



**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ
PROSESİ İLE AMONYUM KLORÜR VE SODYUM
KLORÜR ÇÖZELTİLERİNDEN AMONYAK,
SODYUM HİDROKSİT VE HİDROJEN KLORÜR
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

Muhammed Raşit ÖNER

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2023

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ PROSESİ İLE AMONYUM KlorÜR
VE SODYUM KlorÜR ÇÖZELTİLERİNDEN AMONYAK, SODYUM HİDROKSİT
VE HİDROJEN KlorÜR ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

(Investigation of Ammonia, Sodium Hydroxide and Hydrogen Chloride Production from
Ammonium Chloride and Sodium Chloride Solutions by Electrodialysis Process with Bipolar
Membrane)

DOKTORA TEZİ

Muhammed Raşit ÖNER

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum
Eylül, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Muhammed Raşit ÖNER tarafından hazırlanan “Bipolar Membranlı Elektrodializ Prosesi ile Amonyum Klorür ve Sodyum Klorür Çözeltilerinden Amonyak, Sodyum Hidroksit ve Hidrojen Klorür Üretiminin İncelenmesi” başlıklı çalışması 01/ 09 / 2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Sinan YAPICI <i>İnönü Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Osman Nuri ATA <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN <i>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ergün YILDIZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

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

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 projesi ve TÜBİTAK 2211/C burs programı kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 115Y342

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Osman Nuri ATA danışmanlığında sunulan “Bipolar Membranlı Elektrodializ Prosesi ile Amonyum Klorür ve Sodyum Klorür Çözeltilerinden Amonyak, Sodyum Hidroksit ve Hidrojen Klorür Üretiminin İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	5	30
Kuramsal Temeller	10	30
Materyal ve Yöntem	16	35
Bulgular ve Tartışma	10	20
Tartışma	4	20
Tezin Geneli	11	25

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

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Muhammed Raşit ÖNER	Prof. Dr.Osman Nuri ATA
5.9.2023	5.9.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

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

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

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

TEŞEKKÜR

Doktora eğitim sürecimin her aşamasında tecrübeleri ve bilgi birikimini benimle paylaşan, desteğini esirgemeyen ve birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimin her aşamasında desteklerini hissettiğim kıymetli dostlarım Sayın Doç.Dr. Hakan KIZILTAŞ, Dr. Arş. Gör. Serdar ARAL ve Arş. Gör. Ahmet Bora YAVUZ'a teşekkür ederim.

Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI, Doç. Dr. Arzu KANCA ve Doç. Dr. Jülide ERKMEN'e, Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü bünyesinde yetişmemde emeği olan tüm öğretim üyesi hocalarıma ve beraber araştırma yapmaktan mutluluk duyduğum ihtisas ve doktora yapan tüm arkadaşlara teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca teknik anlamda verdiği destekten dolayı Sayın Cemil Cahit BİLGİN ve Murat KÜÇÜKUĞURLU'ya teşekkür ederim.

Maddi manevi her türlü desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca varlıklarına şükrettiğim annem Fatma ÖNER, babam Ahmet ÖNER, abim Süleyman ÖNER, ablam Zeynep ÇAKIN ve kardeşim Enes ÖNER'e sonsuz teşekkür ederim.

Ve bu süreçte hayata ve doktora dair her zaman yardımcı olan, sevgisini, anlayışını ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli meslektaşım ve hayat arkadaşım, Dr. Emine TEKE ÖNER'e, çalışmalarım sırasında yaşlarına göre büyük bir anlayış gösteren çocuklarım, Emine Zeynep ÖNER ve Ahmet Raşit ÖNER'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2211/C öncelikli alan burs programı ve 115Y342 nolu 1001 projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Muhammed Raşit ÖNER

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BİPOLAR MEMBRANLI ELEKTRODİYALİZ PROSESİ İLE AMONYUM KlorÜR VE SODYUM KlorÜR ÇÖZELTİLERİNDEN AMONYAK, SODYUM HİDROKSİT VE HİDROJEN KlorÜR ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Muhammed Raşit ÖNER

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Amaç: Solvay prosesini daha çevreci, sürdürülebilir ve sıfır atık prensibine göre çalışan bir proses yapmaktır. Bunun için büyük miktarda atık oluşan distilasyonlu amonyak geri kazanım ünitesine bir alternatif olarak bipolar membranlı elektrodializ prosesini kullanmaktır.

Yöntem: Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada simüle distilasyon besleme çözeltisi ile, bipolar membran elektrodializ (BMED) sistemini etkileyebilecek proses parametreleri incelenmiştir. Proses parametreleri, başlangıç tuz konsantrasyonu, akım/potansiyel değişimi, başlangıç asit/baz konsantrasyonu, asit/baz/tuz tankı akış hızları, sıcaklık, başlangıç elektrolit konsantrasyonu ve yüksek tuz konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Proses performansı olarak tuz tankı desalinasyonu, tuz temelli asit/baz dönüşümü, asit/baz nihai konsantrasyonu, iyon akısı, hücrede tüketilen enerji ve elde edilen ürünleri saflığı belirlenmiştir. İkinci aşamada etkin olan proses parametreleri ile optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışması için Taguchi temelli çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemi kullanılmıştır. Üçüncü aşamada ise belirlenen optimum çalışma koşulları çerçevesinde Mersin soda fabrikasından temin edilen çözeltilerle çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut distilasyon kolonu çalışma parametreleri ile kıyaslanarak BMED'nin üstünlükleri ve zayıflıkları ortaya konmuştur.

Bulgular: BMED prosesi ile amonyum klorür ve sodyum klorür çözeltilerinden amonyak (NH_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen klorür (HCl) üretimi gerçekleştirilmiştir. Proses parametrelerinden akım/potansiyel ve başlangıç tuz konsantrasyonunu en etkin parametreler olarak belirlenmiştir. Tüm sistem parametreleri göz önüne alındığında, besleme çözeltisi %90 ile %98 oranları arasında tuzsuzlaştırılmış, tuzun asit ve baz dönüşüm oranı %60 ile %80 arasında gerçekleşmiş ve enerji tüketiminin 1,54–2,33 kWh/kg aralığında olduğu tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışması neticesinde optimum koşullar altında %93,5 saflıkta 4,04 M HCl ve 3,66 M $\text{NaOH} + \text{NH}_3$ oluşumu gerçekleşmiştir. Besleme çözeltisinin tuzsuzlaştırılma oranı ise %99,8 değerlerine ulaşmıştır. Mersin Soda fabrikasından gelen çözelti için belirlenen optimum çalışma şartları ise 10 kompartmandan oluşan BMED hücresinde, akım şiddeti 6,4 A; başlangıç baz hacmi 1,8 L; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu 0,05 M; elektrolit konsantrasyonu 0,05 M Na_2SO_4 ; sıcaklık 25 °C, tuz, asit ve baz akış hızı 40 L/h; elektrolit akış hızı 100 L/h olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar altında elde edilen performans parametreleri ise 1 L RH çözeltisi işlendiğinde 3,64 mol HCl ve 3,64 mol $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ ürün elde edilmiş, ürün temelli tuz dönüşümünün yaklaşık %93'e ulaşmış, enerji tüketimi 1,88 kwatt.h/kg dönüşen tuz olmuş ve besleme çözeltisinden 430 mL kullanılabilir su elde edildiği tespit edilmiştir.

Sonuç: Geliştirilen prosesin Solvay prosesinin en büyük atık problemini tamamen giderdiği sonucuna varılmıştır. Solvay Prosesinde distilasyon ünitesi ile kıyaslandığında, BMED prosesinin atık oluşturmaması ve amonyakın geri kazanılması ile birlikte HCl , NaOH ve kullanılabilir su üretmesi açısından sürdürülebilir ve yeşil bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bipolar membranlı elektrodializ, asit ve baz üretimi, su geri kazanımı, distilasyon atığı, sürdürülebilir endüstri, sıfır atık, solvay prosesi

Eylül 2023, 133 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

INVESTIGATION OF AMMONIA, SODIUM HYDROXIDE AND HYDROGEN CHLORIDE PRODUCTION FROM AMMONIUM CHLORIDE AND SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS BY ELECTRODIALYSIS PROCESS WITH BIPOLAR MEMBRANE

Muhammed Raşit ÖNER

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Purpose: To make the Solvay process a more environmentally friendly, sustainable and zero waste process. For this, the bipolar membrane electrodialysis process is to be used as an alternative to the distillation column, in which a large amount of waste ammonia is recovered.

Method: This study consists of three stages. The process parameters that may affect the bipolar membrane electrodialysis (BMED) system were investigated in the first stage with the simulated distillation feed solution. Process parameters were determined as initial salt concentration, current/potential variation, initial acid/base concentration, acid/base/salt tank flow rates, temperature, initial electrolyte concentration, and high salt concentration. As for process performance, salt tank desalination, salt-based acid/base conversion, acid/base final concentration, ion flux, energy consumed in the cell, and purity of the obtained products were determined. In the second stage, the optimization study was carried out with effective process parameters. Taguchi-based multi-criteria decision-making (MCDM) method was used for the optimization study. In the third stage, studies were carried out with the solutions obtained from the Mersin soda factory within the framework of the determined optimum working conditions. The obtained results were compared with the existing distillation column operating parameters and the advantages and weaknesses of BMED were revealed.

Findings: The BMED process was utilized to produce ammonia (NH_3), sodium hydroxide (NaOH), and hydrogen chloride (HCl) from ammonium chloride and sodium chloride solutions. The most effective parameters were determined as current/potential and initial salt concentration. Desalination of the feed solution ranged between 90% and 98%, with a salt-to-acid and base conversion rate of 60% to 80%, and an energy consumption of 1,54-2,33 kWh/kg. Under optimized conditions, 4,04 M HCl and 3,66 M $\text{NaOH} + \text{NH}_3$ were obtained with 93,5% purity. The desalination rate reached 99,8%. Optimum working conditions for the Mersin Soda factory solution were: 6,4 A current in a ten compartment BMED cell, initial base volume of 1,8 L, initial concentration of acid and base at 0,05 M, electrolyte concentration of 0,05 M Na_2SO_4 , temperature at 25°C, and salt, acid, and base flow rate at 40 L/h. The electrolyte flow rate was set at 100 L/h. When processing 1 L of the RH solution, 3,64 mol HCl and 3,64 mol $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ products were obtained, achieving approximately 93% product-based salt conversion. The energy consumption was 1,88 kWh/kg of converted salt, and 430 mL of usable water was obtained from the feed solution.

Results: It was concluded that the developed process completely eliminated the biggest waste problem of the Solvay process. Compared to the distillation unit in the Solvay Process, It has been concluded that the BMED process is a sustainable and green process in terms of not generating waste and producing HCl , NaOH and usable water together with the recovery of ammonia.

Keywords: Bipolar membrane electrodialysis, acid, base production, water recovery, distillation waste, sustainable industry, zero waste, Solvay process

September 2023, 133 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ	xiv
GİRİŞ	1
KURAMSAL TEMELLER	6
Elektrodiyaliz ve Elektrodiyaliz Süreçleri	6
Elektrodiyaliz Hücresi	7
Elektrodiyaliz Uygulamaları	9
Elektrodeiyonizasyon	10
Kapasitif deiyonizasyon	11
Elektrodiyaliz metatez ve seçimli elektrodiyaliz	12
Ters elektrodiyaliz	13
Bipolar membran elektrodiyaliz	15
Solvay Prosesi ve Distilasyon Atığı	22
MATERYAL ve YÖNTEM	27
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	27
Yöntem	30
Optimizasyon	32
Analizler	39
Anyon ve katyon analizi	41
Titrasyon yöntemi ile NH_4OH , NaOH ve HCl analizleri	43
BULGULAR ve TARTIŞMA	44
Başlangıç Tuz Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi	44
Akım ve Potansiyel Farkının Proses Parametreleri Üzerine Etkisi	52
Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi	57
Akış Hızının proses parametreleri üzerine etkisi	62
Sıcaklığın Proses Parametreleri Üzerine Etkisi	66
Başlangıç Elektrolit Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi	70
Yüksek Tuz Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi	75
Taguchi Yöntemi ile Parametrelerin Optimum Seviyelerinin Belirlenmesi	78

Oluşan asit ve baz miktarı üzerine parametrelerin etkisi	79
Tuzun asit ve baza dönüşümü	82
Membranlardan transfer olan ürün temelli iyon akıları	85
Hücre ve tüm proseste tüketilen enerji.....	87
Asit, baz ve tuzlu çözelti içerisindeki safsızlık miktarı.....	90
Optimum koşulların belirlenmesi.....	94
Moora yöntemi uygulaması.....	97
TOPSIS yöntemi uygulaması.....	99
Gerçek Çözeltiler	103
Filtrasyon sıvısının karakterizasyonu.....	103
Yüksek akım şiddetlerinin proses parametreleri üzerine etkisi.....	104
Hücre sayısını artırmanın proses parametreleri üzerine etkisi	109
SONUÇLAR.....	114
KAYNAKÇA	118
ÖZGEÇMİŞ.....	133

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Distilasyon atığının bileşenleri	25
Tablo 2. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell Gmbh)	29
Tablo 3. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	51
Tablo 4. Farklı akım/potansiyel değerlerinde yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	56
Tablo 5. Farklı başlangıç asit/baz konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	62
Tablo 6. Farklı akış hızlarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri	65
Tablo 7. Farklı çözelti sıcaklıklarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	70
Tablo 8. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	74
Tablo 9. Yüksek tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	76
Tablo 10. Parametreler ve seviyeleri	79
Tablo 11. İki tekrarlı deney planı için ölçülen asit, baz miktarı (mol) ve oluşan asit ve baz için hesaplanan performans istatistiği.....	79
Tablo 12. Oluşan asit ve baz için parametrelerin her seviyesinde ortalama marjinal performans istatistiği ve parametre seviyelerinin etkinliği.....	80
Tablo 13. İki tekrarlı olarak asit ve baz temelli tuz dönüşümü için performans istatistiği.....	83
Tablo 14. Ürün temelli tuz dönüşümü için parametrelerin her seviyesinde ortalama marjinal performans istatistiği ve parametre seviyesinin etkinliği	84
Tablo 15. İki tekrarlı olarak asit ve baz temelli akılar için performans istatistiği	85
Tablo 16. Ürün temelli akı için marjinal ortalama değerler	86
Tablo 17. Tuz dönüşümü için hücre ve tüm proseste tüketilen enerji	88
Tablo 18. Kg tuz dönüşümü için hücre ve tüm proseste tüketilen enerji için ortalama marjinal değerler	88
Tablo 19. Asit, baz ve tuz tankı içerisindeki safsızlıklar	91
Tablo 20. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı	91
Tablo 21. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için ortalama marjinal değerler ...	92
Tablo 22. Amaç fonksiyonları için optimum çalışma koşulları.....	94

Tablo 23. Oluşan asit için varyans analizi	95
Tablo 24. Oluşan baz için varyans analizi	95
Tablo 25. Ürün temelli tuz dönüşümü (asit) için varyans analizi	95
Tablo 26. Ürün temelli tuz dönüşümü (baz) için varyans analizi	96
Tablo 27. Ürün temelli akı (asit) için varyans analizi.....	96
Tablo 28. Ürün temelli akı (baz) için varyans analizi.....	96
Tablo 29. Doğrulama deneyleri	97
Tablo 30. Karar matrisi ve S/N değerleri.....	98
Tablo 31. Ölçüt ağırlıkları ve yönelimleri	98
Tablo 32. MOORA yaklaşımına göre seçeneklerin sıralanması.....	99
Tablo 33. Pozitif-Negatif uzaklık değerleri, görelî yakınlıklar ve öncelik sıralaması.....	100
Tablo 34. TOPSIS yaklaşımında farklı ağırlık değerlerinin deney sıralamasına etkisi.....	101
Tablo 35. Filtrasyon sıvısı filtreleme ve buharlaştırma işlemlerinden sonra kalan sıvının içeriği	104
Tablo 36. Akım değişim deneylerinde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri.....	108
Tablo 37. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Elektrodializ hücresinin şematik gösterimi (Mulder 1996)	8
Şekil 2. Elektrodializ hücresinin iç kesiti 1.Polipropilen uç tabakası, 2.Elektrot, 3.Elektrot odası, 4.Spacer sızdırmazlık PVC, 5.Spacer kumaş, 6.Vidalar, 7.Çelik konstrüksiyon, 8. Giriş anot hücre, 9. Giriş konsantresi hücre, 10. Katyon değişim membran, 11. Anyon değişim membran, 12. Giriş seyreltik hücre, 13. Giriş katot odası (PCCELL GmbH)	9
Şekil 3. Elektrodeiyonizasyon yığınının şematik gösterimi (Pan <i>et al.</i> 2017)	10
Şekil 4. CDI prosesinin şematik gösterimi; (a) adsorpsiyon durumu (b) desorpsiyon durumu (Dursun <i>et al.</i> 2017)	12
Şekil 5. Elektrodializ metatez sisteminin şematik gösterimi (Bazinet and Geoffroy 2020) ..	13
Şekil 6. Ters elektrodializ hücresinin şematik gösterimi (Campione <i>et al.</i> 2018)	14
Şekil 7. Bipolar membran oluşumunun şematik gösterimi (Strathmann <i>et al.</i> 1993)	15
Şekil 8. Sodyum karbonatın pazar değeri ve yıllara göre tahmini artışı (Anonymous 2023) ..	22
Şekil 9. Solvay prosesiyle soda üretimi akım şeması.....	23
Şekil 10 a) PCCell ED 64 004 BMED sistemi b) İskelet yapısı polipropilen ve bağlantı elemanları polietilen olan BMED hücresi c) BMED deneylerinde kullanılan membranlar, spacerlar ve dizilim sırası (I katyon değişim sonlandırıcı membran, II asit spacer, III anyon değişim membran, IV tuz spacer, V katyon değişim membran, VI bipolar membran, VII sonlandırıcı spacer) d) BMED deneylerinde kullanılan anot ve katot	28
Şekil 11. BMED hücresinin şematik gösterimi	31
Şekil 12. Ağırlıklandırma yöntemlerinin sınıflandırılması	36
Şekil 13. Katyon analizi için iyon kromatografi cihazı (Thermo Dionex ICS 1100)	41
Şekil 14. Anyon analizi için iyon kromatografi cihazı (Thermo Dionex ICS 3000)	41
Şekil 15. İyon kromatografi için kalibrasyon eğrileri	42
Şekil 16. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi.44	
Şekil 17. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında çözelti pH'larının zamanla değişimi.....	45
Şekil 18. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında akım ve voltaj değerlerinin zamanla değişimi	46
Şekil 19. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile asit konsantrasyonunun değişimi.....	47
Şekil 20. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile baz konsantrasyonunun değişimi.....	48
Şekil 21. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile % asit dönüşümündeki değişim	48
Şekil 22. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile % baz dönüşümündeki değişim	49

Şekil 23. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile Cl^- iyon akısının zamanla değişimi.....	49
Şekil 24. Farklı akım/potansiyel’de besleme çözeltisi iletkenliğinin zamanla değişimi.....	52
Şekil 25. Farklı akım/potansiyel’de üretilen asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	54
Şekil 26. Farklı akım/potansiyel’de üretilen baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	54
Şekil 27. Farklı akım/potansiyel’de asit dönüşümünün zamanla değişimi	54
Şekil 28. Farklı akım/potansiyel’de baz dönüşümünün zamanla değişimi	55
Şekil 29. Farklı akım/potansiyel’de membrandan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi	56
Şekil 30. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda besleme tuz çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi	58
Şekil 31. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda üretilen asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 32. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda üretilen baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 33. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda ürün bazlı (asit) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	60
Şekil 34. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda ürün bazlı (baz) tuz dönüşümünün zamanla değişimi	60
Şekil 35. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda membrandan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi	61
Şekil 36. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında tuz tankı iletkenliğinin zamanla değişimi	62
Şekil 37. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	63
Şekil 38. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	63
Şekil 39. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında asit dönüşümünün zamanla değişimi	64
Şekil 40. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında baz dönüşümünün zamanla değişimi	64
Şekil 41. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında membrandan transfer olan Cl^- akısının zamanla değişimi	65
Şekil 42. Farklı sıcaklıklarda tuz tankı iletkenliğinin zamanla değişimi	66
Şekil 43. Farklı sıcaklıklarda asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	67
Şekil 44. Farklı sıcaklıklarda baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	67
Şekil 45. Farklı sıcaklıklarda asit dönüşümünün zamanla değişimi	68
Şekil 46. Farklı sıcaklıklarda baz dönüşümünün zamanla değişimi	68

Şekil 47. Farklı sıcaklıklarda membrandan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi	69
Şekil 48. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda tuz tankı iletkenliğinin zamanla değişimi	71
Şekil 49. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	71
Şekil 50. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda baz konsantrasyonunun zamanla değişimi	72
Şekil 51. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda asit dönüşümünün zamanla değişimi	72
Şekil 52. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda baz dönüşümünün zamanla değişimi	73
Şekil 53. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi	73
Şekil 54. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonu ile asit, baz ve tuz kompartmanlarındaki SO_4^{2-} konsantrasyonunun değişimi.....	75
Şekil 55. Farklı başlangıç yüksek tuz konsantrasyonlarında çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi	76
Şekil 56. Farklı başlangıç yüksek tuz konsantrasyonlarının % asit ve baz dönüşümüne etkisi	77
Şekil 57. Asit oluşumu üzerine parametrelerin etkisi.....	82
Şekil 58. Baz oluşumu üzerine parametrelerin etkisi	82
Şekil 59. Tuz dönüşümü (oluşan asit temelli) üzerine parametrelerin etkisi	84
Şekil 60. Ürün temelli (baz) tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi.....	85
Şekil 61. Tuz tankından asit tankına transfer olan Cl^- iyon akısı üzerine parametrelerin etkisi	87
Şekil 62. Tuz tankından baz tankına transfer olan OH^- iyon akısı üzerine parametrelerin etkisi	87
Şekil 63. Kg tuz dönüşümü için tüm proseste tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkisi ..	89
Şekil 64. Kg tuz dönüşümü (asit temelli) için tüm proseste tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkisi	90
Şekil 65. Oluşan asit içerisindeki safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi.....	93
Şekil 66. Oluşan baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi.....	93
Şekil 67. a) Yeni katyon değiştirici membran, b) Eski katyon değiştirici membran	101
Şekil 68. Farklı yüksek akım değerlerinde RH çözeltisinin iletkenliğinin zamanla değişimi	105
Şekil 69. Farklı yüksek akım değerlerinde asit konsantrasyonunun zamanla değişimi	105

Şekil 70. Farklı yüksek akım değerlerinde baz konsantrasyonun zamanla değişimi	106
Şekil 71. Farklı yüksek akım değerlerinde asit dönüşümünün zamanla değişimi.....	106
Şekil 72. Farklı yüksek akım değerlerinde baz dönüşümünün zamanla değişimi.....	107
Şekil 73. Farklı yüksek akım değerlerinde membranlardan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi	107
Şekil 74. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde RH çözeltisinin iletkenliğinin zamanla değişimi	109
Şekil 75. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde asit konsantrasyonun zamanla değişimi	110
Şekil 76. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde baz konsantrasyonun zamanla değişimi	110
Şekil 77. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde asit dönüşümünün zamanla değişimi.....	111
Şekil 78. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde baz dönüşümünün zamanla değişimi.....	111
Şekil 79. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde membranlardan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi	112

KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

AEM	Anyon değişim membran
BM	Bipolar membran
BMED	Bipolar membran elektrodializ
CEM	Katyon değişim membran
ÇKKV	Çok kriterli karar verme tekniği
ED	Elektrodializ
EED	Elektro-elektrodializ
EDI	Elektrodeiyonizasyon
EIS	Elektro-iyon ikamesi
EMT	Elektrometatez
IEM	İyon değiştirici membran
MF	Mikrofiltrasyon
NİS	Negatif ideal çözüm
PİS	Pozitif ideal çözüm
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
RH	Kolon içerisinde buharla temas ettirilmiş filtrasyon sıvısı
RO	Ters osmoz
UF	Ultrafiltrasyon

Simgeler

C	Konsantrasyon
E	Enerji
F	Faraday sabiti
I	Akım
J	Akı
Q	Hacimsel debi
R	Direnç
RR	Risk oranı (Risk Rate)
t	Zaman
u	Elektrokimyasal mobilite
V	Gerilim
W	Ağırlık

GİRİŞ

Salgınlar ve kıtlıklar nedeniyle dünya nüfusunda 16. yüzyıla kadar önemli ölçüde bir artış gerçekleşmemiştir. Bu tarihten sonra, tıp, endüstri ve tarım alanlarında meydana gelen gelişmeler nedeniyle dünya nüfusu artmaya başlamıştır. Artan nüfus ve kentsel ihtiyaçları karşılamak için tarımda ve endüstride "daha fazla üretim" zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Daha fazla üretim, daha fazla atık üretmeye neden olmuş ve bu da hava, su, toprak, gürültü ve görüntü kirliliği gibi çok yönlü çevresel kirlenmelere yol açmıştır. Özellikle 1970'li yıllarla başlayan dönemde, teknolojiye bağlı olarak tüketim ve üretimdeki muazzam artış, çevresel dengeyi ciddi şekilde bozmuştur (Halkman *et al.* 2000).

