (6.5) eşitliği kullanılarak aşığıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\%Giderim = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100$$

$$\%Giderim = \frac{0,314 - 0,098}{0,314} * 100$$

$$\% Giderim = 68,76 \quad (9.2)$$

Akım Verimi

Çizelge 7.1.'den alınan 0,01 M derişimindeki $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $CaCl_2$ çözeltisi için 500 mL'de, 10 V gerilim uygulandığında 255 dakikalık işlem sonucunda akım verimi (6.6) eşitliği kullanılarak aşığıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{2F(n_1 - n_2)}{Q_2 - Q_1}$$

$$\eta = \frac{2.96500 \text{ As} / \text{mol} (0,00979 - 0,00325) \text{ mol}}{937,143 \text{ A.s}}$$

$$\eta = \% 134,74 \quad (9.3)$$

Enerji Tüketimi

Çizelge 7.1.'den alınan 0,01 M derişimindeki $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $CaCl_2$ çöztisi için 500 mL'de, 10 V gerilim uygulandığında 255 dakikalık işlem sonucunda enerji tüketimi (6.7) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$EnerjiTüketimi = \frac{EIS_t}{V_{\text{çöz}}}$$

$$EnerjiTüketimi = \frac{10V \cdot 7,09 \cdot 10^{-4} A / cm^2 \cdot 76cm^2 \cdot 255dk \cdot (1h / 60dk)}{0,50L} \cdot \frac{1kw}{10^3 w}$$

$$Enerji Tüketimi = 4,58 Wh/L \quad (9.4)$$

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Audinos, R., 1997, Ion-exchange membrane processes for clean industrial chemistry, Chem. Eng. Technol, V 20,247-258.
- Baker, R. W.,2001, Membrane Technology and Application,Membrane Technology and research, California, 3-6
- Biçer, A., Yalçın, H., 2007, Inorganik Kimyasal Teknoloji, bölüm 3
- Brett, C. M. A., Brett, A.M.O., 1993, Electrochemisty Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, Oxford, 427 p.
- Cardew, P. T., Le, M. S., 1998, Membrane Processes a Technology Guide, North West Water Ltd., 2, 10.
- Dejean, E., Sandeaux, J., Sandeaux, R., and Gavach, C., 1998, Water Demineralization by Electrodeionization with Ion-Exchange Textiles. Comparison with Conventional Electrodialysis, 33(6), pp. 801-818
- Ganzi, G.C., Jha, A.D., DiMascio, F., and Wood, J.H, 1997, Electrodeionization: Theory and Practice of Continuous Electrodeionization, Ultrapure Water, 14, 64.
- Ganzi, G.C., Wood, J.H., Griffin, C.S., 1992, Water Purification and Recycling Using the CDI Process, Environ. Prog. 11 (1).
- Ganzi, G.C., 1993 (November), Purified ion-exchange resins and process, US Patent 5,259,936

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- 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
- Kabay, N., Demircioğlu, M., Ersöz, E., Kurucaovali, I., 2002, Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis, *Desalination*, 149, 343-349
- Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S. And Wesselingh, H., 1995, Modeling electro dialysis using the Maxwell-Stefan description, *Chem. Eng. J.*, 57, 163-176
- Manahan, S.E., 1997, *Environmental Science and Technology*, Lewis Publishers, Boca Raton, Newyork CRC Press, 641 p.
- Matejka, Z., 1971, Continuous Production of High Purity-Water by Electrodeionization, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21, 117.
- Merbel, N.C., Hageman, J.J. and Brinkman, U.A., 1993, Membrane-based sample preparation for chromatography, *J. Chromatography*, 634, 1-29.
- Mulder, M., 1997, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer academic publishers, London, 6, 12,14-16.
- 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.
- Nott, B.R., 1981, Electro dialysis for recovering acid and caustic from ion exchange regeneration wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 170-177.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Park, J., Song, J., Yeon, K., Moon, S., 2007, Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes, *Desalination*, 202, 1-8.
- Perry, R.H., Green, D.W. and Maloney, J.O., 1984, *Perry's Chemical Engineers Handbooks*, Sixth Edition , McGraw Hill.
- Pinto, C.G., Laespodo, E.D., Pavan, J.L.P and Cordero, B.M., 1999, Analytical applications of separation techniques through membrane, *Laboratory Automation and information Management* 34, 115-130
- Parulekar, S.J., 1998, Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis, *J. Memb. Sci.*, 148, 91-103
- Salt, Y., Dinçer, S., 2006, An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma
- Scott, K., 1994, *Membrane Materials, Transport and Electrodialysis* , An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott, K., Overview of the Application of Synthetic Membrane Processes, *Industrial Membrane Separation Technology*, K., Scott and R. Hughes (Eds), Blackia and Acadimic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32
- Shaposhnik, V.A. and Kesore, K., 1997, An early history of electrodialysis with permeselective membranes, *J. Membrane Science*, 136, 35-39
- Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1985, APHA, Inc. 1740 Brodway, Newyork, N.Y. 10019, 770 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Strathmann, H., 1991, Electrodialysis, in membrane separation systems, 396-448
- Strathmann, H., 1994, Electrodialysis membrane process and their practical application, Studies in Environmental Science 59 Environmental Oriented Electrochemistry, C.A.C. Sequeira (ED.), Elsevier Sciece, Amestredam, 495-533
- Strathmann, H., 2001, Membrane separation process : Current relevance and future opportunities, AICHE J., Vol. 47, 1077-1087
- Walsh, F.C., Pletcher, D., 1993, Industrial Electrochemistry, Second Edition, The electrosynththesis Co. Inc., NewYork, 92 p.
- Walsh, F.C., 1993, A First Course In Electrochemical Engineering, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 92 p.
- Walters, W.R., Weisner, D.W and Marek, L.J., 1955, Concentration of radioactive aqueous Wastes: Electromigration Through Ion- Exchange membranes, Ind. Eng. Chem. 47, 61.
- 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
- http 3: home.anadolu.edu.tr/bbozan/su-teknolojisi.doc