Tarihsel olarak, sanayi sektörünün büyümesi, ülkelerin ekonomik kalkınması için büyük önem taşımış, milli gelirleri ve yaşam standartlarını yükseltmiştir. Gelişmiş ülkelere bakıldığında sanayilerinin büyüklüğü ile gelişmişlik seviyeleri arasında bir orantı vardır. Bununla birlikte, endüstrileşmenin genellikle ülkelerin doğal kaynaklarının tükenmesine ve çevresel kirliliklere neden olduğu belirlenmiştir (Deng *et al.* 2023). Endüstrinin var olan negatif etkilerini ortadan kaldırmak için ise sürdürülebilir ve yeşil endüstrilere gereksinim vardır. Sürdürülebilir endüstrilerin amacı, gelecek nesiller için çevreyi yok etmeden toplumun ihtiyaçlarını karşılamaktır. Sürdürülebilir kalkınma, daha sorumlu tüketim ve üretim modellerini gerektirir. Bunun için de gelişen teknoloji kullanılarak endüstriyel alt yapının sürekli olarak güncellenmesi gerekmektedir.

Sürdürülebilir endüstri için yapılan çalışmalar, çevresel etkileri azaltmayı, doğal kaynakları verimli bir şekilde kullanmayı, sosyal ve ekonomik eşitliği teşvik etmeyi ve gelecek nesillere sağlıklı bir çevre bırakmayı amaçlar. Bu çalışmalar temelde dört ana başlık altında incelenebilir. Bu başlıklar, yenilenebilir enerji kullanımı, enerji ve kaynak verimliliği, atık yönetimi ve dönüşüm, yeşil teknolojiler ve yenilikçi süreçlerdir. Endüstrilerin enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan en temel yakıt türü fosil yakıtlardır. Organik yapısı itibarı ile bu yakıtlar büyük miktarda karbon salınımına ve çevresel kirliliğe neden olur. Güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları, uzun vadeli enerji sağlama potansiyelinin yanı sıra çevre dostu sistemlerdir (Olabi 2017; Sayed *et al.* 2023). Enerji ve kaynakların verimli bir şekilde kullanımı da sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır (Alola and Adebayo 2023; Sun *et al.* 2023).

Enerji verimli süreçler, atık üretimini azaltmakta ve enerji maliyetlerini düşürerek işletme karını artırmaktadır. Aynı şekilde, hammadde kullanımının optimize edilmesi ve atıkların geri dönüşümü, doğal kaynakların daha verimli ve sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasını sağlar. Atık azaltma, geri dönüşüm ve geri kazanım uygulamaları, atıkların çevreye olan etkisini en aza indirerek doğal kaynakların korunmasına yardımcı olur ve genellikle çok büyük alanlar kaplayan depolama alanlarına olan ihtiyacı azaltmasını sağlar (Peng *et al.* 2023; Singh 2023). Aynı zamanda geliştirilecek olan yeşil teknolojiler ve yenilikçi süreçler de sürdürülebilir endüstri için temel gereksinimlerden ve endüstrinin çevreye olan etkisini en aza indirecek basamaktır (Abdur Rahman *et al.* 2023; Fang 2023). Geliştirilen yeşil teknolojiler, çevre dostu üretim süreçlerini ve karbon ayak izi sıfır olan yeşil ürünleri desteklemektedir. Bu teknolojiler, atık azaltma, su tasarrufu, enerji verimliliği ve çevresel etkilerin izlenmesi gibi alanlarda endüstrilere önemli avantajlar sunar.

Elektro-membran prosesler, iyonik sıvıların elektriksel alan altında seçici geçirgen membranlar vasıtasıyla ayrılmasını sağlayan elektro-kimyasal süreçlerdir. Bu süreçler, sürdürülebilir endüstri ve yeşil kimya için son zamanlarda katkısı yadsınmayacak derecede fazla olan ileri teknolojik çözümlerdir ve yeni kimyasalların sentezinde, ayırma işlemlerinde ve su arıtımında daha çevre dostu ve enerji verimliliği yüksek bir dizi yöntem içermektedir. Endüstriyel faaliyetlerin çevresel etkilerini azaltmada önemli bir rol oynayan bu prosesler, özellikle atık su arıtımında ve geri dönüşümünde kullanıldığında büyük faydalar sağlamaktadır (Koter and Warszawski 2000; Kabay *et al.* 2016).

Geleneksel yöntemlerle arıtılması zor olan endüstriyel atık suları, elektro-membran prosesleriyle daha etkin bir şekilde arıtılmaktadır (Mohammadi *et al.* 2021; Wang *et al.* 2021; Muduli *et al.* 2022). Bu sayede sınırlı olan su kaynaklarına olumsuz etki azaltılarak su kıtlığı sorunlarına katkıda bulunmaktadır. Aynı zamanda, kimyasal üretim ve ayırma işlemlerinde kullanılan enerji tüketimini ve geleneksel ayırma işlemlerinde oluşan ikincil kimyasal kirliliklerin oluşumunu engelleyerek kimyasal atıkların azaltılmasına yardımcı olmakla yeşil kimyanın hedefleri için vazgeçilmez proseslerdir. Bu prosesler, geleneksel kimyasal üretim yöntemlerine göre daha az çevresel etkiye sahiptir ve daha az zararlı yan ürünler oluşturur. Ayrıca, çeşitli kimyasal maddelerin daha verimli bir şekilde üretilmesine ve kullanılmasına olanak tanır, böylece bu proseslerle daha sürdürülebilir ve çevre dostu kimyasal ürünler elde edilebilir. Bu teknolojilerin daha fazla yaygınlaştırılması, endüstriyel faaliyetlerin çevresel etkilerini azaltmada ve daha sürdürülebilir endüstriyel üretim süreçleri benimsemekte gelecekte daha önemli bir rol oynayacaktır.

Elektro-membran prosesler temel itibari ile elektrodializ (ED), elektrometatez (EMT), elektro-iyon ikamesi (EIS), elektro-elektrodializ (EED), bipolar membranlı elektrodializ (BMED) ve elektrodeiyonizasyon (EDI) proseslerinden oluşan ve gelecek vadeden teknolojilerdir (Handojo *et al.* 2019). Bu prosesler arasında ED, elektroforez kaplama banyolarının saflaştırılması, yakıt hücreleri, atıklardan faydalı ürünlerin ve suyun geri kazanımı, proteinlerin saflaştırılması, gıda endüstrisinde asit ayırımı ve tuzsuzlaştırma, deniz suyundan tuz eldesi, organik ve mineral asit üretimi ve geri kazanımı, fotografik kimyasalların rejenerasyonu ve tuzlu su atıklarından bipolar membranlar (BM) ile asit ve bazların üretimi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Scott 1996). İyon değiştirici membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyonların elektriksel potansiyel fark altında uzaklaştırılmasını sağlayan ED prosesleri, katyon değiştirici membran (CEM) ve anyon değiştirici membranların (AEM), anot ve katot arasına sıralı olarak yerleştirilen bir hücre ile ayırma ve saflaştırma işlemlerini gerçekleştirmektedir.

ED prosesleri yüklü bileşenler için yüksek seçiciliğe sahip olması, geri kazanım oranının yüksek olması, besleme suyu bileşenlerinde herhangi bir değişikliğe sebebiyet vermemesi, besleme çözeltisi için ön işlem veya fazladan kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmaması, proseslere kolay entegre edilebilmesi, düşük enerji kullanımı ve düşük yatırım maliyeti ile diğer ayırma proseslerine üstünlük sağlamıştır (Scott 1994). Anodik ve katodik reaksiyonlar ile suyun parçalanmasını sağlayarak asit ve baz üretimine de imkan verir. Klor-alkali tesisleri bunun en iyi örneği olup kostik üretiminin gerçekleştirildiği en temel prosestir. Ayrıca iyon değiştirici membranların (IEM) özel bir türü olan anyon ve katyon değiştirici membranların arasına katalitik bir tabaka atılıp birleştirilmesi ile oluşturulan bipolar membranların (BM) geliştirilmesi asit ve baz üretimine yeni bir perspektif getirmiştir. Suyun parçalanarak uygun anyon ve katyonlar ile birleşip asit ve baz oluşturması için elektroliz işleminde tüketilen enerji miktarı 198 kJ/mol iken bu değer bipolar membran elektrodializ (BMED) sisteminde 79,9 kJ/mol olmaktadır (Frilette 1956).

BM'nin kullanımı, klasik elektro-membran sistemlerle karşılaştırıldığında, sağladığı enerji verimliliği nedeniyle her geçen gün daha da yaygınlaşmaktadır. BM içeren ED proseslerindeki en temel avantaj, suyun ayrışması sırasında O_2 ve H_2 gazları oluşturmada hidroksil (OH^-) ve hidronyum iyonlarının (H_3O^+) BM'ler vasıtası ile üretilmesidir (Noble and Stern 1995; Amokrane *et al.* 1997; Koter and Warszawski 2000; Lin Teng Shee *et al.* 2007). BMED prosesler, ekonomik, çevre dostu, sürdürülebilir ve yeşil bir teknoloji olmasından dolayı birçok kullanım alanına sahiptir. Kullanıldığı

alanlardan bazıları şu şekildedir. Tuzdan asit ve baz üretimi (Alvarez *et al.* 1997; Wang *et al.* 2010; Öner *et al.* 2022), organik asit üretimi (Gilery *et al.* 2002; Wang *et al.* 2010; Handojo *et al.* 2019), asit ve baz geri kazanımı (Yu *et al.* 2000; Molnár *et al.* 2010; Ibáñez *et al.* 2013; Kim *et al.* 2013; Sun *et al.* 2017; Kanca *et al.* 2022), gıdaların desalinasyonu (Shi *et al.* 2010; Al-Amshawee *et al.* 2020), besinlerin ve organiklerin desalinasyonu (Zhang *et al.* 2009; Mohammadi *et al.* 2021), su ve atık su arıtımı (Lameloise *et al.* 2009; Sadrzadeh and Mohammadi 2009; Al-Amshawee *et al.* 2020; Muduli *et al.* 2022), metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı (Ter Heijne *et al.* 2006; Kulkarni *et al.* 2023; Liu *et al.* 2023; Liu *et al.* 2023) ve peynir altı suyunun nötralizasyonu (Bleha *et al.* 1992; Merkel *et al.* 2018) gibi bir çok uygulamada BMED sistemi kullanılmaktadır.

Soda külü, geniş bir endüstriyel pazarda talep gören ve çeşitli uygulamalarda kullanılan stratejik bir kimyasal maddedir. Silisyumun kaynama noktasını düşürdüğü için başta cam sanayi olmak üzere pigment, deterjan, kâğıt, tekstil, gıda, hayvan yemi ve kimyasal madde üretimi gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, dünyada en çok kullanılan inorganik kimyasallar listesinde 10. sırada olan soda külü, gelecekte de yoğun şekilde talep edilen bir mineral olacaktır. Doğal olarak çeşitli cevherlerden üretilen soda, doğal kaynakların sınırlı olması nedeni ile birçok ülkede sentetik olarak üretilmektedir. Soda külünün sentetik üretimi, artan endüstriyel talep ve çeşitli uygulamaları nedeniyle büyük bir öneme sahiptir ve en yaygın kullanılan sentetik üretim yöntemi Solvay prosesidir.

Günümüzde soda üretiminin yaklaşık % 67'si sentetik olarak gerçekleştirilmekte ve sentetik soda üretiminde çoğunlukla Solvay prosesi kullanılmaktadır. Solvay prosesi ile sentetik soda üretimi; tuzlu suyun hazırlanması ve temizlenmesi, NH_3 absorplanması, karbonatlaştırma, çöken sodyum bikarbonatın süzülmesi, yıkanması, sodyum bikarbonatın ve kireç taşının kalsinasyonu ve amonyağın geri kazanılması aşamalarından oluşmaktadır.

Proseste elde edilen filtre sıvısından amonyağın geri kazanılması Solvay prosesinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu geri kazanım sürecinde filtre sıvısı, içerisindeki amonyağı sıyırmak için kireç taşının kalsinasyonundan ortaya çıkan kireç sütüyle birlikte distilasyon kolonuna beslenir. Burada amonyum klorür (NH_4Cl), kireç sütüyle reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu elde edilen NH_3 , absorpsiyon kolonuna tekrar beslenir. Oluşan distilasyon atığının ana bileşenleri; su, kalsiyum klorür (CaCl_2) ve reaksiyona girmeyen NaCl olup eser miktarda da kireç ve bazı safsızlıklar ihtiva eder. Meydana gelen bu distilasyon atığı Solvay proses sürecinde oluşan en temel atıktır. Örneğin, Mersin soda

fabrikasında yaklaşık 1, 5 milyon ton/yıl sıvı atık oluşmakta ki bu da, yılda yaklaşık 75.000 ton NaCl ve 150.000 ton CaCl_2 'nin atılması demektir.

Ülkemizde yıllık 1000 ton CaCl_2 tüketimi mevcuttur ve italat yoluyla temin edilmektedir (Erbil 2004). Bu atıklardan dolayı, sentetik soda üretiminde çevre ile dost ve sürdürülebilir yeni bir yöntem geliştirilmesi oldukça önemlidir. Solvay prosesinde uygulanan distilasyonlu amonyak geri kazanımı yerine, BMED prosesi endüstriyel ölçekte uygulanabilirse hem CaCl_2 ve NaCl gibi geri dönüşümsüz ve kullanılamayan atıkların oluşumu engellenecek, hem de NH_3 'ün yanı sıra hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi ekonomik değeri olan temel kimyasallar üretilecektir. Ayrıca doğrudan sisteme geri beslenebilecek kalitede proses suyu üretilebilecektir.

Bu tez kapsamında, Solvay prosesindeki distilasyon ünitesi yerine BMED ünitesinin kullanılabilirliği incelenmiştir. BMED prosesi ile NaCl ve NH_4Cl içeren filtre sıvısından NH_3 , NaOH ve HCl üretilmesi amaçlanmış ve bu sayede distilasyon işleminin ardından kalan CaCl_2 ve NaCl atıklarının oluşmaması sağlanarak Solvay prosesinin daha sürdürülebilir ve yeşil endüstri haline getirilmesi planlanmıştır. Üretilen ürünlerden amonyağın karbonizasyon kulesine tekrar beslenerek prosese kazandırılması, distilasyon atığı yerine piyasa da belirli bir değere sahip HCl ve NaOH üretilmesi ayrıca desalinasyon işleminden sonra tuzdan arındırılan besleme çözeltisinin de proses suyu olarak tekrar kullanılabilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada simüle distilasyon çözeltisi ile BMED sistemine etkileyebilecek proses parametreleri incelenmiştir. Proses parametreleri olarak başlangıç tuz konsantrasyonu, akım/potansiyel değişimi, başlangıç asit/baz konsantrasyonu, asit/baz/tuz tankı akış hızları, sıcaklık, başlangıç elektrolit konsantrasyonu ve yüksek tuz konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Proses performansı olarak tuz tankı desalinasyonu, tuz temelli asit/baz dönüşümü, asit/baz nihai konsantrasyonu, iyon akısı, hücrede tüketilen enerji ve elde edilen ürün saflığı belirlenmiştir.

İkinci aşamada etkin olan proses parametreleri ile optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışması için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Taguchi yöntemi ile elde edilen veriler çok kriterli karar verme yöntemi ile de analiz edilip optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise belirlenen optimum çalışma koşulları çerçevesinde Mersin soda fabrikasından temin edilen çözeltiyle çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut distilasyon kolonu çalışma parametreleri ile kıyaslanarak BMED'nin üstünlükleri ve zayıflıkları ortaya konulmuştur.

KURAMSAL TEMELLER

Elektrodiyaliz ve Elektrodiyaliz Süreçleri

Membran sistemleri, günümüzde su ve atık su arıtımında kullanımı gün geçtikçe artan ve klasik arıtma yöntemlerine alternatif olan yeni ayırma teknolojileridir (Van de Merbel *et al.* 1993; Mulder 1996). Bu sistemlerin gelişimi, 1748 yılında Fransız fizikçi Jean-Antoine Noret tarafından ozmoz olgusunun ilk kez keşfedilmesiyle başladı. Nollet yaptığı çalışmada, ağzına hayvan derisi geçirilmiş bir şarap fıçısını suyu batırarak sıvılar arasındaki geçiş mekanizmasını incelemiştir. Bu deneyi sırasında şarabın suya geçmeyip suyun şarap fıçısına geçişi ile ozmoz olayını ortaya koymuştur (Özkan 2007; Graham 2012).

Membran sistemleri için ilk sentetik membran, 1855 yılında Fick tarafından nitroselüloz kullanılarak sentezlenmiştir (Pierce 1927; Esmeray and Yılmaz 2017). Daha sonra 1861'de Graham, sentetik membranlar kullanarak ilk ED deneylerini gerçekleştirmiştir (Mulder 1996). Ardından Traube, yaklaşık çeyrek asır boyunca ozmotik basınç ve ozmoz arasındaki ilişkiyi sentetik membranlar hazırlayarak açıklamıştır. Bundan sonra ise 1906'da Bechold, ilk olarak "ultrafiltrasyon" (UF) terimini kullanmış ve Zigmondy tarafından 1910 yılında mikro gözenekli filtreler geliştirilmiştir (Ferry 1936; Michaels 1977; Friedrich *et al.* 1981; Singh 2014).

Membran teknolojisinin ticari gelişimi Sartorius firması tarafından 1927 yılında Almanya'da başlatılmıştır. Ters ozmoz (RO) çalışmaları ilk kez 1920'lerde gözlemlenmiştir. 1945 yılına kadar mikro gözenekli membranlar temelde mikroorganizmaları ve küçük parçacıkları uzaklaştırmak için kullanılmıştır. 1950'li yıllarda, polimer kimyasındaki gelişmelerle selüloz asetat malzemeden yapılan çok ince membranların sentezi gerçekleştirilmiştir. 1960'lı yıllarda ise, öncelikle tübüler RO membranları ve daha sonra da bu membranlardan daha etkili ayırım yapabilen spiral sargılı membran modülleri geliştirilmiştir. Endüstrideki hızlı gelişimle birlikte, yeni membran materyalleri ve modülleri bilim insanları tarafından tasarlanmıştır. 1970'li yıllarda, ince film kompozit membran modülleri ve hollow fiber membranlar geliştirilmiş (Singh 2014) ve 1980'li yıllarda nanofiltrasyon membranları organik membranların yanı sıra inorganik membranların sentezi ile kullanılmaya başlamıştır (Souza and Quadri 2013; Linder and Kedem 2021). 1980'lerden itibaren UF, mikrofiltasyon (MF), RO ve ED gibi prosesler dünya çapında büyük tesislerde yaygın olarak uygulanmıştır (Mulder 1996).

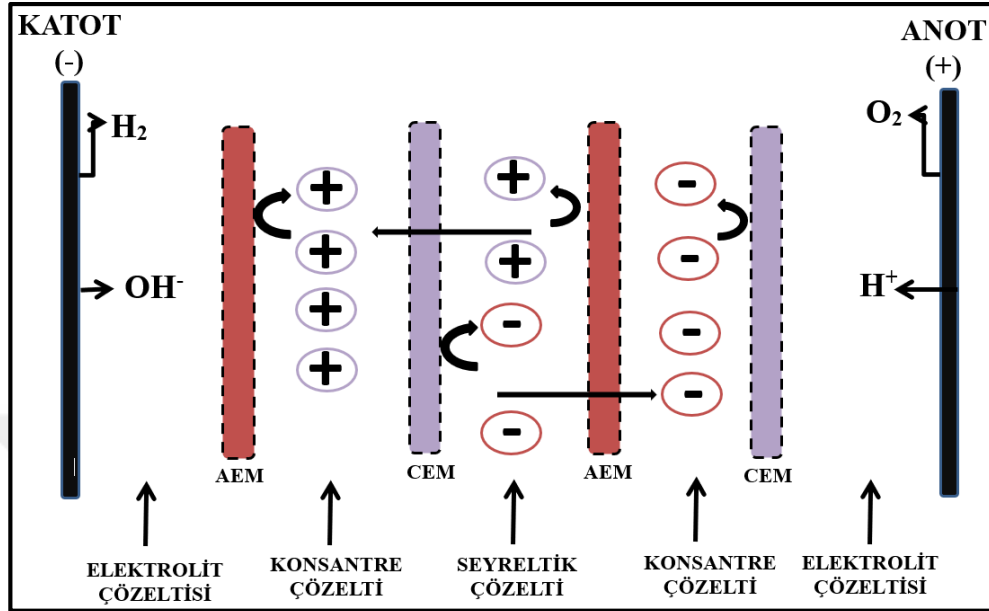
Yukarıda belirtildiği gibi Graham, ilk ED deneylerini gerçekleştirdikten 30 yıl sonra 1890 yılında Maigrot ve Sabates, güç sağlayıcı olarak bir dinamo, elektrot olarak karbon ve membran olarak permanganat kağıdını kullanarak şeker şurubunu demineralize etme çalışmalarını gerçekleştirmiştir (Shaposhnik and Kesore 1997). Ancak 1900 yılında bu çalışma için patent başvurusunda bulunan araştırmacılar elektrodializ terimini patentlerinde kullanmamışlardır. Schollmeyer ise sadece karbon elektrot yerine çinko ve demir elektrotlar kullanarak aynı işlemi şeker şurubunu demineralize etmek için kullanmış ve “Elektrodializ” terimini literatüre kazandırmıştır (Shaposhnik and Kesore 1997; Grebenyuk and Grebenyuk 2002). Bununla birlikte, ED’nin teorik olarak ortaya konulması, 1911 senesinde gerçekleştirilmiştir (Donnan 1911; Teorell 1935). Bu prensibe göre, sabit pozitif ve negatif yükler kullanılarak katyon ve anyon seçici membranları üretmenin mümkün olduğu bulunmuştur.

İyon değiştirici membranların elektrokimyasal davranışlarını açıklayan ilkelerin teorileştirilmesi, yeni membranların geliştirilmesini ve çok hücreli elektrodializörlerin kullanımının yaygınlaştırılmasını sağlamıştır (Shaposhnik and Kesore 1997). İlk çok hücreli elektrodializör fikri 1939’da geliştirilmiştir (Manegold and Kalauch 1939). Anyon ve katyon değiştirici membranlarının dönüşümlü olarak kullanıldığı çok hücreli ED kavramı, 1950 yılında W. Juda ve W. A. McRay tarafından iyon değiştirici reçinelerden ilk sentetik iyon değiştirici membranları ürettiklerinde gerçekleştirilebilmiştir (Juda and McRae 1950). Bu membranlar Ionics (ABD) tarafından 1954’te Aramco (Suudi Arabistan) için ilk ED ile su arıtma tesisini inşa etmek için kullanılmıştır (Grebenyuk and Grebenyuk 2002). En büyük gelişim 1974’te, ters elektrodializin (RED) geliştirilmesi ile gerçekleşmiş ve bu yeni gelişme ile anot ve katoda uygulanan akım periyodik olarak ters çevrilerek ED proseslerinde en büyük problem olan kirlilik oluşumu kontrol altına alınmıştır. Bu sayede ED’nin daha büyük endüstriyel ölçekli sistemlerde uygulanabilirliği gerçekleştirilmiştir (Reahl 2006).

Elektrodializ Hücresi

“Elektrodializ, bir iyonik bileşimli çözeltiden iyonların uzaklaştırılması veya çözeltinin konsantrasyonuna getirilmesi için elektriksel potansiyelin sürücü kuvvet olarak kullanıldığı işlemidir” (Krol 1997). Elektrodializde, temelde elektriksel potansiyel fark sürücü kuvvettir. Ayrıca ortamda bulunan iyon derişiminin de iyon göçüne etkisi vardır (Baker *et al.* 2001). Bu işlemde, çözeltilerin deiyonizasyonu elektriksel yüklü membranlar kullanılarak sağlanır. Katot ve anot arasına membranların dizilimi sırası ile katyon ve anyon değiştirici membranların dizilimi ile gerçekleşir. İyonik çözelti akışı

gerçekleştğinde sadece konsantrasyon gradyeninden kaynaklanan bir taşınım gerçekleşir. Ancak güç kaynağı vasıtası ile ED hücresine bir potansiyel fark uygulandığında, pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonları ise anoda doğru göç ederler. Sonuç olarak, ED hücresinde Şekil 1'deki gibi seyreltik ve konsantre çözeltiler oluşur.

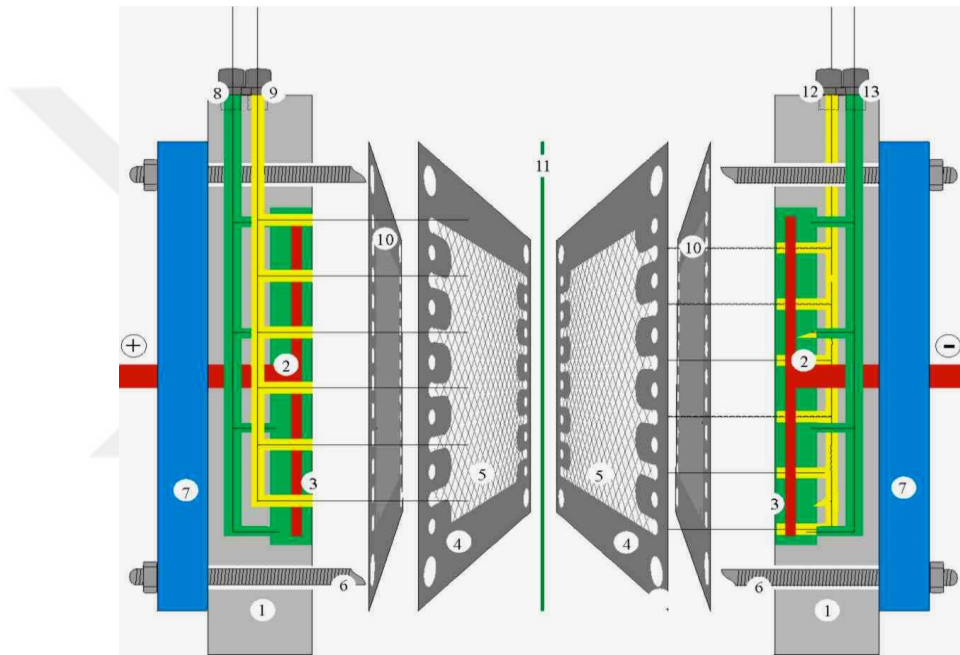


Şekil 1. Elektrodializ hücresinin şematik gösterimi (Mulder 1996)

Güç kaynağı açılıp elektrotlar arasında potansiyel fark oluşturulduğunda, ED hücresinden akım geçmeye başlar. Çözelti içerisindeki iyonlar elektriksel alan kuvvetinin etkisi ile hareket etmeye başlar. Bu hareket anyonların anoda (pozitif yüklü) ve katyonların da katoda (negatif yüklü) doğru göçüdür. Göç eden iyonlar için karşıt yüklü membranlar vasıtası ile seçimli bir ayırım gerçekleşir. Anyonlar, AEM'den serbestçe geçerken CEM tarafından geçişi engellenir. Tersine, katyonlar CEM'lerden geçer ve AEM'ler tarafından engellenir, bu da besleme çözeltisindeki tuz içeriğinin azalmasını ve konsantre bölmelerdeki iyon miktarının artmasını sağlar. ED'nin tekrar eden birimi, yani hücre çifti, bir AEM, bir CEM, bir seyreltik çözelti ve bir konsantre çözeltiden oluşur. Bir ED yığını, anot ve katot bölmesi ile birlikte birkaç hücreden oluşabildiği gibi (laboratuvar ölçekli birimlerde) yüzlerce hücreden de oluşabilir (endüstriyel birimlerde yaklaşık 500 ve daha hücreden oluşan yığınlar mevcuttur). ED yığnında kullanılan bir membranın aktif alanı laboratuvar ölçekli çalışmalarda yaklaşık 0,01 ile 0,06 m² arasında değişirken (Belfort and Guter 1972; Grossman and Sonin 1972; Chiapello and Bernard 1993; Demircioglu *et al.* 2003; Galama *et al.* 2014; Öner *et al.* 2021), endüstriyel ölçekli çalışmalarda 1m² civarında değerlere ulaşabilmektedir (Parsi 1976; Von Gottberg 1998).

Klasik bir ED hücresi Şekilde 2'de verilmiştir. Hücre, propilen ve polikarbonat gibi kimyasallara karşı dirençli bir çerçeve, anot, katot ve çözeltileri ilgili kompartmanlara

taşıyan akış meydana gelir. Bir ED yığını anot ve katot arasına dizilen ayırıcı (spacer) ve iyon değiştirici membranlardan oluşur. Kullanılacak ED prosesine göre membran ve ayırıcı dizilimleri kolay bir şekilde ayarlanabilmektedir. Ayırıcılar, hücre kanallarında gerçekleşen hidrolik akışı uygun kompartmanlara ulaştırmasının yanı sıra, akış kanallarının etrafında conta görevi de görmektedir. ED yığını oluşturulduktan sonra anot ve katot bölmesi kapatılır, cıvata ve somunlar vasıtası ile uygun bir tork da sıkıştırılır. Bu sıkıştırma torku membranlar arasındaki mesafe 0,3 ile 2 mm olacak şekilde ayarlanır (Belfort and Guter 1972; Kedem 1975; Kedem and Maoz 1976; Parsi 1976; Chiapello and Bernard 1993; Von Gottberg 1998; Strathmann 2004; Larchet *et al.* 2008; Strathmann 2010; Al-Amshawee *et al.* 2020).



Şekil 2. Elektrodializ hücresinin iç kesiti 1.Polipropilen uç tabakası, 2.Elektrot, 3.Elektrot odası, 4.Spacer sızdırmazlık PVC, 5.Spacer kumaş, 6.Vidalar, 7.Çelik konstrüksiyon, 8. Giriş anot hücre, 9. Giriş konsantresi hücre, 10. Katyon değişim membran, 11. Anyon değişim membran, 12. Giriş seyreltik hücre, 13. Giriş katot odası (PCCELL GmbH)

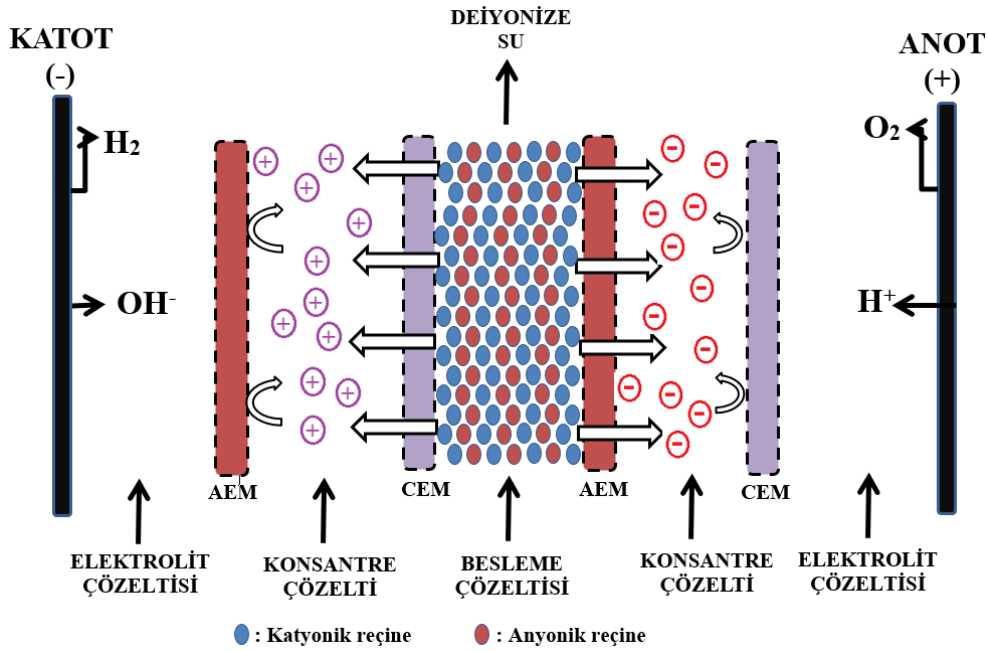
Elektrodiyaliz Uygulamaları

ED prosesler genellikle elektrodeiyonizasyon (EDI), kapasitif deiyonizasyon (CDI), şok elektrodializ, ters elektrodializ (RED) ve BMED gibi bilim dünyasının ve endüstrinin ilgi odağı olan birçok alanda ayrılmıştır (Campione *et al.* 2018). Temelde ED prensibi ile çalışan özelden ise yeni bir alt bilim dalı olan bu alanların yapısal olarak sistem bileşenleri ve uygulama alanları bu bölüm kapsamında incelenmiştir.

Elektrodeiyonizasyon

EDI, iyon değiştirici reğineler kullanılarak geręekleřtirilen deiyonizasyon sistemi ile ED'yi birleştiren hibrit bir sũreętir (Wood *et al.* 2010). Elektrodeiyonozasyon (EDI), ilk olarak Walters ve arkadaşları tarafından radyoaktif sulu atıkların konsantre hale getirilmesi için uygulanmıştır (Walters *et al.* 1955). Ticari olarak kullanımı 1980'den sonra başlamış ve ultra saf su ũretiminde, elektronik sektũrũnde, ilağ sektũrũnde, meyve suyu ve gıda sektũrlerinde endũstriyel olarak kullanılmaktadır (Strathmann 2010; Wood *et al.* 2010; Alvarado and Chen 2014).

şekil 3'te şematize edilen EDI yığını, bir ED sisteminden ve ED sisteminin demineralize edici ũrũn bũlmelerine, karışık yataklı (mix-bed) iyon değiştirici reğineler eklenerek oluşturulan bir sistemdir (Yuan *et al.* 2023). EDI yığını içindeki anot ve katot elektrotlarına elektrik akımı uygulandığında, oluşan elektrik alan pozitif iyonları anota ve negatif iyonları katota ęeker.



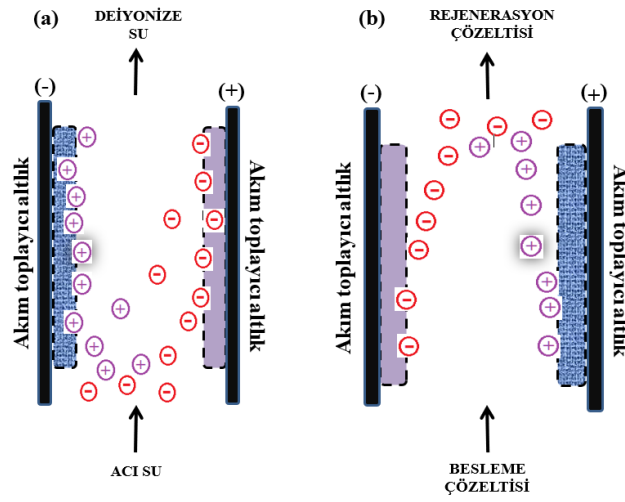
şekil 3. Elektrodeiyonizasyon yığınının şematik gũsterimi (Pan *et al.* 2017)

EDI yığını içinde mevcut olan anyon ve katyon değiştirici membranlardan CEM sadece katyon iyonlarının geğişine, AEM ise anyon iyonların geğişine izin verir. AEM ve CEM arasına yerleştirilmiş olan anyon ve katyon seçici reğine ise besleme kompartmanı içindeki elektrik direncini azaltarak iyonların geğişini kolaylaştırırken enerji tũketimini dũřũrũr. Sistemin ęalıřması esnasında, herhangi bir kimyasala ihtiyaç duymadan EDI yığını içindeki iyon değiştirici reğineler sũrekli olarak rejenere edilir. Besleme ęũzeltisi, iyon değiştirici reğinenin bulunduğu kompartmanda ilerledikęe su iyice saflaştığından ve elektrik potansiyelindeki artış nedeniyle elektrokimyasal bir reaksiyon oluşur ve su

molekülleri H^+ ve OH^- iyonları olarak ayrılmaya başlar. Bu işlem sırasında oluşan hidronyum ve hidroksit iyonları anyon ve katyon değiştirici reçinelerin sürekli olarak rejenere edilmesini sağlar (Grabowski 2010; Tanaka 2015). Sonuç olarak EDI sistemleri dışarıdan kimyasala ihtiyaç duymadan kendi kendini yenileyebilir. Bu yüzden birçok kaynakta ismi sürekli elektrodeiyonizasyon (CEDI) olarak da geçmektedir (Demir *et al.* 2023; Soysüren *et al.* 2023).

Kapasitif deiyonizasyon

Kapasitif iyon giderme (CDI), kapasitif elektrotlar kullanılarak döngüsel bir şekilde iyonların adsorpsiyon ve desorpsiyonuna dayalı bir ayırma prosesidir (Tanaka 2015). Bu deiyonizasyon yöntemi ilk kez 1960'larda ortaya atılmıştır. Paralel olarak yerleştirilmiş elektrot tabakasından oluşan bir hücreye çok düşük voltajların uygulanması yolu ile, çözeltide bulunan iyonların zıt yüklü elektrotların üzerinde oluşan elektrikli çift tabaka (EDL) içine adsorbe edilmesi prensibine dayanır (Biesheuvel and Van der Wal 2010; Zhang *et al.* 2018; Ghamrawi *et al.* 2023). Acı sular ve yüksek tuz içeren suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Li *et al.* 2015). Şekil 4'de gösterildiği gibi CDI prosesinde iyonlar elektrotlar arasına uygulanan potansiyel fark ile üretilen elektrik alanına göre hareket eder, kapasitif elektrotların yüzeyine (genellikle modifiye karbon bazlı bir matristen oluşur) adsorbe edilir ve besleme çözeltisinden tuzları uzaklaştırarak tuzdan arındırılmış su üretir. Elektrotlar doyma durumuna ulaştığında, polarite tersine çevrilir ve böylece elektrotlar rejenere edilir. Yüksek basınç gerektirmemesi ve düşük voltajlarda çalışabilmesi nedeniyle diğer arıtma işlemlerinden daha az enerji tükettiği belirtilmiştir. Elektrotların rejenerasyonu sırasında bir kapasitör gibi serbest bırakılan enerjinin diğer bir hücreyi şarj etmek için kullanılması, CDI teknolojisinin diğer bir avantajıdır. Kullanılan kapasitörler ve süperkapasitörler sayesinde enerjinin depolanıp yeniden kullanılması yoluyla yaklaşık %50-70 enerji geri kazanımının mümkün olduğu literatürdeki çalışmalarla belirtilmiştir (Welgemoed and Schutte 2005; Anderson *et al.* 2010; Garcia-Quismondo *et al.* 2013).



Şekil 4. CDI prosesinin şematik gösterimi; (a) adsorpsiyon durumu (b) desorpsiyon durumu (Dursun et al. 2017)

CDI henüz tamamen olgun bir teknoloji değildir, ancak endüstride kullanılmaya başlanmış gelecek vaat eden bir teknolojidir. Hali hazırda bazı ticari üreticiler mevcuttur ve endüstriyel ölçekte az da olsa uygulama örnekleri bulunmaktadır (Oren 2008). Günümüzde, CDI, sadece kapasitif elektrotlardan oluşması itibari ile büyük kapasiteli tesisler için ihtiyaç duyulan elektrodik malzeme miktarının çok olması ve buna bağlı olarak maliyetin yüksek olması ayrıca ölçek büyültme zorlukları nedeniyle pazara giriş sorunu yaşayan bir teknolojidir (Anderson et al. 2010).

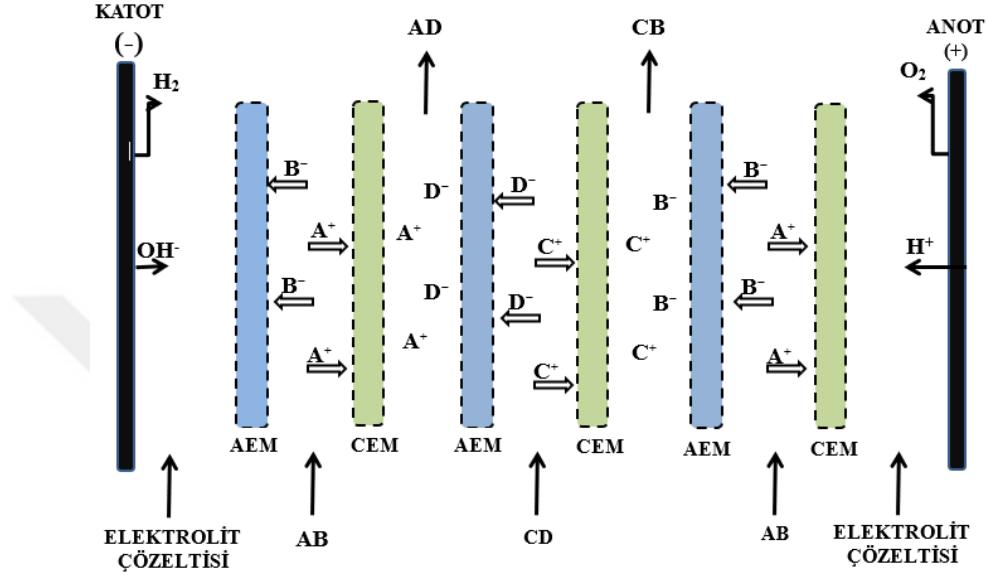
Elektrodiyaliz metatez ve seçimli elektrodiyaliz

Metatez reaksiyonları yer değiştirme reaksiyonu olarak da bilinen reaksiyonlardır. Reaksiyona giren iki kimyasal tür arasındaki bağların değişimi ile gerçekleşir. ED proseslerinde iyonlar seçici geçirgen membranlar tarafından kolayca yönlendirilebildiği için 80'lerin başında ED hücresinde metatez reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Thampy et al. 1985; Alh riti re et al. 1998; Bond et al. 2011; Camacho et al. 2017). Eşitlik 1'deki gibi elektrodiyaliz metatez reaksiyonu (EDM), iki farklı tuz çözeltisinin anyon ve katyonlarının yer de i tirerek yeni tuzlar oluşturması işlemidir.



Geleneksel ED'den farklı olarak, EDM tekrarlayan biriminin 2 kompartmanı besleme çözeltisi, 2 kompartmanı da metatez reaksiyonu veren tuzların oluşturduğu konsantre çözelti b lmeleridir. Bu yapı için tekrarlayan her birim 2 AEM ve 2 CEM'den oluşur (Camacho et al. 2017). Oluşan sistem  ekil 5'de şematize edilmiştir. EDM prosesi piyasa değeri daha düşük olan tuzlardan metatez reaksiyonu ile piyasa değeri daha yüksek ve daha çok talep edilen tuzları üretmeyi mümkün kılmaktadır (Alh riti re et al. 1998;

Pisarska 2008). İyonik sıvı prekürsör üretimi için kullanımı da bir başka uygulama alanıdır (Haerens *et al.* 2012). Ayrıca, ters ozmoz prosesi sırasında bir akımdan arıtılmış su üretilirken diğer akımdan iyonik açıdan oldukça konsantre sulu bir çözelti atık olarak deşarj edilmektedir. İşte bu konsantre çözeltinin içinde bulundurduğu sıvının, sıfır sıvı atık olacak şekilde EDM prosesi ile geri kazanılması da EDM'nin gelecek vaat eden farklı bir uygulamasıdır (Bond *et al.* 2011).



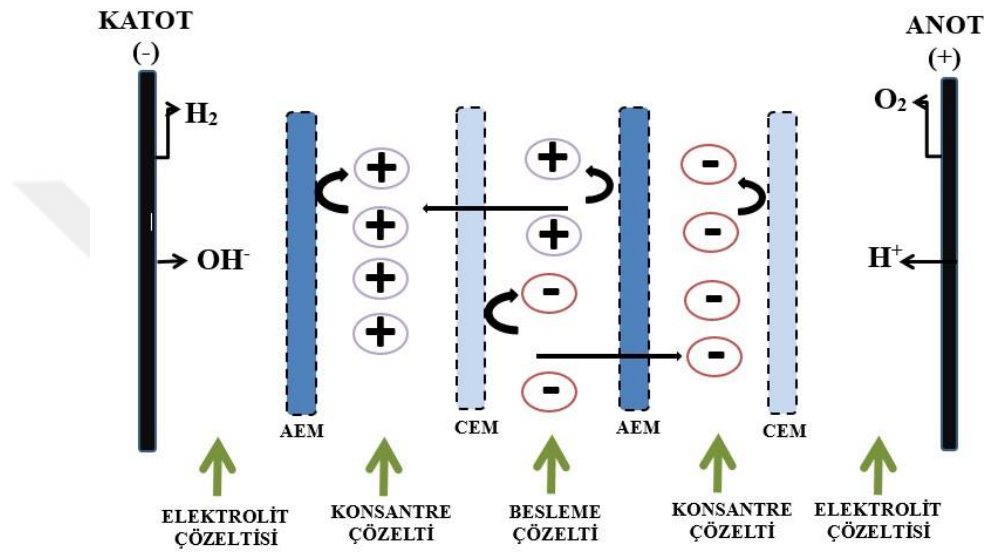
Şekil 5. Elektrodializ metatez sisteminin şematik gösterimi (Bazinet and Geoffroy 2020)

Bunun yanı sıra hücre yapısı EDM'ye çok benzeyen başka bir elektrodializ temelli uygulama da seçici elektrodializ (SED) uygulamasıdır (Zhang *et al.* 2012). SED, ED hücresinin içerisinde monovalent iyon değiştirici membranların kullanılması ile divalent iyonlara karşı seçimli bir yapıya dönmesi işlemi olarak ifade edilebilir. SED prosesi, atık sulardan lityum, fosfat gibi değerli minerallerin kazanımı (Tran *et al.* 2014; Qiu *et al.* 2019), deniz ve dere suyu gibi tek ve çift değerlikli iyonları birlikte bulunduran sulardan mineral kazanımı (Chen *et al.* 2018; Ghyselbrecht *et al.* 2019; Qiu *et al.* 2019) ve sulu çözeltilerinden ağır metal kazanımı (Vecino Bello *et al.* 2017; Reig *et al.* 2019; Reig *et al.* 2020) gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Ters elektrodializ

Ters elektrodializ (Electrodialysis reversal (EDR)), ilk olarak 1970'lerin ortalarında geliştirilmiştir. İyon değişim membranlarının gelişimiyle birlikte, elektrodializ yöntemine getirilen bu yenilik, tuz giderimi ve su arıtımı gibi uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır (Reahl 2004). Şekil 6'da şematize edilen EDR hücresi, standart bir ED hücresi gibi AEM ve CEM'lerin sıralı diziliminden oluşmaktadır. Proses sırasında, doğru akım

(DC) polaritesinin yani anot ve katot kutuplarının saatte 2-4 kez olacak şekilde periyodik olarak tersine çevrilmesiyle sürekli kendi kendini temizleyen bir elektrodializ prosesi ortaya çıkmıştır. Temel çalışma prensibi DC elektrik alanının, membranlar üzerinde biriken çökeltileri ki bunlar özellikle Ca^{+2} ve Mg^{+2} tuzlarıdır, membran üzerinden ayırıp kirlilik ve çökelti oluşumunu önlemek için dönüşümlü olarak tersine çevrilmesi işlemine dayanır. Polaritenin tersine çevrilmesi, tuzsuzlaştırma işlemine çökelti oluşumunu önlemek amacıyla dahil edilen kireçlenmeyi önleyici kimyasalların kullanım ihtiyacını ortadan kaldırmıştır (Tanaka 2015).



Şekil 6. Ters elektrodializ hücresinin şematik gösterimi (Campione *et al.* 2018)

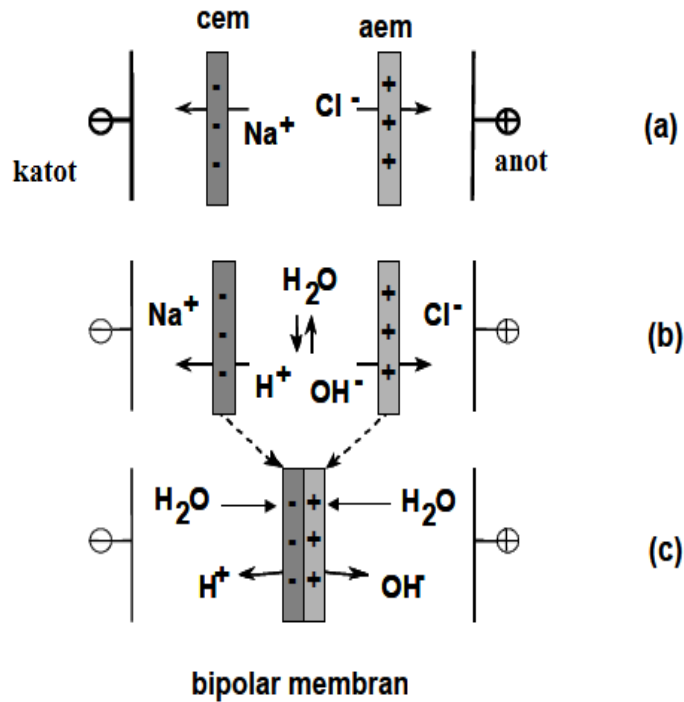
EDR, elektrokimyasal temelli bir teknoloji olması nedeniyle, kimyasal madde kullanımını minimuma indirgeyebilmekte ve suyun daha verimli bir şekilde arıtılmasını sağlayabilmektedir. Örneğin ters osmoz (RO) ve EDR teknolojisinin içme suyu arıtımında birlikte kullanıldığı güneydoğu Virginia da bir şehir olan Suffolk'da EDR ile arıtılan sulara besleme çözeltisinin %94'lük bir kısmı arıtılırken RO sisteminde bu değer %85'de kaldığı tespit edilmiş ve arıtma tesisi yalnızca EDR teknolojisi ile çalışmaya devam etmiştir (Tanaka 2015).

EDR, çok çeşitli özellikteki yüzey sularının arıtımı (Lozier *et al.* 1992; Tanaka 2007; Badruzzaman *et al.* 2009), yüksek su geri kazanımı istenilen prosesler (Medina *et al.* 2015; Turek *et al.* 2017), içme suyu prosesleri (Montaña *et al.* 2013; Gabarrón *et al.* 2016), atık geri kazanımı (Masindi *et al.* 2021; Wang *et al.* 2022), nitrat giderimi (Prato and Parent 1993; Elyanow and Persechino 2012; Sharma and Sobti 2012), atık arıtma tesisleri (Van Riper and Geselbracht 1996; Park *et al.* 2017), çeşitli gıda prosesleri (şarap, şeker, peynir altı suyu proseslerinde) (Peinemann *et al.* 2011), organik kirlilik içeren suların arıtımı, radyum, florür, demir, mangan, sülfat, nitrat, selenyum, perklorid ve brom gibi inorganik

iyonların giderimi (Hays 2000; Roquebert *et al.* 2000; Montaña *et al.* 2013; Gabarrón *et al.* 2016; Hansima *et al.* 2021), soğutma kulelerindeki suyun tekrar kullanımı (Allison 1995), tuzlu (iletkenliği çok yüksek) kuyu sularının arıtılması (Katz 1979; Roquebert *et al.* 2000; Dévora-Isiordia *et al.* 2021) ve RO atık suyunun geri kazanılması (Reahl 1990; Gurreri *et al.* 2020) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Bipolar membran elektrodializ

BM'ler, ilk olarak 1950'li yıllarda iyon seçici membranların bir türü olarak ortaya çıkmıştır (Frilette 1956; Koter and Warszawski 2000). Elektriksel alan altında su moleküllerinin katalitik bir etki ile ayrışma prensibine göre çalışmaktadır (Frilette 1956; Lin Teng Shee *et al.* 2007). BMED sistemi, ED sistemine benzer şekilde elektrotlar arasına AEM, CEM ve yanı sıra BM'nin paralel olarak yerleştirilmesi ile oluşturulur (Noble and Stern 1995; Nagarale *et al.* 2006; Tanaka 2015). BM'nin içine nüfuz eden su DC güç kaynağının uyguladığı voltaj farkı ile oluşan elektriksel alan vasıtasıyla anyon ve katyon değiştirici membran arasındaki katalizör tabakasında H^+ ve OH^- iyonlarına ayrılmaktadır (Amokrane *et al.* 1997). Bu sayede ikincil bir kirlilik oluşturmada ve herhangi bir kimyasala gereksinim duymadan asit çözeltisini oluşturan hidrojen iyonları ve baz çözeltisini oluşturan hidroksit iyonlarının üretimi sürdürülebilir bir şekilde gerçekleşmektedir (Huang and Xu 2006; Pärnamäe *et al.* 2020; Cassaro *et al.* 2023). Şekil 7'de bir AEM ve CEM'in birleşmesi ile oluşan BM şematize edilmiştir.

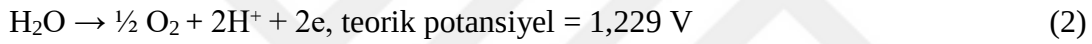


Şekil 7. Bipolar membran oluşumunun şematik gösterimi (Strathmann *et al.* 1993)

BMED prosesi, organik ve inorganik tuzlardan asit ve baz üretimi sağlayarak ikincil bir tuz kirliliği oluşmasını engeller, bu yönüyle ekonomik ve çevresel avantajlar sunar. Bu nedenle, kimya, gıda, biyokimya endüstrisi ve atık geri kazanımı, atık ıslahı gibi çevre koruma alanlarında kullanımı gittikçe yaygınlaşan bir teknolojidir (Fernandez-Gonzalez *et al.* 2016; Pärnamäe *et al.* 2021). Ancak, BMED teknolojisinin yeterli olgunluğa ulaşamaması, membran ömrünün kısa, maliyetinin yüksek, kirlenme problemi, bu konuda yapılan çalışmaların eksik ve işletme deneyiminin sınırlı olması, BM'lerin gelişimini kısıtlayıcı faktörlerdendir (Huang and Xu 2006).

Diğer elektrokimyasal teknolojilerle karşılaştırıldığında BMED, daha düşük enerji tüketimi ve daha yüksek ekonomik verimlilik özelliklerine sahiptir. BM'lerde su ayırtmak için gerekli olan potansiyel fark 0,828 V iken elektroliz ile bu değer 2,057 V'dir. 1 mol asit ve 1 mol baz üretimini için BM ve elektroliz hücrelerindeki elektrik potansiyel ihtiyacı aşağıdaki gibidir.

Elektroliz için anot reaksiyonu,



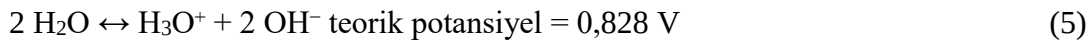
Katot reaksiyonu,



Toplam hücre reaksiyonu,



BM su ayrışma reaksiyonu,



5 numaralı reaksiyon ile verilen BM su ayrışma reaksiyonu, iki aşamalı bir protonasyon-deprotonasyon mekanizması olarak tanımlanmaktadır (Simons 1985). Araştırmacılar tarafından, suyun ayrışması, AEM ve CEM yapısında bulunan yüklü grupların ve katalizörlerin katılımını içeren proton transfer reaksiyonlarıyla suyun H^+ ve OH^- iyonlarına dönüşmesini önermektedir (Simons 1979; Zabolotskii *et al.* 1988; Zabolotskii *et al.* 2014). Su ayrışma reaksiyonu, iyon değiştirici membranda bulunan sabit grupların yoğunluğu ve katalizör tabakasının katalitik aktivitesine bağlıdır. 5 numaralı reaksiyon aşağıdaki şekilde detaylandırılabilir.



B zayıf bir bazı ifade ederken, BH^+ katalitik bir merkezi ifade etmektedir.



A^- membran üzerindeki katalitik merkezdir.

BM'lerde suyun parçalanması ile oluşan H^+ ve OH^- iyonları besleme çözeltisinde tuzdan AEM ve CEM vasıtası ile ayrılan anyon ve katyonlarla birleşerek aşağıdaki reaksiyon doğrultusunda asit ve baz oluşturur:



burada MX genel bir elektroliti, MOH ve HX sırasıyla karşılık gelen baz ve asidi ifade etmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi elektroliz işleminde 1 mol su için enerji tüketimi 198,5 KJ/mol iken BM'de bu değer 79,9 KJ/mol'dür. BMED işlemi sırasında yan ürün olarak H_2 ve O_2 üretilmemesi bu farkın temel nedenidir (Simons 1993; Luo *et al.* 2022).

BMED prosesinin birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları, inorganik asit ve baz üretimi (Fu *et al.* 2023; Herrero-Gonzalez *et al.* 2023), organik asit üretimi (Béal *et al.* 2023; Liang *et al.* 2023), asit geri kazanımı (Zhuang *et al.* 2013; Jiang *et al.* 2016), besinlerin ve organiklerin tuzlardan ayrılması (Bazinet *et al.* 1999; Lin Teng Shee *et al.* 2007; Peinemann *et al.* 2011; Peng *et al.* 2023), su ve atık su arıtımı (Al-Amshawee *et al.* 2020; Gurreri *et al.* 2020; Muduli *et al.* 2022), metal iyonlarının uzaklaştırılması (Liu *et al.* 2018; Liu *et al.* 2023; Liu *et al.* 2023) olup benzer bir çok çalışma mevcuttur. Yapılan bu çalışmalarda, akım verimliliği, elektriksel direnç, uygulanan potansiyel, potansiyel düşüşü, uygulanan akım yoğunluğu, kirlilik, seçicilik ve yüksek akım yoğunluğu gibi parametrelerin proses üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda sunulmuştur.

Aritomi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (Aritomi *et al.* 1996), uygulanan akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak bipolar membranlardaki potansiyel düşüşü ölçmüşlerdir. Elde edilen akım-gerilim eğrisinde yüksek akım yoğunluğunda bir dönüm noktası gözlenmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında dönüm noktasında, bipolar membranın ara yüzeyine gerçekleşen su difüzyon hızının, hidroliz olayı için hız sınırlayıcı basamak olduğu belirlenmiştir.

Alcaraz ve arkadaşları (Alcaraz *et al.* 2001) tuz çözelti konsantrasyonunun BM elektriksel özelliği üzerine etkisini araştırmışlardır. İlk olarak, düşük akım yoğunluğunda

BM'lerin I-V eğrilerini elde etmişlerdir. Daha sonra, ölçüm kararlılığı ve veri tekrarlanabilirliği hakkında araştırmalar yürütmüşlerdir. Ayrıca sıcaklık, tuz çözelti konsantrasyonu ve akış hızının etkilerini karşılaştırmışlardır. Yapılan bu çalışma, tuz iyon konsantrasyonunun BM'nin elektriksel özelliği ve suyu iyonlarına ayırma yeteneği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Tongwen (Tongwen 2002) yaptığı bir çalışmada, tuzlu çözeltiden asit ve baz üretiminde, geleneksel ED ile BMED metodunu karşılaştırmış ve 10-12 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketiminin 1 kWh/kg'a azaltılabildiğini belirtmiştir.

Datta ve Henry (Datta and Henry 2006) yaptıkları araştırmada önemli bir organik asit olan laktik asitin, BMED sistemi ile saflaştırılması ve işlenmesini incelemişlerdir. Bu yeni teknolojinin laktik asit üretiminde önemli bir engeli aşabileceğini ve geliştirilmesinin oldukça umut verici sonuçlar verdiğini söylediler. Bu yöntemin herhangi bir tuz atığı ve ikincil bir kirlilik olmadan, laktik asidin saflaştırılması ve geri kazanılmasında etkin ve ekonomik bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Shee vd. (Lin Teng Shee *et al.* 2007) BM elektro-asidifikasyon (BMEA) yöntemini kalıntı yağların peynir altı suyu konsantrelerinden ayrılması için kullanmışlardır. Bu çalışmada ortam pH'sı BM'ler yardımı ile 4,5'a ayarlanmış ve bu pH'da yağların çökeltilmesi incelenmiştir. Yağ çökeltme oranı üzerindeki iyonik kuvvetin etkisi, sisteme beslenen numunenin yağ oranı ile sistemden çıkan numunenin yağ oranı arasındaki fark ile belirlenmiştir. Çalışmada elektro asidifikasyon işlemi kullanarak çökelen yağ miktarının %35-39 olduğu, BMEA sisteminin kullanılması ile de sistemden çıkan numunenin yağ içeriğinde %0,76 dan % 0,21'e kadar bir azalma olduğu sonucuna varılmıştır.

Balster ve arkadaşları (Balster *et al.* 2007), ürettikleri yeni BM'lerle tuz kaçaklarını azaltarak seçicilik ve akım verimliliğinin artırılması hususunda çalışma yapmışlardır. BM'nin asimetrik olarak üretilmesi membranda oluşan eş iyon taşınımını azaltmıştır. Eş iyon geçişini etkileyen temel faktörlerin asimetrik tabaka kalınlığı ve bu tabakadaki iyon değiştirici yük yoğunluğu olduğu sonucuna varmışlardır. BP-1'in katyon değiştirici yüzeyine yapılan modifikasyonla ince bir katyon değişim tabaka eklenmiştir. Bu sayede %47 daha az tuz kaçağı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, oluşturulan tabakaların kalınlığından dolayı membran içerisine difüze olan su miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Suyun membran içerisine difüzyonunu artırmak için, ince bir anyon değişim tabakasını membrana ekleyerek tailor model bir BM hazırlamışlardır. Bu çalışma sonucunda, kalın bir katyon değişim tabakası kullanılarak üretilen BM'den tuz kaçağının %62 oranında azaltıldığı bulunmuştur.

Feng vd. (Feng *et al.* 2008) düşük enerji tüketimi ve daha az çevre kirliliği ile tetrametilamonyum hidroksit üretmek için BMED sistemini kullanmışlardır. AEM-BM'den oluşan iki odalı hücre konfigürasyonu kullanarak çalışmalarını yapmışlardır. Bu sayede tetrametilamonyum klorürü elektro-alkalinize etmişler ve tetrametilamonyum hidroksit üretmişlerdir. Deneylerde besleme konsantrasyonunun artması ve akım yoğunluğunun azalmasıyla enerji tüketiminin azaldığını bulmuşlardır. Bu çalışmada enerji tüketimi yaklaşık 1,43 kWh/kg ve elde edilen en yüksek akım verimi %99,9 olarak raporlamışlardır.

Zhanga ve arkadaşları (Zhang *et al.* 2009), suda çözünmeyen bir asit olan sebatik asit üretmek için BMED sistemini kullanmışlardır. Etanol-su karışımında çözündürülen sodyum sebatatı iki bölmeli bir BMED sisteminde sebatik asite dönüştürmüşlerdir. Yapılan çalışma BP-C (BP, bipolar membran; C, katyon-membran) diziliminin en iyi sonucu verdiğini göstermiştir. Bu dizilimde sodyum sebatatın 2,2 kWh/kg enerji tüketimi ve %94 akım verimliliği ile tamamen sebatik asite dönüştürüldüğü belirtilmiştir.

Wang vd. (Wang *et al.* 2011) BMED sisteminden glutamik asit tuzu üretim atıksuyundan amonyak ve sülfürik asit üretimini araştırmışlardır. Çalışmada, CEM'lerde kirliliği belirlemek için iyon değişim kapasitesi, elektriksel direnç ve kül bileşeni ölçülüp, kullanılmamış membranlarla karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, magnezyum hidroksit ve kalsiyum karbonatın yanı sıra kalsiyum hidroksit çökeltileri membran yüzeyinde oluşmuştur. Membran yüzeyinde biriken çökeltilerin giderimi için hidrolik temizleme, asitle yıkama, ultrasonik yıkama ve ultrasonik+asit ile yıkamanın etkileri incelenmiştir. Ultrasonik+asit yıkamanın en etkili yöntem olduğu belirlenmiştir.

Raissouni vd. (Raissouni *et al.* 2007) NaNO_3 içeren bir çözeltiden BMED prosesi ile HNO_3 ve Na_2CO_3 üretimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Asit geri kazanım veriminin büyük ölçüde anyon değişim membran özelliklerine bağlı olduğu bulunmuştur.

Nagasawa ve arkadaşları (Nagasawa *et al.* 2011), sodyum tetraboratın sulu çözeltisinden bor elde etmek için BMED ve ED yöntemlerini karşılaştırmışlardır. Çalışmada ED prosesi ile bor elde etme oranı %35-45 aralığında değişirken, BMED prosesi ile bu değerin % 90 seviyelerine ulaştığı görülmüştür.

Kim vd. (Kim *et al.* 2013) NaNO_3 tuzundan sorumlu olduğu asit ve baz olan HNO_3 ve NaOH 'un üretimini incelemek için ED ve BMED'in proses performanslarını karşılaştırmışlardır. Araştırma sonucunda sabit potansiyel fark altında akım verimliliği bakımından BMED prosesi ED prosesinden daha iyi performans göstermiştir.

Ghyselbrecht vd. (Ghyselbrecht *et al.* 2013) içeriğinde NaCl, KCl tuzları ve SO_4^{-2} , Ca^{+2} iyonları bulunduran endüstriyel tuzlu suyun ED ve BMED ile tuzsuzlaştırılma performansını incelemiştir. Tek değerlikli iyonlar için seçici geçirgen olan AEM ve CEM'lerin kullanımıyla membranlar üzerindeki çökelti oluşumunu önlediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, hem ED hemde BMED prosesinin endüstriyel tuzlu suyun değerlendirilmesi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Ghyselbrecht ve arkadaşları (Ghyselbrecht *et al.* 2014), endüstriyel tuzlu su arıtımı için laboratuvar ölçekli BMED prosesinin uygunluğunu incelemiştir. Bu sistemle konsantrasyonu 1,5 M ile 2 M arasında değişen HCl ve NaOH üretmiş ve besleme çözeltisini % 99'dan daha büyük bir oranda tuzsuzlaştığı sonucuna ulaşmışlardır.

Ye vd. (Ye *et al.* 2015) Na^+ iyonları içeren bir atık çözeltisinden BMED sistemi kullanarak NaOH üretimini incelemiştir. Elde ettiği baz çözeltisini de CO_2 absorpsiyonu için koşullandırmıştır. Bu yöntemle absorbe edilen CO_2 'nin enerji analizi yapılmış ve elektrik enerjisi için kullanılan kaynağın rüzgar, hidroelektrik, güneş ve nükleer enerji gibi enerji kaynaklarından sağlandığında umut verici olduğunu ifade etmiştir.

Li vd. (Li *et al.* 2016) NH_4Cl tuzu içeren simüle atık sudan BMED kullanarak HCl ve $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ üretimi üzerine çalışmıştır. Süreç parametresi olarak başlangıç tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu, tuz çözelti hacmi, başlangıç asit ve baz konsantrasyonu ve hücre yapısı incelenmiştir. Çalışmada bu parametrelerin HCl ve $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ üretim verimleri, akım verimliliği ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüksek başlangıç tuz konsantrasyonunda enerji tüketiminin azaldığı ve akım veriminin arttığını raporlamıştır.

Erkmen ve Yapıcı (Erkmen and Yapıcı 2016) BMED prosesi ile boraks çözeltisinden NaOH ve H_3BO_3 üretimi üzerine çalışmıştır. Yapılan çalışmada akım verimi H_3BO_3 ve NaOH üretimi için %93,13 ile %99,53 arasında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, borik asit ve sodyum hidroksit için sırası ile ağırlıkça %99,12 ve %99,52 saflığında ürün elde edildiği belirtilmiştir.

Erkmen vd. (Erkmen *et al.* 2016) yaptığı başka bir çalışmada, sodyum florür (NaF) tuzundan BMED prosesi ile florik asit (HF) ve NaOH üretimini incelemiştir. Potansiyel fark 10 V, tuz konsantrasyonu 0,05 M şartlarında yapılan deneyde akım verimliliğini % 98,51 olarak bulmuştur. Üretilen HF ve NaOH'u sırasıyla %99,7 ve %99,1 saflıkta elde edildiği görülmüştür.

Reig vd. (Reig *et al.* 2016) BMED ve SED proseslerini hibrit bir şekilde kullanarak Na_2SO_4 ve NaCl 'den oluşan tuzlu sudan NaOH , HCl ve H_2SO_4 üretmeyi incelemiştir. Öncelikle SED prosesini kullanarak tek değerlikli ve iki değerlikli iyonların ayrılmasını sağlamıştır. Klorür ve sülfat iyonlarının ilgili bölmelerde yaklaşık olarak %90 saflığa ulaştığını tespit etmiştir. Konsantre hale getirilen her iki çözeltide de BMED ile baz olarak saf NaOH elde edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada, besleme içeriğinde bulunan asite dönüşebilecek olan klorür ve sülfat iyonlarının dönüşüm oranları sırası ile %87 ve %93 olarak verilmiştir.

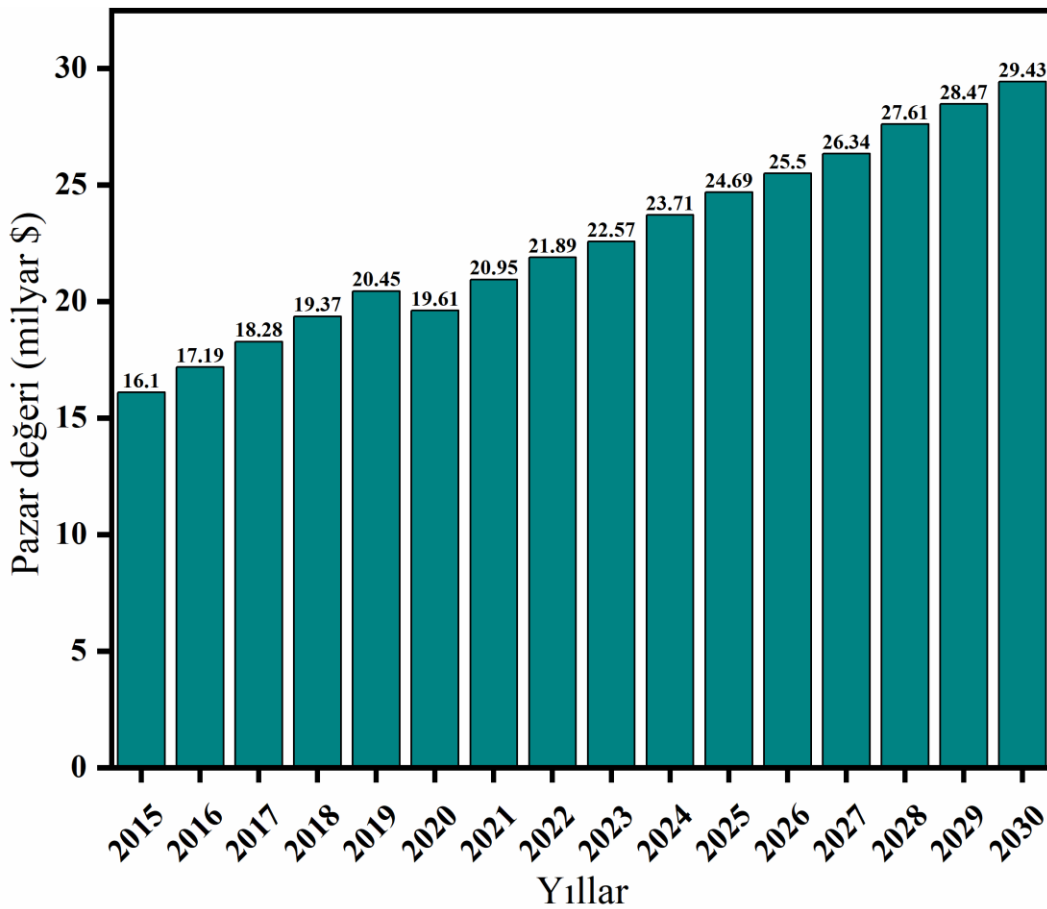
BMED uygulamasında distilasyon kulesi besleme çözeltisinin temel tuzlarından biri olan ve bu tez kapsamında incelenen NH_4Cl tuzu aynı zamanda azot kaynağı olduğu için deşarjı halinde oluşturduğu çevresel problemler üzerine de literatürde birçok çalışma vardır (Zhongliang 2003; Kasikowski *et al.* 2004; Lv *et al.* 2018; Yan *et al.* 2018). Bunlardan bazıları, biyodegradasyon, nanofiltrasyon, evaporasyon ve kristalizasyon gibi ikincil tuz kirliliği oluşturan ve yüksek işletme maliyetine sahip olan yöntemlerdir (Harrison *et al.* 1990; Sessieq *et al.* 2000; De Gisi *et al.* 2009; Huang *et al.* 2009; Jin *et al.* 2013; Nadirov *et al.* 2013; Lv *et al.* 2018; Yan *et al.* 2018). Diğerleri ise ikincil kirliliğe neden olmayan elektro-membran proseslerdir.

Lv vd. yaptıkları çalışmada (Lv *et al.* 2018), BMED prosesi ile NH_4Cl tuzundan hidroklorik asit ve amonyak üretimini incelemiştir. İyon değiştirici membranların, elde edilen ürün saflığı, proses verimi, hücrede tüketilen enerji ve işlem maliyeti üzerine etkisi performans kriteri olarak belirlenmiştir. Çalışmada performansı en yüksek olan iyon değiştirici membranlar belirlenmiş, ardından proses koşulları optimize edilmiştir. Optimum işletme koşulu için akım yoğunluğu 80 mA/cm^2 , başlangıç tuz konsantrasyonu 1 mol/L ve asit/tuz çözeltileri başlangıç hacim oranını $0,67\text{-}0,83$ aralığında olarak raporlanmıştır.

Yan ve arkadaşları (Yan *et al.* 2018), BMED ve hollow fiber membran kontaktörden (HFMC) oluşan hibrit bir sistem kullanarak NH_4Cl , NaCl , Na_2SO_4 'den oluşan karışık bir tuz çözeltisinden amonyağın sıyrılmasını incelemiştir. Ayrıca sıyrılan amonyağın karbonsuz enerji taşıyıcısı olarak kullanım potansiyelini araştırmıştır. Sonuçlar, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu 200 mg/L olan atık suyu arıtmak için $0,29 \text{ mAcm}^{-2} \cdot (\text{mg/min})^{-1}$ akım yoğunluğu uygulanması gerektiğini, enerji tüketiminin minimum $63,59 \text{ kJ} \cdot (\text{mol NH}_4^+\text{-N})^{-1}$ olduğunu ve amonyağın sıyırma oranının %65,2'ye ulaşabileceğini göstermiştir.

Solvay Prosesi ve Distilasyon Atığı

Soda külü, geniş bir endüstriyel pazarda talep gören ve çeşitli uygulamalarda kullanılan stratejik bir kimyasal maddedir. Silisyumun kaynama noktasını düşürdüğü için başta cam sanayi olmak üzere kâğıt, deterjan, tekstil, kimyasal madde üretimi, pigment, gıda ve hayvan yemi gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, dünyada ençok kullanılan inorganik kimyasallar listesinde 10. sırada olan soda külü, gelecekte de yoğun şekilde talep edilen bir mineral olacaktır. Şekil 8’de soda külü pazarlama raporu verilerine göre şu anki tüketim miktarı ve 2030 sonuna kadarki öngörülen tüketim miktarları verilmiştir. Şekilde yıllara göre soda külüne olan talep her yıl artış göstermektedir.

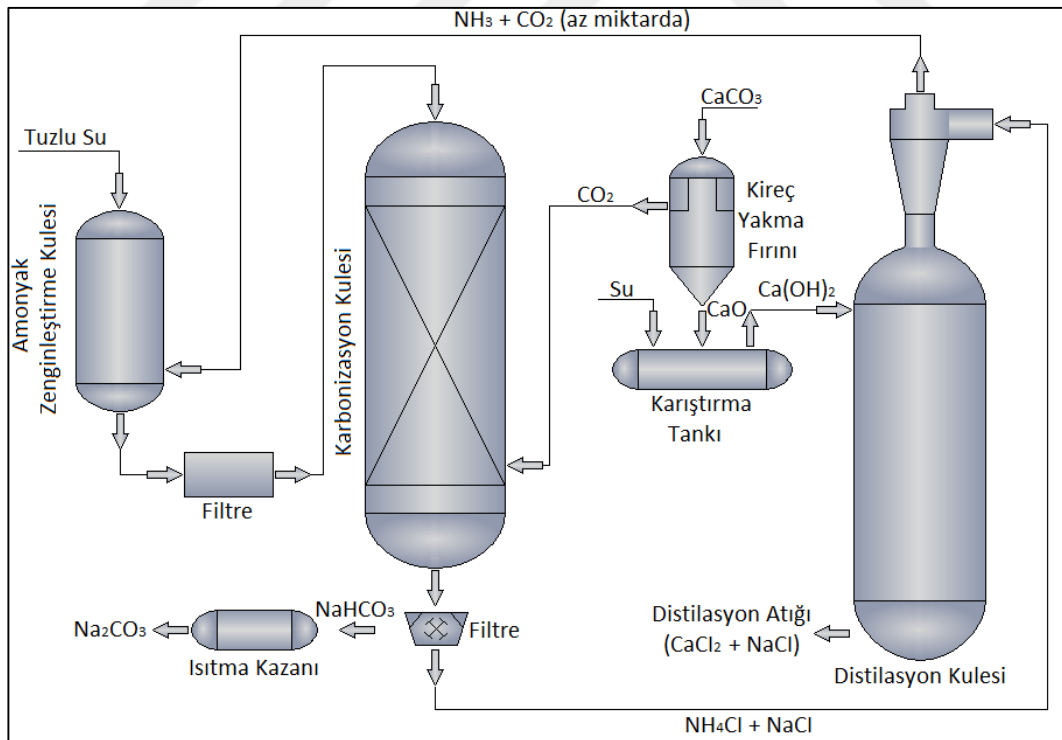
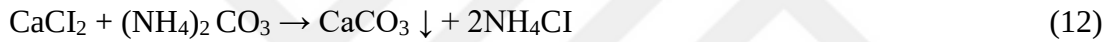


Şekil 8. Sodyum karbonatın pazar değeri ve yıllara göre tahmini artışı (Anonymous 2023)

Doğal olarak çeşitli cevherlerden üretilen soda, doğal kaynakların sınırlı olması nedeni ile birçok ülkede sentetik olarak üretilmektedir. Soda külünün sentetik üretimi, artan endüstriyel talep ve çeşitli uygulamaları nedeniyle büyük bir öneme sahiptir ve en yaygın kullanılan sentetik üretim yöntemi Solvay prosesidir. En yaygın şekilde kullanılan sentetik soda üretim prosesi olan Solvay Prosesi, Şekil 9'da şematik olarak verilmiş olup üretimdeki aşamalar özetlenmiştir.

Ham tuz saflaştırma: Amonyak-Soda prosesinde (Solvay) ilk adım salamuranın hazırlanmasıdır. NaCl çözeltisi, tuz yataklarından çözeltilerin çözülmesiyle veya denizden elde edilir. Bu çözelti, magnezyum ve kalsiyum gibi düşük konsantrasyonlarda yabancı maddeler içerir. Proses ekipmanının ve ürünün içeriğini korumak için bir ön çöktürme işlemine tabi tutulmalıdır. Bu işlemde magnezyumun çökeltilmesi için kireç sütü, kalsiyumun çökeltilmesi için ise soda kullanılır. Tuz çözeltisinde çökeltme işlemi gerçekleştirildikten sonra çöken yabancı maddeler çözeltilerden ayrılır. Bu ara ürüne tuz çökeltisi adı verilir ve amonyak-soda prosesinde oluşan ilk atıktır. Saflaştırılmış tuzlu su, amonyağı absorblamak için bir amonyak zenginleştirme kulesine gönderilir.

Amonyak absorblayıcı: %30'luk tuz çözeltisi, destilasyon kolonundan gelen amonyak (biraz CO₂ içeren) ile absorpsiyon kolonunda doyurulur. Sodyum klorür içinde bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzları gibi safsızlıklar karbonatları halinde çökerler. Amonyaklı tuz çözeltisi, çöken kalsiyum ve magnezyum karbonatları ayırmak için süzülür.



Şekil 9. Solvay prosesiyle soda üretimi akım şeması

Karbonizasyon kulesi: Amonyak gazı ile muamele edilen tuzlu çözelti süzildükten sonra, karbonizasyon kulelerine gönderilir. Amonyaklı tuz çözeltisi aşağıya doğru akarken, kireç fırınından gelen CO₂ kulenin tabanından verilir. CO₂ yukarıya doğru

yükselirken, aşağıya doğru akan amonyaklı tuz çözeltisi ile etkileşerek aşağıdaki reaksiyonu verir:



Filtrasyon: Karbonizasyon kolonunun tabanından alınan NaHCO_3 kristallerini içeren çözelti süzülerek NaHCO_3 ayrılır.

Bikarbonatın Kalsinasyonu: Elde edilen NaHCO_3 , bir fırında ısıtılarak aşağıdaki reaksiyona göre Na_2CO_3 'a dönüştürülür.



CO_2 karbonizasyon kulesine geri beslenir.

Amonyak Geri Kazanma (Distilasyon) Kulesi: NaHCO_3 süzildükten sonra kalan NH_4HCO_3 , NH_4Cl , NaCl ve eser miktarda çeşitli iyonlar içeren çözelti, distilasyon kolonunun üst kısmında buharla ısıtılarak uçucu amonyum bileşikleri çözeltiden ayrılır ve kalan çözeltiye Ca(OH)_2 katılır.



Elde edilen NH_3 ve CO_2 gaz karışımı amonyaklama kolonuna geri beslenir ve kolonun tabanından CaCl_2 çözeltisi alınır.

Kalsinasyon Fırını: Burada kireç taşı yaklaşık 1300 K'e ısıtılarak CO_2 ve CaO elde edilir:



CO_2 gazı karbonizasyon kulesine gönderilirken, kirece su katılarak kireç sütü (Ca(OH)_2) elde edilir ve bu kireç sütü distilasyon kolonuna geri beslenir.

Sistemde meydana gelen toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Sonuç olarak distilasyon atığını oluşturan bileşenler; reaksiyona girmeyen sodyum klorür, kalsiyum klorür ve eser miktarda kireçten oluşur. İçeriği Tablo 1'de ayrıntılı olarak verilen damıtma atığı, Solvay prosesi tarafından üretilen en temel atıktır (Erbil 2004). Bu sistemde üretilen her 1 ton Na_2CO_3 için, distilasyon kolonunda yaklaşık 1,1 ton kuru CaCl_2 'a karşılık gelen 11 ton sıvı atık üretilmektedir. Bu çözeltide NaCl ve NH_4Cl gibi

tuzlar da bulunmaktadır. Bu atık çevreye bırakıldığında göletlere veya nehirlerle karışırsa, buradaki Cl^- konsantrasyonunun ve pH artmasına sebep olacaktır ve doğal hayat üzerine olumsuz etkiler meydana getirecektir.

Tablo 1. Distilasyon atığının bileşenleri

Element	Konsantrasyon (kg/m)
Su	956
CaCl_2	112
NaCl	56
Ca(OH)_2	27
CaCO_3	10
CaSO_4	1
SiO_2	3
NH_3	0,1-0,01

Solvay işlemi distilasyon ünitesinden çevreye yaklaşık olarak üretilen soda külü (Na_2CO_3) başına 12,5 ton sulu atık boşaltılmaktadır (Kasikowski *et al.* 2008). Bu atık su oldukça yüksek bir alkaliniteye sahiptir ve depolama yığınlarından sızan sular nedeniyle toprak tuzlanmasına ve yeraltı suyu kirliliğine neden olmaktadır (Wang *et al.* 2020).

R.N. Jadeja, ve A. Tewari'nin yaptıkları çalışmada (Jadeja and Tewari 2009), Hindistan'ın batı kıyısında Veraval yakınlarında bulunan bölgede soda sanayi atığının civarda yaşayan ve ekonomik değeri bölge halkı için önemli olan *Gelidiella acerosa*, *Gracilaria corticata*, *Soleria robusta*, *Sargassum tenerrimum*, *Padina tetrastrum* gibi alg türlerine etkisini incelemiştir. Bulunan sonuçlar soda külü atıklarının bölgedeki ekolojik popülasyon üzerine önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Bu olumsuz etkilerden dolayı, atık suyun geri kazanılması veya bertaraf edilmesi için birçok çalışma raporlanmıştır.

Bazı çalışmalarda, distilasyon atığı kullanılarak kalsit (Trypuć and Białowicz 2011; Białowicz and Kielkowska 2014; Li *et al.* 2015; Mikhailova *et al.* 2016; Czaplicka and Konopacka-Łyskawa 2019), nano küresel kalsit (Sun *et al.* 2011), ve alçıtaşı (Kasikowski *et al.* 2004) üretilmiştir. Aynı zamanda, Solvay prosesinde köklü bir değişiklik yapmayı amaçlayan iki çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birinde, Solvay prosesini CO_2 , NaCl ve H_2O ile değiştirerek distilasyon atığının oluşumu engellenmeye çalışılırken (Forster 2012), diğer çalışmada ise, Solvay yöntemine alternatif bir süreç önerilmiş ve proton döngülü membran elektroliz ile atıksız soda üretimi düşünülmüştür (Wu *et al.* 2019). Yukarıda bahsedildiği gibi atık suyun bertaraf edilmesine yönelik çalışmalar olsa da, büyük miktarlarda atık hala çevreye salınmaktadır (Wang *et al.* 2020). Ancak, Solvay yöntemi soda külü üretimi için oturmuş ve işleyen bir sistem olduğundan çevresel

zararlarına rağmen halihazırda üretim yapan şirketler prosesi tamamen yenileyecek radikal değişikliklere girmek istememektedir. Bu nedenle, Solvay prosesinde sürdürülebilirlik ve sıfır atık için bu tez çalışması kapsamında, mevcut prosesle kolayca uyumlu ve ölçeklendirilebilir bir BMED sistemi önerilmektedir.



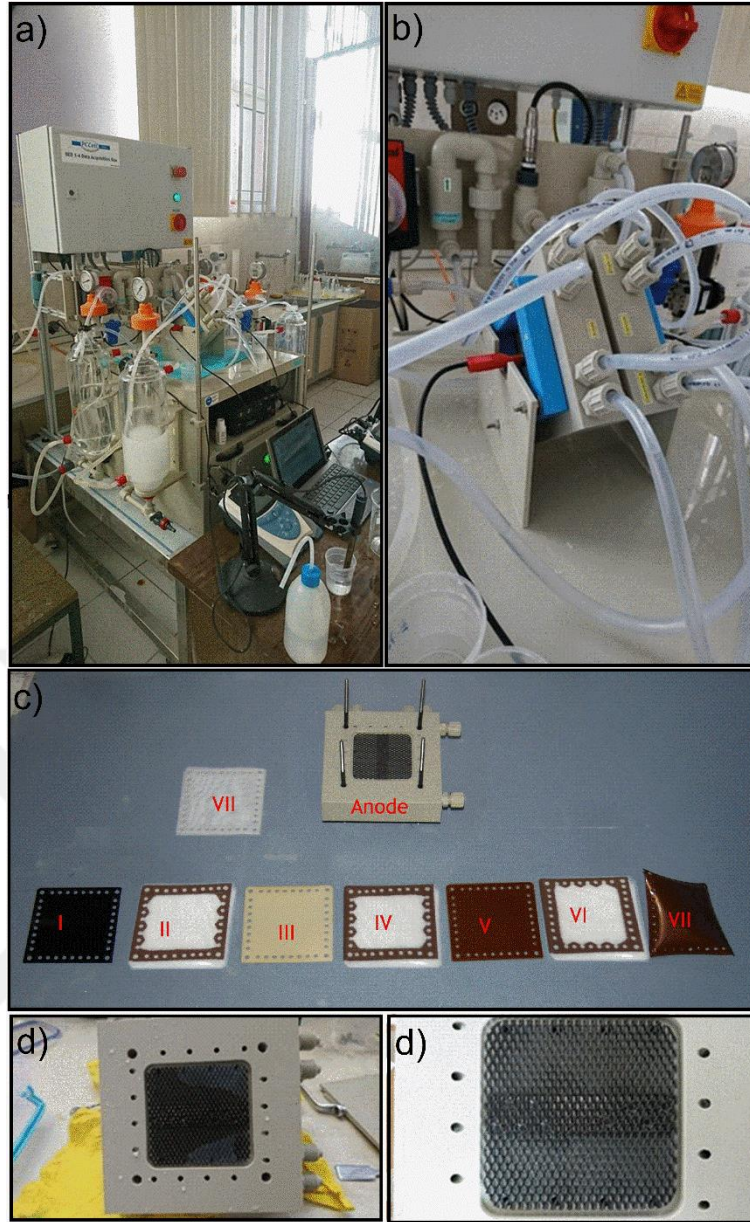
MATERYAL ve YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Simüle tuz çözeltisinin hazırlamak için kullanılan NH_4Cl ve NaCl tuzları, başlangıç asit/baz ve titrasyon çözeltisi hazırlamak için kullanılan NaOH ve HCl , elektrolit çözeltisi hazırlamak için kullanılan Na_2SO_4 ve titrasyon sırasında indikatör olarak kullanılan fenolftalein ve metil oranj, Merck firmasından temin edilmiştir. BMED hücresi, BM, AEM CEM ve spacerlar ise, PCCell firmasından temin edilmiştir. Kullanılan AEM ve CEM özellikleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Deneylerde PCCell Gmbh tarafından üretilen PCCELL ED 64 004 model elektrodializ sistemi kullanılmıştır ve Şekil 10’da gösterilmektedir. Sistem; BMED hücresi, 4 adet filtreli akış ölçer, 4 adet peristaltik pompa, 4 adet ceketli cam reaktör, 4 adet akış yollarındaki ve reaktördeki hidrolik basıncı ölçen manometre, 2 adet hem ısıtma hem de soğutma yapabilen su sirkülatörü (Jumo), diz üstü bilgisayar (Hp), doğru akım güç kaynağı, verilerin işlendiği ve depolandığı elektronik kontrol birimi, arayüz programı, bir pH ölçer, iki sıcaklık ölçer ve iki iletkenlik ölçerden oluşmaktadır.

BMED hücresi; katot, anot, AEM, CEM, bipolar membran (BM) ve spacerlardan oluşmaktadır. Hücre içerisinde iyon değiştirici, BM ve spacerlar kullanılarak kompartmanlar oluşturulmuştur. Şekil 11’de tekrar eden kompartman asit, baz ve besleme (tuz) bölmelerinden oluşmaktadır. Her bir kompartmanda besleme (tuz çözeltisi), asit ve baz çözelti akışları bulunmaktadır. Ayrıca, anot ve katot hücrelerinde iyonik akımı sağlamak amacı ile elektrolit diye isimlendirilen Na_2SO_4 çözelti akımı bulunmaktadır. Her bir çözeltinin kompartman içerisindeki akış yönleri spacerlar vasıtası ile tayin edilmektedir. Tuz tankındaki çözelti proses müddetince tuzsuzlaşarak seyrelirken asit ve baz tankındaki çözeltiler daha konsantre hale gelmektedir. Hücre kimyasallara karşı dirençli olması bakımından iskelet yapısı polipropilenden, bağlantı yerleri de polietilenden imal edilmiştir ve kullanılan hücre Şekil 10b’de gösterilmektedir. Membran boyutları 11x11 cm olup iyonların geçiş sağladığı etkin membran alanı 64 cm^2 (8x8)’dir kullanılan membranlar Şekil 10c’de sunulmuştur. BMED hücresinde kullanılan anot ve katot Pt kaplamalı karışık metal oksitlerdir ve Şekil 10d’de sistemde kullanılan anot ve katot yapıları görülmektedir.



Şekil 10 a) PCCell ED 64 004 BMED sistemi b) İskelet yapısı polipropilen ve bağlantı elemanları polietilen olan BMED hücresi c) BMED deneylerinde kullanılan membranlar, spacerlar ve dizilim sırası (I katyon değişim sonlandırıcı membran, II asit spacer, III anyon değişim membran, IV tuz spacer, V katyon değişim membran, VI bipolar membran, VII sonlandırıcı spacer) d) BMED deneylerinde kullanılan anot ve katot

Tablo 2. Elektrodializ için kullanılan membran özellikleri (PCCell Gmbh)

	Anyon değiştirici membran (AEM)	Katyon değiştirici membran (CEM)
Kullanım yeri	Monovalent Asit	Standart desalinasyon
Membran tipi	Kuvvetli alkali (amonyum)	Kuvvetli asidik (sülfonik asit)
Aktarım katsayısı	>0,95	>0,95
KCl (0,1 / 0,5 N) ^(a)		
Asit (0,7/3 N)	55	
Direnç / Ωcm^2	~ 2	~ 2,5
Su içeriği ağırlıkça (%)	~ 7	~ 9
İyon değişim kapasitesi kuvvetli bazik (meq/g)	ca 1,14	
İyon değişim kapasitesi zayıf bazik (meq/g)	ca 0,45	n/a
Çekme mukavemeti (kg/cm ²)	4-5	44685
Kalınlık (μm)	160-200	160-200
Takviye ^(d)	Polyester	Polyester
Sevk edilen iyonik form	Cl^-	NH_4^+

a) Potansiyometrik hesaplandı b) Gözlenen akım verimleri c) Glukonat d) Opsiyonel takviye: Polyamid, polyethere

Deney setinin deneysel çalışma için hazırlanması

- ✓ BMED reaktörüne membranlar BM-AEM-CEM-BM bir 3 odalı bir hücre olacak şekilde deney şartlarına göre istenilen sayıda dizilmiş ve reaktör civata ve somonlar vasıtası ile sıkıştırılmıştır.
- ✓ Saf su ile hücreden herhangi bir sızıntı olup olmadığına bakılmıştır. Sızıntı yok ise reaktör deney için BMED sistemine bağlanmıştır.
- ✓ Deney şartlarına bağlı olarak hazırlanacak her bir çözelti için ultra saf su (0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) kullanılmıştır. Asit, baz, elektrolit ve simüle tuz çözeltileri belirlenen hacim ve molariteye göre hazırlanmıştır. Asit ve elektrolit reaktörüne bir adet, tuz ve baz reaktörüne de bir adet su ile ısıtma-soğutma yapabilen termostat bağlanmıştır. Deneye başlamadan önce su sirkülatörleri deneyin çalışılacağı sıcaklığa ayarlanmış ve asit, baz, tuz ve elektrolit çözeltileri ceketli cam reaktörlere doldurularak çözeltilerin istenilen sıcaklığa gelmesi beklenilmiştir.
- ✓ Reaktörlerde uniform bir sıcaklık elde edildikten sonra bilgisayardan BMED sisteminin kontrolünü sağlayan program açılmıştır.

- ✓ Deney şartlarına göre çalışılacak akım, voltaj değerleri ve programın ölçüm alırken çizeceği grafiklere ait zaman eksenini için birim değeri belirlenmiştir.
- ✓ Deney verilerinin depolanacağı klasör belirlenmiştir.
- ✓ Cam reaktörler ile BMED hücresi arasındaki bağlantı hortumları ve pompalarda oluşan havanın giderilmesi için ilk olarak her bir reaktördeki çözelti kendi içerisinde sirküle ettirilmiştir.
- ✓ Hidrolik akış hatlarındaki hava giderildikten sonra, çalışılacak akış hızları deney şartlarına göre ayarlanarak pompalar kapatılmış ve tanklar Şekil 10b’de gösterildiği gibi membran hücresine bağlanmıştır.
- ✓ Membranlar arasındaki ve anot/katot bölmesindeki havanın giderimi için peristaltik pompalar çalıştırılmış ve ilgili çözeltiler deneye başlamadan önce sirküle ettirilerek BMED hücresindeki havanın da giderimi sağlanmıştır.
- ✓ Daha sonra, istenen akım-voltaj değerleri programdan ayarlanarak doğru akım güç kaynağının anot ve katot uçları hücreye bağlanmış ve deney başlatılmıştır.

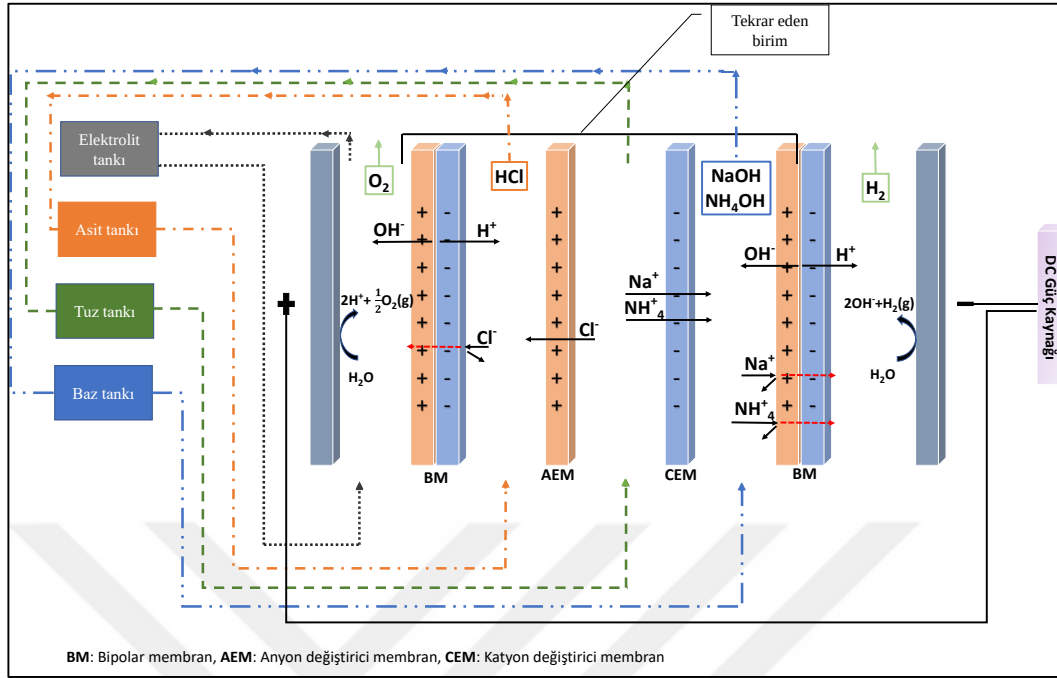
Sistemden, belirli aralıklarla, her bir tankın altında bulunan vanalardan ayrı ayrı numuneler alınmış ve alınan bu numunelerden otomatik pipetler kullanılarak anyon, katyon, asit ve baz analizleri için numuneler hazırlanmıştır. Asit ve baz kimyasal yöntemle analiz edilmiştir. Kullanılan program vasıtasıyla sistemde entegre olarak bulunan ölçüm cihazlarından eş zamanlı olarak datalar ve buna bağlı grafikler alınmıştır. Alınan grafik ve veriler sistemin çalışması boyunca sürekli olarak kontrol edilmiştir. Deney süresinin sonunda membran hücresine bağlı DC güç kaynağı kapatılıp pompalar durdurulmuş ve termostatlar kapatılarak yapılan çalışma kaydedilmiştir. Tanklardaki çözeltiler, altında bulunan vanalardan atık olarak tahliye edilmiştir.

Yöntem

Çözeltiler hazırlanıp deney yukarıdaki prosedüre göre başlatıldığında potansiyel fark uygulanması ile, BMED hücresinde anot tarafında suyun yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşmekte ve O_2 gazı ile birlikte H^+ anyonu açığa çıkmaktadır. Katot tarafında ise, su elektron alarak hidrojen gazı ve hidroksit iyonlarını oluşturarak indirgenmektedir.

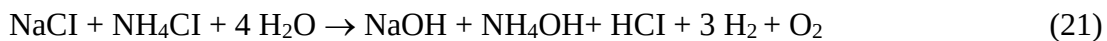
BMED hücresi içerisinde asit, baz, tuz bölmesinden oluşan kompartman, anot ve katot hücresi Şekil 11’de şematize edilmiştir. AEM pozitif yüklü fonksiyonel gruplar içeren polimerik bir malzemedir. İçeriğinde bulundurduğu pozitif yüklü gruplarla monovalent

katyonların geçişine izin verip negatif yüklü grupları engelleyerek seçici geçirgenlik sağlamaktadır.



Şekil 11. BMED hücresinin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında amonyum yüklü gruplar bulunan AEM kullanılmış ve bu yapıya ait özellikler Tablo 2’de verilmiştir. CEM negatif yüklü fonksiyonel gruplar içeren polimerik malzemedir. İçeriğinde bulundurduğu negatif yüklü gruplarla monovalent anyonların geçişine izin verip katyonların geçişini engelleyerek seçici geçirgenlik sağlamaktadır. Bu çalışmada sülfonik gruplar içeren CEM kullanılmıştır ve bu yapıya ait özellikler Tablo 2’de verilmiştir. BM ise bir katyon değiştirici ve bir anyon değiştirici olmak üzere iki katman ve bu iki katman arasında yer alan suyun hidrolizini sağlayan katalitik bir ara yüzeyden oluşmaktadır. Bipolar membran içerisine transfer olan su molekülleri, uygulanan potansiyel fark ve membranların katalitik etkisi ile kolayca H^+ ve OH^- iyonlarına ayrılmaktadır. Elde edilen H^+ iyonları katyon değiştirici tabakadan geçerek katot tarafına doğru ilerlerken, OH^- iyonları anyon değiştirici tabakadan geçerek anot tarafına doğru hareket ederler. Besleme çözeltisindeki tuz ($NaCl + NH_4Cl$), sulu ortamda iyonlaşarak katyon ve anyon değiştirici membranlardan geçiş sağlamaktadır. Tuz çözeltisindeki katyonlar (Na^+ , NH_4^+) CEM’den transfer olarak BM’nin anyon değiştirici tarafından gelen OH^- iyonları ile birleşip baz ($NaOH + NH_4OH$) oluşturmaktadır. Katyonlar (Cl^-) ise AEM’den transfer olarak BM’nin katyon değiştirici tarafından gelen H^+ iyonları ile birleşip asit (HCl) oluşturmaktadır. Nihayi toplam hücre reaksiyonu aşağıda verilmiştir:



Optimizasyon

Optimizasyon, günümüzün karmaşık ve çok boyutlu problemlerini çözmek için önemli bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. Birçok sektörde, kaynakların verimli ve etkili bir şekilde kullanılması, maliyetlerin azaltılması, performansın artırılması ve sürdürülebilirliğin sağlanması hedeflenmektedir. Optimizasyon, bu hedeflere ulaşmak için nicel ve nitel problemleri çözmek için kullanılan matematiksel hesaplama tekniklerinin kullanıldığı bir disiplindir. Optimizasyon çalışmaları, gerçek dünyanın karmaşıklığına uygun çözümler üretmeyi amaçlayarak, tasarım, üretim, dağıtım, lojistik, enerji yönetimi ve mühendislik gibi farklı alanlarda uygulanmaktadır.

Optimizasyon problemleri, genellikle belirli hedeflere ulaşmanın, kısıtlar altında en iyi çözümü bulmanın arayışını içermektedir. Bu süreçte, farklı parametreler, değişkenler ve kısıtlamalar dikkate alınmaktadır. Optimizasyon algoritmaları ve yöntemleri, bu karmaşık yapıları modellemek, analiz etmek ve optimize etmek için kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, optimizasyonun etkili bir yöntemi olan Taguchi Optimizasyonu kullanılmıştır. Taguchi Optimizasyonu, tasarım ve üretim süreçlerinde faktörlerin ve değişkenlerin etkilerini analiz etmek, varyansı azaltmak ve istenilen sonuçları elde etmek amacıyla geliştirilmiş bir metodolojidir. Taguchi yaklaşımı, tasarım alanını sistematik bir şekilde keşfetmek ve optimal çözümler üretmek için tasarım parametrelerinin ve faktörlerinin etkilerinin anlaşılmasına yardımcı olmaktadır (Taguchi 1987).

Taguchi yöntemi, tasarım ve üretim süreçlerini optimize etmek amacıyla geliştirilmiş bir metodolojidir. Bu yöntemde, tasarım faktörleri ve değişkenleri dikkate alınarak, ürün veya süreç performansının istenen hedefe ne kadar yakın olduğunu değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmeyi yaparken, performansın varyasyonlarını anlamak ve azaltmak, Taguchi'nin yaklaşımının temel amacı olmaktadır.

Performans istatistiği, bir tasarım veya üretim parametresinin istenen performans ölçütüne etkisini nicel olarak ifade etmektedir. Bu istatistik, genellikle kalite ölçütleri veya maliyet gibi ölçülebilir sonuçlarla ilgilidir. Taguchi, performans istatistiğini "S/N Oranı" olarak adlandırılmaktadır. "S/N Oranı", "Sinyal-Gürültü Oranı" olarak da bilinmekte ve istenen performans sinyali olarak düşünülen değerlerin varyasyonuna oranlamaktadır. Bu oran, sinyalin ne kadar baskın olduğunu ve gürültünün ne kadar düşük olduğunu ifade etmektedir.

Taguchi, S/N oranı karakteristiği 3 şekilde formülize etmiştir:

- ✓ En büyük en iyi
- ✓ En küçük en iyi
- ✓ Nominal değer en iyi

En büyük en iyi için:

Bu formülasyon, performans değeri ne kadar yüksek olursa o kadar iyi olduğu durumlar için kullanılır. Eşitlik 22’de y ’nin hedef değeri sonsuzdur.

$$SN_L = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right] \quad (22)$$

En küçük en iyi için:

Bu formülasyon, performans değeri ne kadar düşük olursa o kadar iyi olduğu durumlar için kullanılır. Eşitlik 23’de kalite değişkeni y ’nin hedef değeri sıfırdır.

$$SN_S = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right] \quad (23)$$

Hedef değer en iyi için:

Bu formülasyon, performans değeri belirli bir nominal değere yakın olduğu durumlar için kullanılır. Eşitlik 24’de kalite değişkeni y için belirli bir hedef değer (örneğin tane boyutu gibi) verilmiştir.

$$SN_N = -10 \log \left(\frac{\overline{y^2}}{S} \right) \quad (24)$$

Her üç problemde de amaç, S/N oranını maksimize etmektir. Taguchi’ye göre, S/N oranlarının maksimize edilmesi, bir yandan sinyali artırırken, diğer yandan da varyansı azaltmaktadır (Şirvancı, 1997). Yukarıdaki denklemlerde; n tekrar edilen deney sayısını, y performans değerini ifade etmektedir. Bir proseste amaç maksimum değere ulaşmak ise, SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimum olmaktadır. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa, bu durumda SN_S ’yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimum olmaktadır. S/N Oranları, farklı faktör kombinasyonlarının performans etkisini karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Yüksek bir S/N oranı, istenen performansa daha yakın olduğu anlamına gelmekte iken, düşük bir S/N oranı performansın hedeften uzaklaştığını göstermektedir. Taguchi yöntemi, bu S/N oranlarını analiz ederek en iyi parametre

kombinasyonlarını belirlenmesine ve tasarım veya üretim süreçlerinin optimize edilmesine yardımcı olmaktadır. Taguchi yönteminde optimum çalışma şartlarına karşılık gelen deney, yapılan deney planında mevcut değilse performans değeri (Phadke *et al.* 1983),

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (25)$$

eşitliği yardımı ile tahmin edilebilmektedir. Burada; Y_i , i . deneyin tahmin edilen performans değeri, X_i , i . deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i , deneysel hata olarak tanımlanmaktadır. Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse, Eşitlik 24 kullanılmadan önce elde edilen yüzde değerlerinin omega dönüşümü yapılmaktadır. Daha sonra elde edilen değerlerden optimum şartlar için tahmin edilen omega (Ω) değeri hesaplanmakta ve aynı eşitlik kullanılarak ters dönüşüm yapılmaktadır (Taguchi, 1987):

$$\Omega(db) = -10 \log \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (26)$$

Burada $\Omega(db)$, desibel değer ve p deneysel olarak elde edilen yüzde değeri ifade etmektedir. Eşitlik 28 ilave modelin uygun olup olmadığını belirlemek için deneysel veriler kullanılarak hesaplanmış bir tahmin olduğundan, tahmini hata için güven aralığı değerlendirilmelidir. (Phadke, 1989). Tahmini hata, gözlenen p ile tahmin edilen p arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Tahmini hata için güven aralığı (S_e) aşağıdaki eşitlikler yardımı ile bulunmaktadır:

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left(\frac{1}{n_0} \right) \sigma_e^2 + \left(\frac{1}{n_r} \right) \sigma_e^2} \quad (27)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hata kareleri toplamı}}{\text{Hata için serbestlik derecesi}} \quad (28)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{Ai}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{Bi}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{Ci}} - \frac{1}{n} \right] + \dots \quad (29)$$

Burada; S_e iki standart sapmanın güven aralığı, n deney tasarımındaki deney sayısı, n_r doğrulama deneyinin tekrar sayısı ve n_{Ai} , n_{Bi} , n_{Ci} , A , B , C parametrelerinin i . seviyelerinin numarasını ifade etmektedir. Eğer tahmini hata, bu sınırlar dışında ise, bu modelin uygun olmadığını düşünülmektedir (Phadke, 1989).

Optimizasyon çalışması neticesinde; oluşan asit/baz miktarı, asit/baz % dönüşümü, tuz kompartmanından asit ve baz kompartmanına geçen iyon akısı, asit ve baza dönüşen

kg tuz başına harcanan enerji, asit ve baz safsızlığı çıktıları alınmıştır. Bu çıktıların her biri için Taguchi S/N oranı hedef değerin uygunluğuna göre yukardaki eşitliklerle hesaplanmıştır. Bu oran en büyük en iyi olan değerler için Eşitlik 22 ile hesaplanırken, en küçük en iyi için Eşitlik 23'e göre hesaplanmıştır.

Taguchi'nin ANOVA (Varyans Analizi) yaklaşımı, Taguchi yönteminin temel bir bileşenidir ve tasarım deneylerinin sonuçlarını analiz etmek için kullanılmaktadır. ANOVA, bir dizi faktörün veya değişkenin, bir deneyin sonuçlarını nasıl etkilediğini anlamak için istatistiksel bir yöntemdir. Taguchi'nin tasarım deneylerinde ANOVA'nın kullanılma amacı, tasarım faktörlerinin performans üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve en etkili faktörleri veya faktör kombinasyonlarını belirlemektir.

Taguchi ANOVA'sı, farklı faktör seviyeleri arasındaki varyansları analiz ederek hangi faktörlerin performans üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu yöntem, faktörlerin ve faktör seviyelerinin performans üzerindeki etkilerini sinyal ve gürültü bileşenleri olarak değerlendirmektedir. Sinyal bileşeni, performansı etkileyen faktörlerin etkisini temsil ederken, gürültü bileşeni ise diğer faktörlerden kaynaklanan rastgele varyasyonu temsil etmektedir. Bu yöntemle, her bir faktörün performans üzerindeki etkisi nicel olarak ifade edilmekte ve böylece en etkili faktörler ve faktör seviyeleri belirlenmektedir.

Taguchi optimizasyonu ile elde edilen veriler arasından en iyisini seçmek için çok kriterli karar verme yöntemlerinden TOPSIS (technique for order preference by similarity to ideal solutions) ve MOORA (multi objective optimization on the basis of ratio analysis) yöntemleri kullanılmış ve bunların karşılaştırılması yapılarak sonuçların güvenilirliği ortaya konulmuştur.

ÇKKV Metodu ve TOPSIS, MOORA Yöntemleri

Karar verme, belirlenen amacı gerçekleştirmek için mevcut seçenekler arasından, belirlenen ölçütler dikkate alınarak en uygun olanın seçilmesi, olarak tanımlanmaktadır. ÇKKV ise; var olan somut ve soyut ölçütlere veya niteliklere göre, ilgili yöntem ve proseslerle seçeneklerin en iyi olanını sıralamak, sınıflandırmak ya da seçmek için kullanılmaktadır. ÇKKV'nin üç temel aşaması vardır. Bunlar;

- İlgili ölçütler ve alternatiflerin belirlenmesi,
- Ölçütlerin önem derecesini gösteren ağırlıkların tespit edilmesi ve seçeneklerin bu ölçütlere göre değerlendirilmesi,

- Sayısal değerleri, belirlenen yönteme göre işleyerek her bir seçeneğin sıralamasının belirlenmesidir.

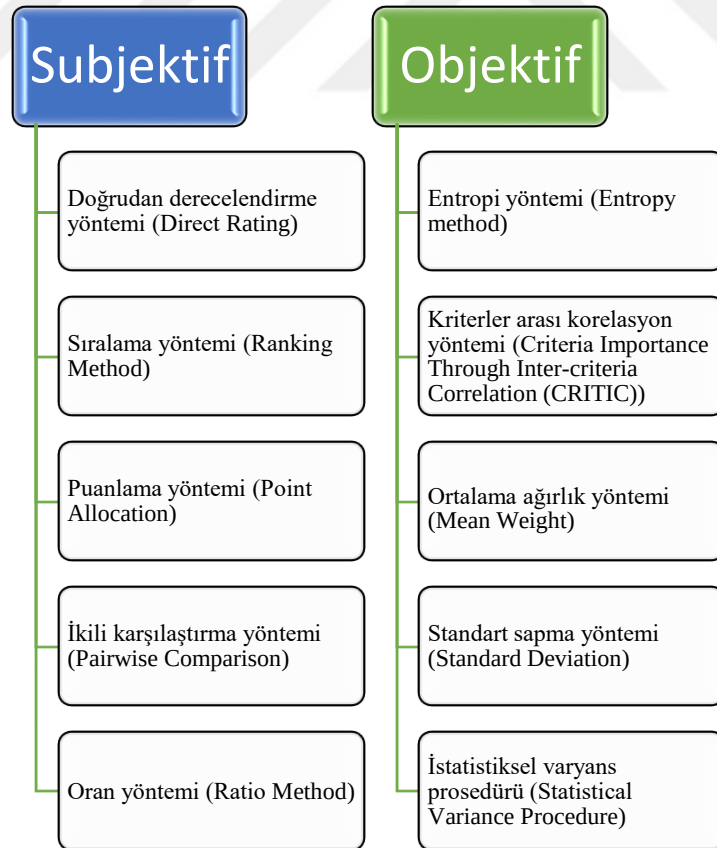
İlgili ölçütler ve alternatiflerin belirlenmesi

Bu tez kapsamında, ölçütler ve alternatifler Taguchi optimizasyonu ile belirlenmiştir. Deneyler 6 faktör ve 5 seviyeli olarak L_{25} ortogonal deney sistemiyle çift tekrarlı olarak yapılmıştır. Sonuçlar neticesinde alınan çıktılar 10 farklı ölçüte göre hesaplanmıştır.

Ölçütlerin önem derecesini gösteren ağırlıkların tespit edilmesi

Ölçütlerin ağırlıklandırılması ÇKKV problemlerinde önemli bir yere sahiptir. Ölçütleri önem derecelerine göre sıralamanın nihai karara etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle ÇKKV’de birçok ağırlıklandırma metodu kullanılmış, aynı zamanda birçok sınıflandırma da yapılmıştır (Zardari *et al.* 2015).

En temel sınıflandırma çalışılan sistemin subjektif veya objektif olmasına göre yapılmıştır. Buna göre, Şekil 12’de ağırlıklandırma yöntemlerinin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 12. Ağırlıklandırma yöntemlerinin sınıflandırılması

Bu tez çalışmasındaki deneysel veriler objektif metotlarla değerlendirilmiştir. Objektif metotlar arasında da Eşit Ağırlıklı, Standart Sapma ve İstatiksel Varyans metotları hesaplama kolaylıklarından dolayı tercih edilmiş ve bu yöntemlere göre ağırlıklar hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Ölçütlerin Normalizasyonu

ÇKKV problemlerinde ölçüm birimlerinin aynı olmaması durumunda normalizasyon işlemi yapılarak ölçütler bir arada incelenebilmektedir. Temelde üç farklı normalizasyon yöntemi bulunmaktadır, bunlar:

- Vektörel normalizasyon
- Doğrusal normalizasyon
- Monoton olmayan normalizasyon

Farklı ÇKKV yöntemlerinde farklı normalizasyon yöntemi kullanmakta hatta aynı ÇKKV yöntemi için farklı normalizasyon yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalarda görülmektedir. Bununla birlikte Özdağaoğlu'nun yaptığı çalışmalarda bu yöntemlerin farklılıkları ve üstünlükleri ortaya konulmuştur. Bu çalışmalarda vektörel normalizasyon ve doğrusal normalizasyon metotlarının en doğru sonuçları verdiği görülmüştür (Özdağaoğlu 2013; Özdağaoğlu 2014). Bu tez çalışması kapsamında da vektörel normalizasyon yöntemi kullanılmıştır.

TOPSIS ve MOORA yöntemleri

Özbek 2017 yılında yayınladığı kitapta ÇKKV yöntemlerinin mukayesesini yapmış ve MOORA ile TOPSIS'in diğer ÇKKV yöntemlerine göre üstün olduklarını göstermiştir. MOORA yönteminde, tüm ölçütler dikkate ve değerlendirmeye alınmakta, karar seçenekleri ve ölçütler arasındaki etkileşimler kümülatif olarak incelenmekte ve subjektif ağırlıklı normalleştirme yerine objektif değerler kullanılmaktadır. Bu yönleri ile de diğer ÇKKV yöntemlerine göre avatajlıdır. TOPSIS yöntemi karışık algoritmalar ve matematiksel modeller içermeyen basit bir teknik olması ve aynı zamanda sonuçların kolay yorumlanabilmesi ve anlaşılabilmesi ile diğer yöntemlere üstünlük sağlamıştır (Özbek 2017). Ayrıca bu iki ÇKKV yöntemi güvenilirliğinin yüksek olması sebebiyle de tercih edilmektedir.

MOORA (multi objective optimization on the basis of ratio analysis) Brauers ve Zavadskas tarafından 2006 yılında geliştirilen ve ÇKKV problemlerinin çözümünde son yıllarda sıklıkla kullanılan yeni bir yöntemdir. Bu yöntem minimizasyon ve

maksimizasyon yönlü ölçütlerin gruplandırılmasına dayanmaktadır. Yöntemin çıktıları her bir karar seçeneği için nesnel değerler ortaya koymaktadır. Elde edilen karar seçenekleri kolay bir şekilde karşılaştırılabilmektedir (Tansel İç and Yıldırım 2013).

MOORA Uygulama Adımları

1. Adım: Uygun Taguchi deney tasarımı kullanılarak deney sonuçları elde edilmektedir,
2. Adım: Amaca uygun S/N oranları hesaplanmaktadır,
3. Adım: Hesaplanan S/N değerleriyle karar matrisi oluşturulmaktadır (Özbek 2017),

$$X_{ij} \begin{bmatrix} X_{11} & \cdots & X_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{m1} & \cdots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n \quad (30)$$

4. Adım: Her bir alternatif için vektörel normalizasyon Eşitlik 31 kullanılarak yapılmaktadır,

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij}}{[\sum_{i=1}^m X_{ij}^2]^{1/2}} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (31)$$

5. Adım: Normalize edilmiş maksimizasyon yönlü performans değerleri toplamından, minimizasyon yönlü performans değerleri toplamı Eşitlik 32’de gösterildiği gibi çıkarılmaktadır,

$$y_i = \sum_{j=1}^g x_{ij}^* - \sum_{j=g+1}^n x_{ij}^* \quad (32)$$

7. Adım: Eşitlik 33’de gösterildiği gibi ağırlıklandırılmış normalize matris elde edilmektedir.

$$y_i = \sum_{j=1}^g w_j x_{ij}^* - \sum_{j=g+1}^n w_j x_{ij}^* \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (33)$$

TOPSIS (technique for order preference by similarity to ideal solutions) Hwang ve Yoon tarafından 1980 yılında geliştirilmiş ve birçok alanda uygulama imkanı bulmuş ÇKKV yöntemidir (Nguyen *et al.* 2018). Yöntem pozitif ideal çözüm (PİS) ve negatif ideal çözüm (NİS) olmak üzere iki temel noktaya dayanmaktadır; PİS’e en yakın mesafe ve NİS’e en uzak mesafedeki seçeneği belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu yöntemde tüm verilerin PİS ve NİS’e olan uzaklıkları hesaplanmakta ve PİS’e en yakın NİS’e ise en uzak mesafede olan karar seçeneği en iyi karar olarak kabul edilmektedir (Şimşek *et al.* 2018).

TOPSIS uygulama adımları:

1. Adım: Uygun Taguchi deney tasarımı kullanılarak deney sonuçları elde edilmektedir.

2. Adım: Amaca uygun S/N oranları hesaplanmaktadır.

3. Adım: Hesaplanan S/N değerleriyle karar matrisi Eşitlik 34'deki gibi oluşturulmaktadır

$$X_{ij} = \begin{bmatrix} X_{11} & \cdots & X_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{m1} & \cdots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n \quad (34)$$

4. Adım: Her bir alternatif için vektörel normalizasyon Eşitlik 35 kullanılarak yapılmaktadır.

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij}}{[\sum_{i=1}^m X_{ij}^2]^{1/2}} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (35)$$

5. Adım: Ağırlıklı standart karar matrisi Eşitlik 36'deki gibi oluşturulmaktadır.

$$V_{ij} = \begin{bmatrix} w_1 r_{11} & w_2 r_{12} & \cdots & w_n r_{1n} \\ w_1 r_{21} & w_2 r_{22} & \cdots & w_n r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1 r_{m1} & w_2 r_{m2} & \cdots & w_n r_{mn} \end{bmatrix} \quad (36)$$

6. Adım: Eşitlik 37 ve 38'de gösterildiği gibi pozitif ideal (A^*) ve negatif ideal (A^-) çözümler oluşturulmaktadır.

$$A^* = \{(max v_{ij} | j \in J), (min v_{ij} | j \in J')\} \quad (37)$$

$$A^- = \{(max v_{ij} | j \in J), (min v_{ij} | j \in J')\} \quad (38)$$

7. Adım: Ayrım ölçütlerinin hesaplanması Eşitlik 39 ve 40 kullanılarak yapılmaktadır.

$$S_i^* = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^*)^2} \quad (39)$$

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^-)^2} \quad (40)$$

8. Adım: İdeal çözüme göreli yakınlık Eşitlik 41 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$C_i^* = \frac{S_i^-}{S_i^- + S_i^*} \quad (41)$$

Analizler

Deneyler süresince, sodyum hidroksit, amonyum hidroksit, hidrojen klorür konsantrasyonları belirli zaman aralıklarında kimyasal yöntemle ölçülmüştür. Grafikleri çizilen konsantrasyon ifadesi Eşitlik 42'ye göre hesaplanmıştır.

$$C = \frac{n_t}{V_t} \quad (42)$$

C : Konsantrasyon (mol/L), n_t : Herhangi bir andaki asit ya da bazın mol miktarı, V_t : herhangi bir andaki asit ya da baz hacmidir.

Beslemedeki tuzun ürünlere dönüşüm yüzdesi Eşitlik 43 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% Dönüşüm = \frac{C_t - C_0}{C_{Top}} \times 100 \quad (43)$$

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

Elde edilen ürün bazlı membranlardan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi Eşitlik 44'e göre hesaplanmıştır.

$$N_{iyon} = \frac{n_t - n_o}{A \cdot t} \quad (44)$$

n_t : Herhangi bir andaki asit miktarı(mol), n_o : Başlangıçta asit tankındaki asit miktarı (mol), A : Hücrede kullanılan 5 adet iyon değiştirici membranın aktif alanı (64x5 cm²), t : zaman(h).

BMED hücresindeki enerji tüketimi ve prosesin tamamında tüketilen enerji sırası ile Eşitlik 45 ve 46'ya göre hesaplanmıştır:

$$EC_{hücre} = \frac{\int_0^t U I dt}{60M(C_t V_t - C_0 V_0)} \quad (45)$$

$$E_{toplam} = \frac{V_{hücre}}{m_{d,t}} \int_0^t I_{hücre} dt + 4 * \frac{V_{pompa}}{m_{d,t}} \int_0^t I_{pompa} dt + \frac{m_t c_{p,t}}{m_{d,t}} (T_{deney} - T_{lab.}) + \frac{m_b c_{p,b}}{m_{d,t}} (T_{deney} - T_{lab.}) + \frac{m_a c_{p,a}}{m_{d,t}} (T_{deney} - T_{lab.}) + \frac{m_e c_{p,e}}{m_{d,t}} (T_{deney} - T_{lab.}) \quad (46)$$

U : potansiyel fark(V), I : akım (A), t : deney süresi (dak.), M : mol kütlesi (g/mol), C : numune konsantrasyonu (kg), V : numune hacmi (L) ve alt indis 'o' başlangıç zamanını ifade ederken 't' numunenin alındığı zamanı ifade etmektedir. Ayrıca V_{pompa} : 210 V; I_{pompa} : 10 mA; $m_{d,t}$: dönüşen tuz (kg); T_{lab} : 20 °C; m_t : tuzlu çözeltinin kütlesi (kg); m_b : başlangıç baz çözeltisinin kütlesi (kg); m_a : başlangıç asit çözeltisinin kütlesi (kg); m_e : elektrolit çözeltisinin kütlesi (kg) ; c_p : ısınma ısısı (j/kg.°C)

Her bir deney sonunda asit tankında HCl ve su, baz tankında NaOH, NH₄OH ve su, tuz tankında su bulunması gerekmektedir. Her bir tank için belirtilen ürünler dışındaki tüm kimyasallar safsızlık olarak tanımlanmıştır.

Anyon ve katyon analizi

Analiz için iki farklı iyon kromatografi kullanılmıştır. Şekil 13'te verilen iyon kromatografi cihazı (Thermo Dionex ICS 1100) ile amonyum, sodyum, magnezyum ve kalsiyum tayinleri, Şekil 14' te verilen iyon kromatografi cihazı (Thermo Dionex ICS 3000) ile de çözeltilerdeki sülfat ve klor tayinleri yapılmıştır. Analiz için kullanılan iyon kromatografi cihazları ve iyon metre, ppm mertebesinde belirli bir ölçüm aralığına sahiptir. Bu yüzden içerisinde bulunması muhtemel miktarlar göz önünde bulundurularak her numune için yaklaşık bir seyreltme miktarı hesaplanmış ve numuneler seyreltilmiştir.



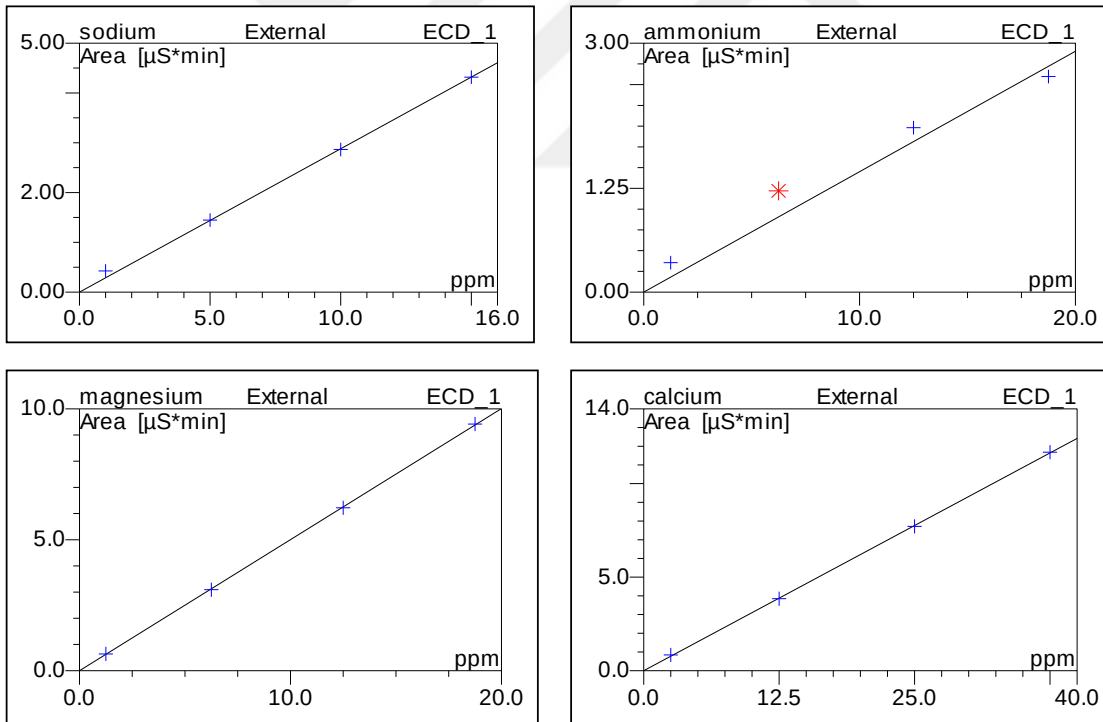
Şekil 13. Katyon analizi için iyon kromatografi cihazı (Thermo Dionex ICS 1100)



Şekil 14. Anyon analizi için iyon kromatografi cihazı (Thermo Dionex ICS 3000)

Analizlerde kullanılan iyon kromatografi cihazlarında çalışılacak olan numune kalibrasyon aralığında ne kadar seyreltik olursa o kadar iyi sonuç alınmaktadır. Deneylerde kullanılan cihazlarda maksimum 50 ppm iyon konsantrasyonlu numuneler çalışılmıştır.

Deney sırasında numunelerin volumetrik titrasyon ile konsantrasyonları tayin edilirken iyon kromatografi analizi için de numune alınmıştır. Volumetrik titrasyon sonucuna göre her bir numune için gerekli olan seyreltme oranı uygulanmıştır. Örneğin 1M HCl numunesi yaklaşık olarak 35,500 ppm Cl^- iyonu ihtiva etmekte iken 2M HCl numunesi 70,000 ppm Cl^- iyonu ihtiva etmektedir. Deneyler sırasında bu konsantrasyon değeri 3,5M HCl değerine kadar çıkmaktadır. Örneği verilen HCl numunelerinin ilkinde 1000 katlık bir seyreltme oranı uygulanırken, diğerine 2000 katlık bir seyreltme oranı ile 35 ppm seviyelerine kadar numuneler seyreltilmiştir. Seyreltme işleminde ise bir seferde maksimum 50 kat seyreltme oranı uygulanarak 1000 kat seyreltme değerlerine ulaşılmıştır. Uygun oranlarda seyreltilen numuneler her bir iyon kromatografi cihazının kendisine ait viallerine belirli miktarlarda konulmuştur. Önceden kalibre edilmiş cihaza, analiz süresince yetecek kadar eluent hazırlanmış ve cihazların dengeye gelmesi beklenmiştir. Bu sürede vialler cihazın numune haznelerine dizilmiştir. Dizilim yapılırken her bir tanka ait çözelti numuneleri art arda verildikten sonra diğer tankın numunelerine geçmeden evvel, yüksek hassasiyet için kromotogramlardan saf su geçirilmiştir.



Şekil 15. İyon kromatografi için kalibrasyon eğrileri

Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ve NH_4^+ iyonlarının sıvı kromatografik ayırımı, ayırma kolonu kullanılarak yapılmıştır. Durgun faz olarak düşük kapasiteli katyon değiştirici ve hareketli faz olarak (eluent) metasülfonik asit kullanılmıştır. Kromatografi cihazında “DIONEX Six Cations Standard” markalı standart çözeltisi ile analiz edilecek iyonların kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Her bir kalibrasyon eğrisi 1 ile 50 ppm konsantrason

aralığında en az 4 numune hazırlanarak çizdirilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Şekil 15’de verilmiştir.

Titrasyon yöntemi ile NH₄OH, NaOH ve HCl analizleri

NaOH ve HCl ile derişimi belirli çözeltiler hazırlanmıştır (0,1M). Bu çözeltiler primer standart madde olan Na₂CO₃ ile ve aynı zamanda 1 N’lik standart NaOH çözeltisiyle titre edilerek net konsantrasyonları belirlenmiştir. Deney süresince belirli aralıklarla numuneler alınarak asit ve baz konsantrasyonları Eşitlik 47’ye göre hesaplanmıştır.

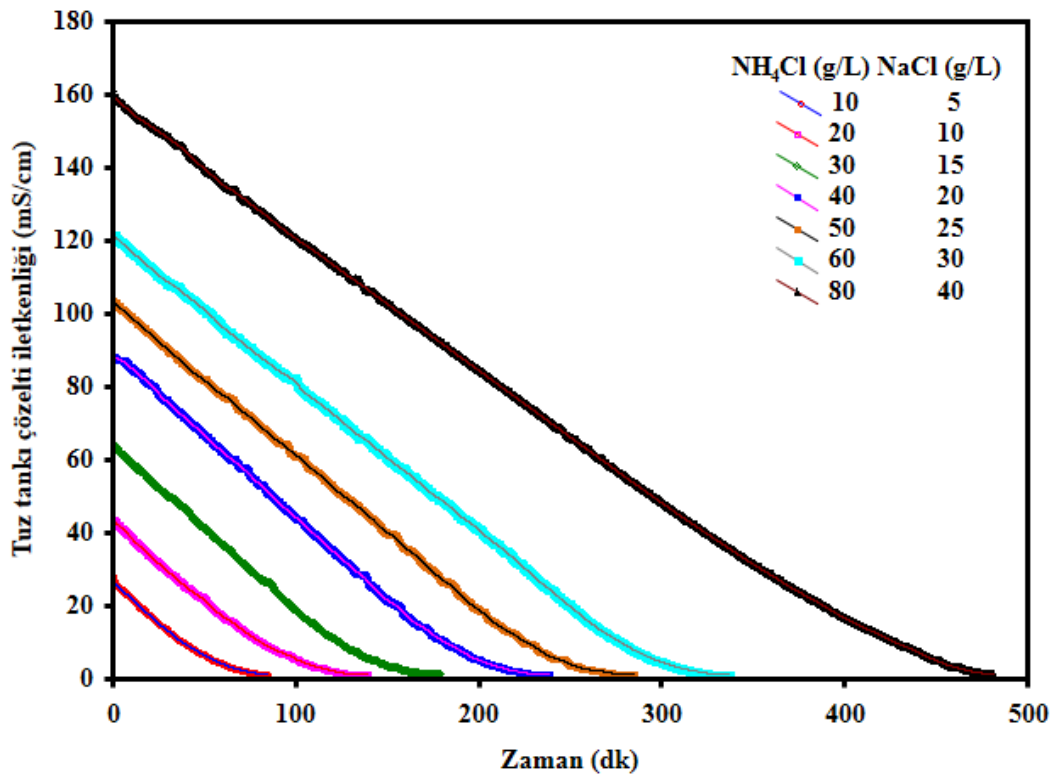
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad (47)$$



BULGULAR ve TARTIŞMA

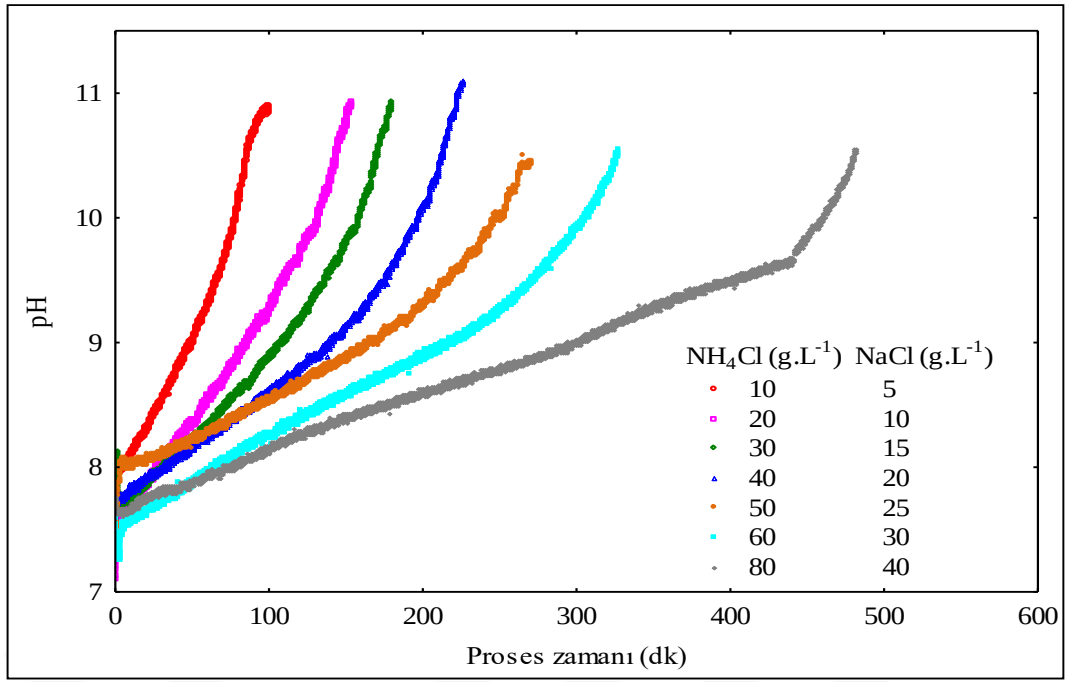
Başlangıç Tuz Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi

Başlangıç tuz konsantrasyonunun desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı, ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için labaratuvar ölçekli BMED sisteminde 7 farklı (10/5, 20/10, 30/15, 40/20, 50/25, 60/30, 80/40) NH_4Cl ve NaCl konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde sıcaklık (25°C), akım/voltaj (2/10, A/V), akış hızı (10 L.h^{-1}) ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,4 M) parametreleri sabit tutularak sadece konsantrasyon parametresi değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm^{-1} ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.



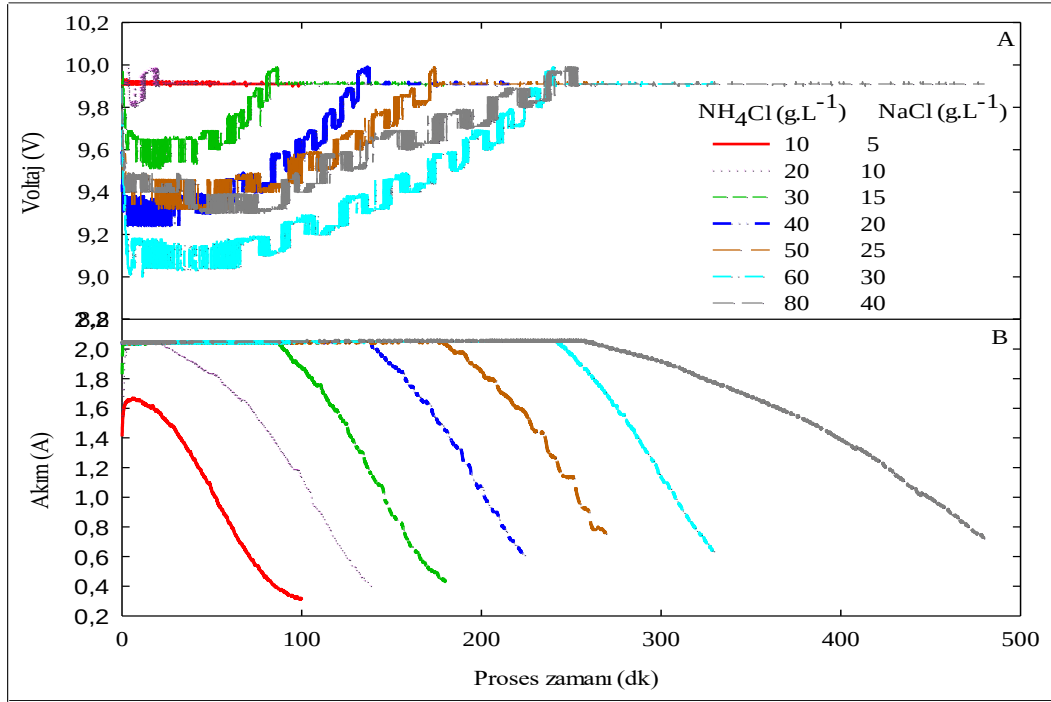
Şekil 16. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi

Şekil 16'da farklı başlangıç tuz çözeltilerinde çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her bir deneyde tuz tankındaki çözeltinin neredeyse tamamı tuzsuzlaştırılmıştır. Her deneyin sonunda grafiklerin lineerlikleri bozulmuş ve proses yavaşlamıştır. Bu durum, deneylerin sonuna doğru tuz çözeltisi içindeki iyon konsantrasyonunun çok az olması, tuz kompartman direncinin artması ve iyonların geri difüzyonuyla açıklanmaktadır. Sistem direncinin ve eş iyon geçişinin artması sebebiyle tuz tankındaki çözelti konsantrasyonu belirli bir seviyenin altına indikten sonra deneyin devam etmesi enerji tüketimini artırmıştır.



Şekil 17. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında çözelti pH'larının zamanla değişimi

Şekil 17’de tuz tankındaki çözeltinin zamanla pH değişimi verilmiştir. Literatür verilerine göre BMED proseslerinde tuz tankı pH’sının proses süresince azaldığı görülmektedir (Paleologou *et al.* 1997; Fu *et al.* 2014). Bu durum proton için anyon değiştirici membranın geçirgenliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Rottiers *et al.* 2014). Aynı zamanda 298 K de H^+ iyon mobilitesi $36,23 \text{ m}^2\text{s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ iken sırasıyla Na^+ , NH_4^+ ve Cl^- nin mobilitesi 5,19, 7,63 ve $7,91 \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ dir (Strathmann 2004). Ancak bu çalışmada her bir deney için zamanla tuz tankındaki pH’nın arttığı görülmektedir. Bu artışın baz tankındaki NH_4OH ’ın pH yüksekliğinden dolayı serbest amonyak (NH_3) formuna geçme eğilimi ve serbest amonyağın da hücreler arasında kolay bir şekilde geçiş yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Serbest amonyağın hücreler arasındaki geçişi Tablo 3’deki çözeltilerin nihai içeriklerinde gösterilmiştir. Tuz tankındaki amonyum iyonlarının oranı diğer iyonlara nazaran en az birkaç kat daha fazla çıkmıştır.

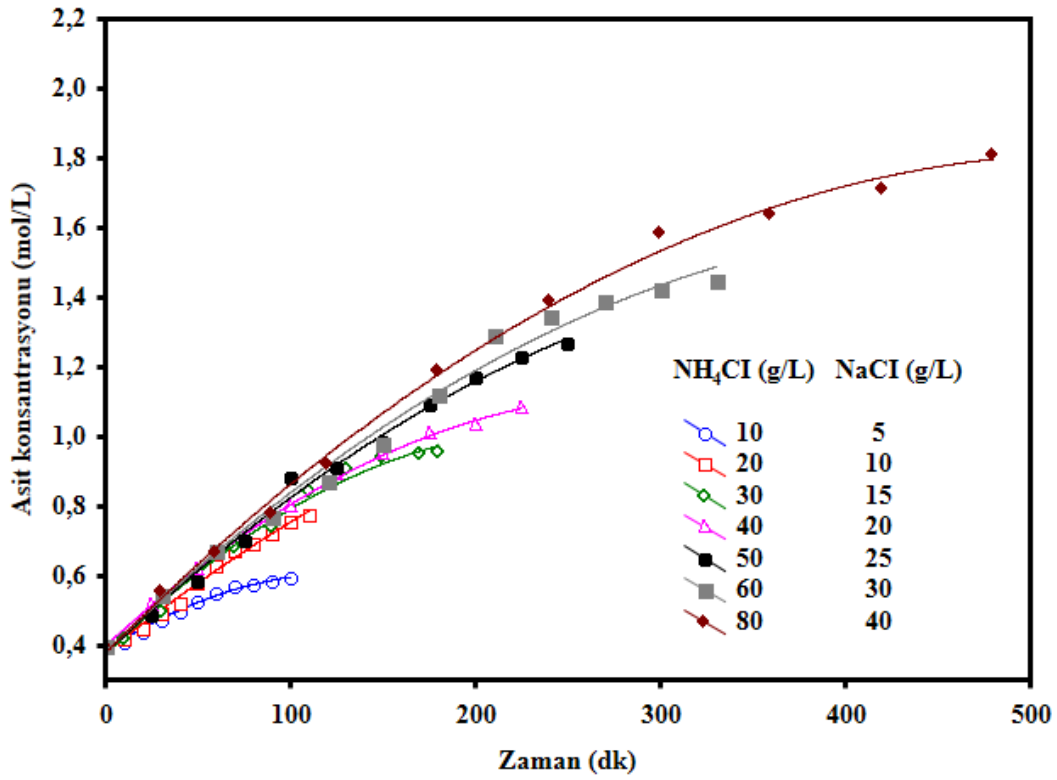


Şekil 18. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında akım ve voltaj değerlerinin zamanla değişimi

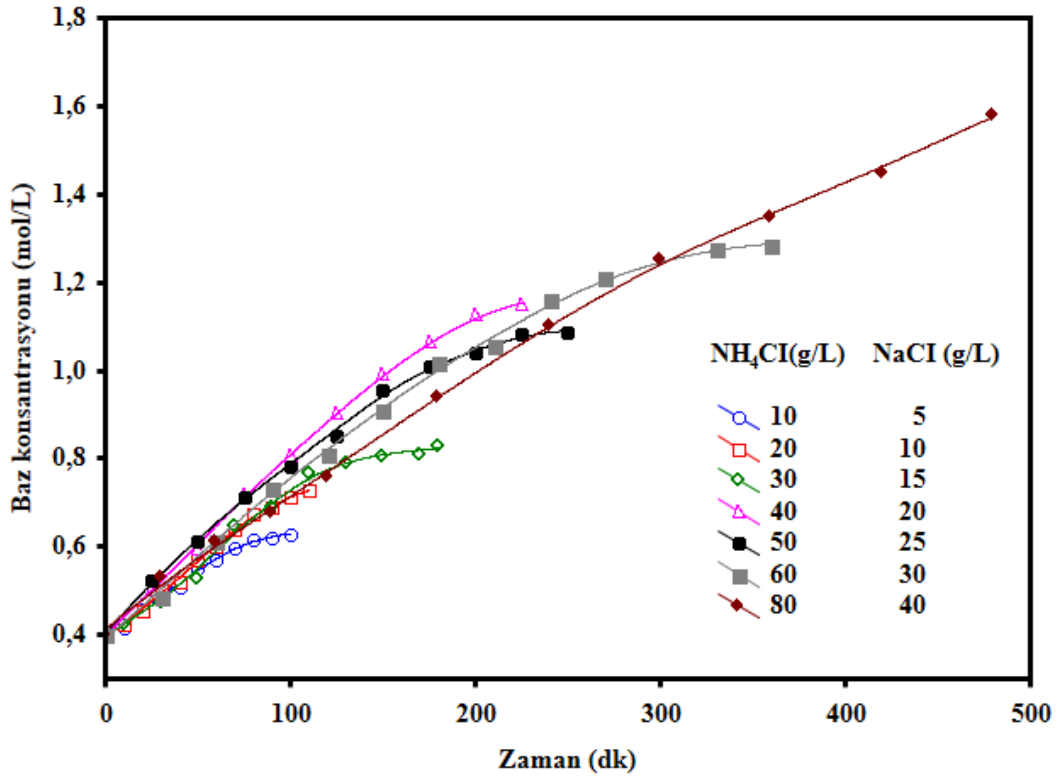
Şekil 18’de BMED sisteminde farklı tuz konsantrasyonlarındaki voltaj ve akım değerlerinin zamanla değişimi verilmektedir. Deneylerin gerçekleştirildiği BMED sisteminin akım ve voltaj ayarlaması her iki değer için üst sınırlar belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Örneğin, 30-15 g/L NH₄Cl-NaCl konsantrasyonlu deneyde 10V 2A üst sınır olarak belirlenmiştir. Bu deneyin akım/voltaj değişimi incelendiğinde, potansiyostat başlangıçta ortamın iyon konsantrasyonu yeterli olduğundan BMED sisteminden 2A akım geçirmek için yaklaşık 9,7V değerinde potansiyel uygulayarak çalışmaya başlamıştır. Tuz çözeltisinin iyonik konsantrasyonu azalırken sistem 2A akımı geçirebilmek için otomatik olarak voltaj değerini yükseltmiştir ve yaklaşık iki saat sonra potansiyostat belirlediğimiz üst limit olan 10V potansiyel farkı uygulamıştır. Tuz tankı içerisindeki anyon ve katyon miktarı zamanla azaldığı için uygulanan limit seviye potansiyel fark sabit kalmasına rağmen belirli bir zamandan sonra geçen akım miktarı azalmaya başlamıştır ve deneyin sonuna doğru en düşük seviye gözlenmiştir. Bu tür akım/voltaj davranışı literatürde ‘dinamik akım/voltaj’ olarak adlandırılmaktadır. Bu sistem sabit akım ve voltaj altında çalışılan elektrodializ sistemlerine göre daha az enerji tüketmektedir (van Linden *et al.* 2019).

Şekil 18a’da görüldüğü gibi deneylerde uygulanan potansiyel fark ilk iki deney haricinde BMED sistemine üst limit olarak belirlediğimiz değerin altında başlamıştır. Bu durumun ilk iki deneyde tuz tankındaki çözelti konsantrasyonunun diğer deneylere

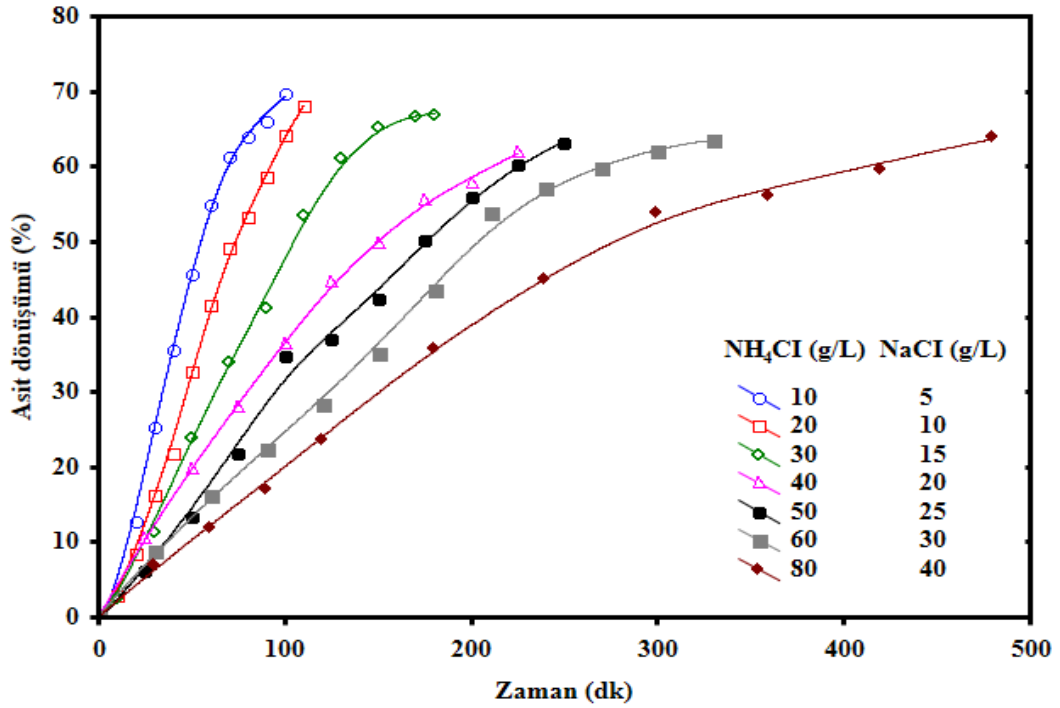
nazaran daha az olması ve bundan dolayı 2A'lık akımı geçirebilmek için uygulanan 10V'luk potansiyel farkın ortam direncini yenememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda da ortamdaki direncin büyük miktarda voltaj düşüşlerine sebebiyet verdiği görülmektedir (Yang *et al.* 2014). Deneylerin devamı ise yukarıda anlatılan çalışma prensibine göre sürdürülmüştür. Tuz tankındaki çözeltinin iyonik konsantrasyonu belirli seviyenin altına düştüğünde uygulanan potansiyel farkın maksimumuyla akım düşmeye başlamış ve tuz çözelti iletkenliği belirli seviyeye geldiğinde (2 S.cm^{-1}) deney tamamlanmıştır.



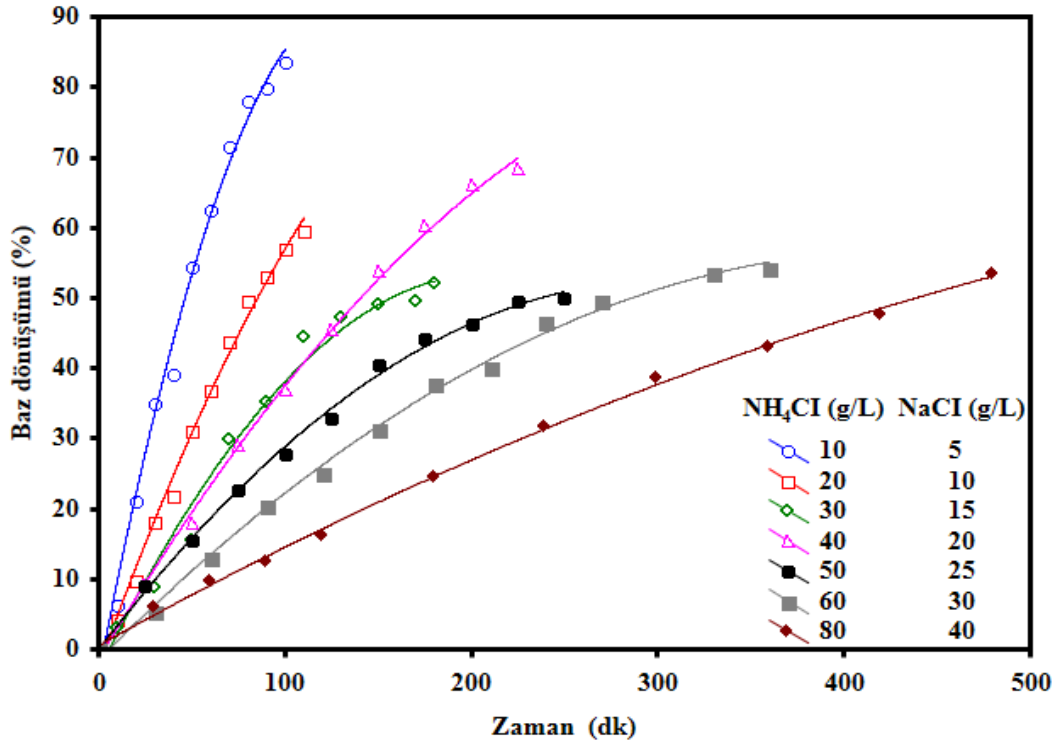
Şekil 19. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile asit konsantrasyonunun değişimi



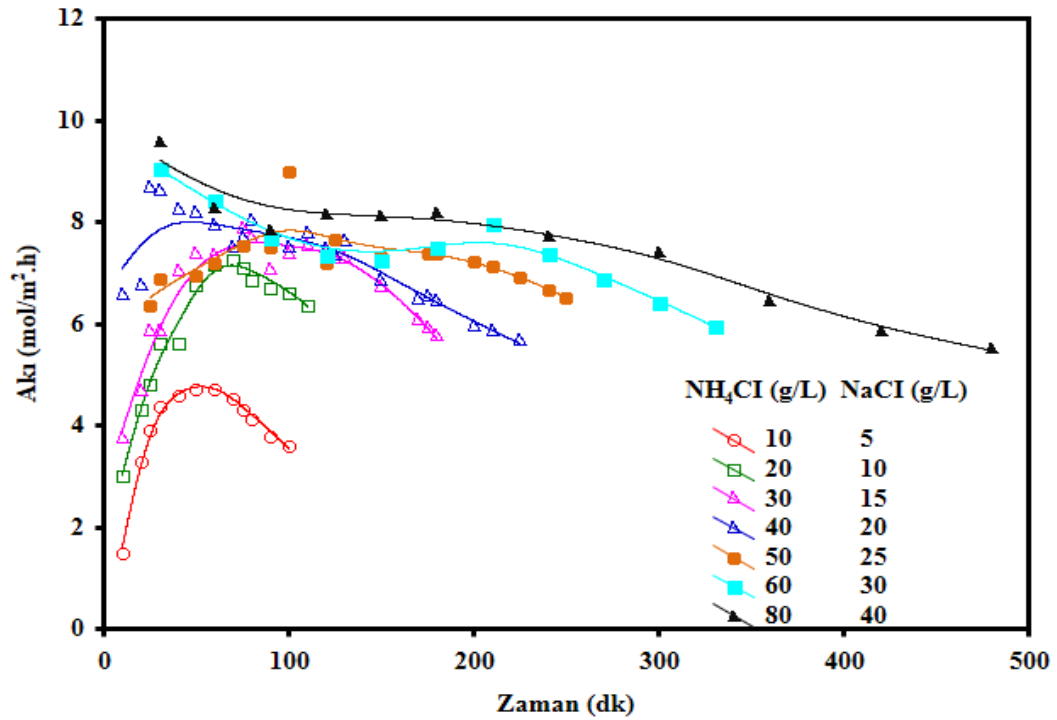
Şekil 20. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile baz konsantrasyonunun değişimi



Şekil 21. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile % asit dönüşümündeki değişim



Şekil 22. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile % baz dönüşümündeki değişim



Şekil 23. Başlangıç tuz konsantrasyon değişimi ile Cl⁻ iyon akısının zamanla değişimi

Şekil 19-22'de üretilen asit ve baz konsantrasyon ve dönüşümünün zamanla değişimleri verilmiştir. Başlangıç tuz konsantrasyonundaki artış üretilen asit ve baz miktarlarını da artırmıştır. Literatürdeki çalışmalarda da sonuçlar benzer şekilde çıkmıştır (Li *et al.* 2016; Lv *et al.* 2018). Şekil 19 ve 20'de asit konsantrasyonunun baz konsantrasyonundan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun temel sebebi, baz

tankından diğer tanklara geçiş yapan serbest amonyak molekülleridir. Şekil 21 ve 22’ e göre oluşan asit ve baz yüzdesi, dönüşen tuz yüzdesini karşılamamaktadır. Zira yapılan konsantrasyon deneylerinde iletkenlik eğrilerine göre tuzun %98’ lik kısmının tükendiği görülmektedir. Bu durum, NaOH ve NH₄OH’ in proses boyunca baz kompartmanında eş zamanlı oluşmasından kaynaklanmaktadır. Deneyin başlarından itibaren baz pH’ sının 13’ ten büyük seyretmesi nedeniyle, NH₄OH aşağıda verilen tepkimeye göre NH₃ formuna geçmekte ve deney süresince baz kompartmanının pH’ sı artıkça reaksiyon reaktifler yönüne kaymaktadır.



Oluşan amonyak diğer kompartmanlara taşınırken, asit tankında HCl ile tepkime vererek tekrar NH₄Cl oluşturmaktadır. Bu hem baz kompartmanındaki konsantrasyon düşüşüne hem de asit kompartmanındaki asit konsantrasyonu düşüşüne sebep olmaktadır. Ayrıca tuz konsantrasyonu arttıkça tanklardaki kirlilik miktarı artmıştır. Bu durumun başlıca nedeni kompartmanlar arasında gerçekleşen eş iyon geçişidir. Bu da iki temel faktörden etkilenmektedir. Bunlardan ilki proses süresinin uzamasıyla osmoz ve elektro-osmozdan kaynaklı difüzyon artışı, ikincisi ise Eşitlik 49’ de verilen matematiksel ifade ile belirtilen tuz tankındaki çözelti konsantrasyonunun artışıdır.

$$C_{co}^m = \frac{C_s^{s^2}}{C_{fix}} \quad (49)$$

Farklı başlangıç tuz konsantrasyonları için tuz, asit ve baz tankının içerikleri Tablo 3’ de verilmiştir. Elde edilen veriler bu durumu destekler niteliktedir. Ayrıca, farklı başlangıç tuz konsantrasyonlarında yapılan deneyler için BMED hücre enerji analizleri de yapılmış ve Tablo 3’ de sunulmuştur. Buradaki co, fix ve s alt indisleri sırasıyla eş-iyon, membran yükü ve tuz iyonu konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Bu ifadeden anlaşılabileceği üzere bir membrandaki iyon yükü ne kadar fazlaysa eş iyon geçişi o kadar az olacaktır. Aynı şekilde elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla da eş iyon geçişi artacaktır (Strathmann *et al.* 2013).

Tablo 3’ de farklı başlangıç tuz konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri verilmiştir. Gerçekleştirilen ilk üç denemede tuz tankındaki NH₄⁺ konsantrasyonu asit tankındakine göre daha fazla çıkmıştır. Buna ek olarak, son dört denemede tuz tankındaki NH₄⁺ konsantrasyonu asit tankındaki NH₄⁺ konsantrasyonundan daha az çıkmıştır. NH₄⁺ ve Na⁺ iyonları asit tankına geçerek HCl ile reaksiyonu girerek NaCl ve NH₄Cl tuzlarını meydana getirmiştir. Oluşan bu tuz hem asit verimini azaltmış, hemde asit çözeltisi içerisindeki

safsızlıkları artırmıştır. Asit tankında olduğu gibi baz tankında da Cl^- transferinden dolayı tuz oluşumu meydana gelmiş, baz veriminde azalmaya ve baz çözeltisinde safsızlıkta artışa neden olmuştur. SO_4^{2-} safsızlığı dikkate alındığında, artan başlangıç tuz konsantrasyonu ile deney süresi uzamış ve elektrolit tankından diğer çözelti tanklarına SO_4^{2-} iyon geçişi, deney süresinin artışı ile artmıştır. Ayrıca, Tablo 3'te görülebileceği gibi asit ve baz tanklarında tuz tankına göre daha yüksek SO_4^{2-} kirliliğinin olduğu tespit edilmiştir. BMED hücresi içerisinde membranların diziliminden kaynaklı olarak asit ve baz kompartmanları anot ve katoda tuz bölmesinden daha yakında bulunmaktadır. Bu neden ile SO_4^{2-} iyonlarının asit ve baz bölmelerine daha kolay bir şekilde geçiş sağladığı belirlenmiştir.

Tablo 3. Farklı başlangıç tuz konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

<u>Asit Tankı</u>					<u>Baz Tankı</u>			<u>Tuz Tankı</u>				Desalinasyon	Enerji Tüketimi*
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl}$	HCl	Na^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	Baz	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}		
(g/L)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
10/5	0,59	90	281	140	0,63	390	240	150	1035	260	65	89,9	2,21
20/10	0,77	94	428	205	0,73	450	417	258	1113	402	74	93,8	2,23
30/15	0,95	149	1241	284	0,83	617	448	265	1485	645	150	94,3	2,05
40/20	1,08	198	2854	296	1,15	663	452	382	2087	697	239	94,3	2,20
50/25	1,27	226	3383	425	1,27	1031	465	425	2505	814	255	94,7	2,07
60/30	1,45	422	4115	500	1,29	1448	451	540	2836	886	280	95,0	2,10
80/40	1,81	1481	5200	833	1,58	1430	670	558	4412	925	373	94,8	1,91

*(kWh/kg üretilen HCl)

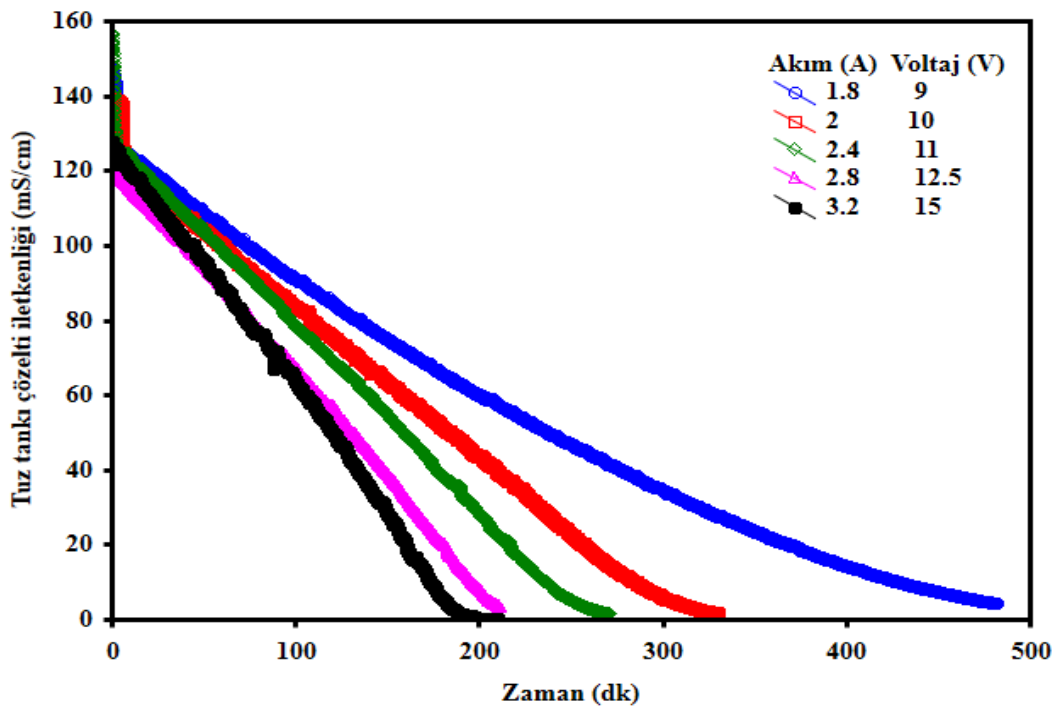
Tablo 3'te kg-HCl başına enerji tüketimi farklı başlangıç tuz konsantrasyonları için verilmiştir. Buna göre her numune için işlem süresi farklı olsa da enerji tüketimleri birbirine çok yakın görünmektedir. Başlangıç tuz konsantrasyonu artışı ile deney sürelerinin artmasına rağmen enerji tüketimlerinde gözle görülür bir değişiklik olmaması, konsantrasyon artışı ile birlikte akım etkinliğinin arttığını göstermektedir. En yüksek enerji tüketim değerinin en küçük başlangıç tuz konsantrasyonu için elde edilmesi bu durumun bir göstergesidir.

Üretilen kg-HCl için BMED sisteminde tüketilen enerji miktarının 1,91-2,23 kWh·kg⁻¹ aralığında olduğu belirlenmiştir. Literatürde yüzey suları ve endüstriyel atık sular için 4,12-5,00 kWh·kg⁻¹ aralığında enerji tüketimleri bildirilirken (van Linden *et al.* 2019), endüstriyel tuzların desalinasyonu için 4,70-8,00 kWh·kg⁻¹ değerleri raporlanmıştır (Wang *et al.* 2014). Ayrıca, Li ve arkadaşları tarafından (Li *et al.* 2016) amonyum klorür atık suyundan hidroklorik asit ve amonyak üretimi için 8-11 kWh·kg⁻¹ aralığında enerji

tüketimi raporlanmıştır. Bu çalışmada ise enerji tüketiminin literatüre göre çok düşük olması BMED teknolojisinin yaygın kullanımı için önemli bir sonuçtur. Bu düşük enerji tüketiminin, dinamik akım/gerilim çalışma koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, enerji tüketimindeki bu farklılıklar, iyon değişim membranlarının özellikleri, membran yığın konfigürasyonu ve deney koşulları gibi farklı deneysel parametrelerden de kaynaklanabilmektedir (Molnár *et al.* 2010; Wang *et al.* 2010; Wang *et al.* 2020).

Akım ve Potansiyel Farkının Proses Parametreleri Üzerine Etkisi

Akım ve potansiyel farkın desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için laboratuvar ölçekli BMED sisteminde 5 farklı (1,8/9, 2/10, 2,4/11, 2,8/12,5, 3,2/15 A/V) akım/potansiye değerinde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde sıcaklık (25°C), tuz konsantrasyonu (60/30, NH₄Cl/NaCl), akış hızı (10 L.h⁻¹) ve başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,4 M) parametreleri sabit tutularak sadece akım/potansiyel değerleri değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm⁻¹ ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.



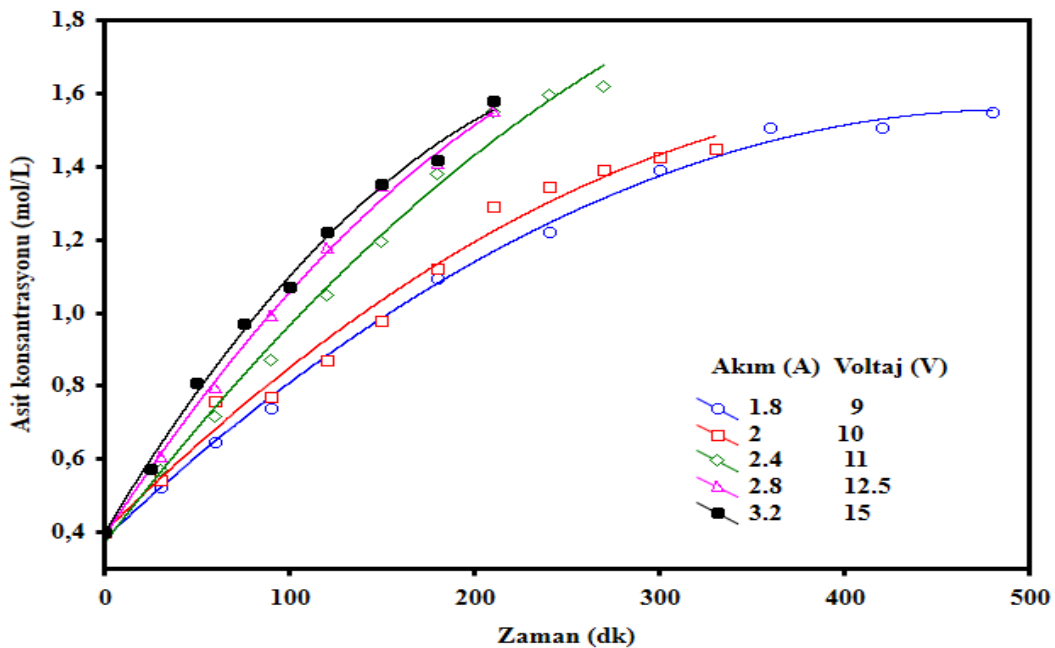
Şekil 24. Farklı akım/potansiyel'de besleme çözeltisi iletkenliğinin zamanla değişimi

BMED sisteminde farklı akım/potansiyellerde gerçekleştirilen deneylerin iletkenlik sonuçları Şekil 24'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi potansiyel fark arttıkça tuz tankındaki çözelti konsantrasyonu daha hızlı bir şekilde azalmıştır. Yani kütle aktarım hızı artmış ve artan akım ve potansiyel farkla deney süresi azalmıştır. Ayrıca iyon transferindeki hızlanmayla birlikte deney süresinin kısalması tuz, asit ve baz tanklarındaki

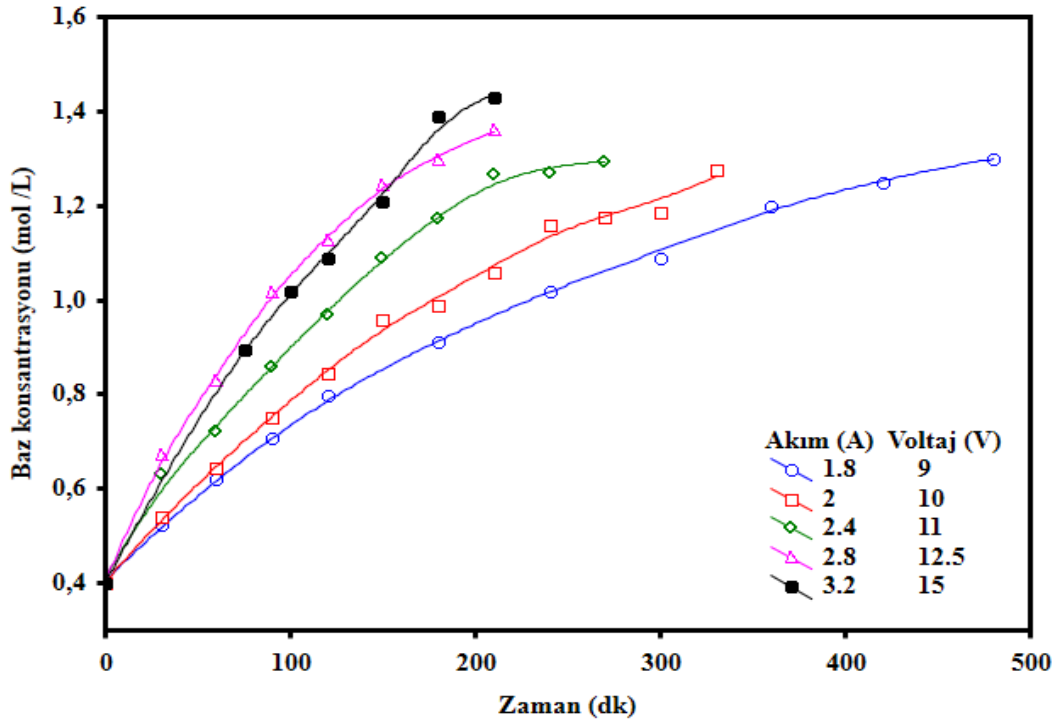
kirlilik miktarının azalmasına neden olmuştur. Bu nedenle, daha yüksek akım/gerilim değerlerinde çalışıldığında, besleme tankında daha iyi su geri kazanımı ve daha az ürün safsızlığı meydana geldiği tespit edilmiştir.

Bölmelerdeki tuz, asit ve baz konsantrasyonları zamanla değiştikçe, konsantrasyon farkı ve elektriksel potansiyel farkının deneye olan etkisi zamanla değişmiştir. Ancak genel bir değerlendirme yapılırsa, potansiyel gradyan itici güç olarak kütle transferine doğrudan katkıda bulunduğundan, bu davranış kütle transfer hızı ifadesindeki konsantrasyon ve potansiyel gradyan terimleriyle açıklanabilir.

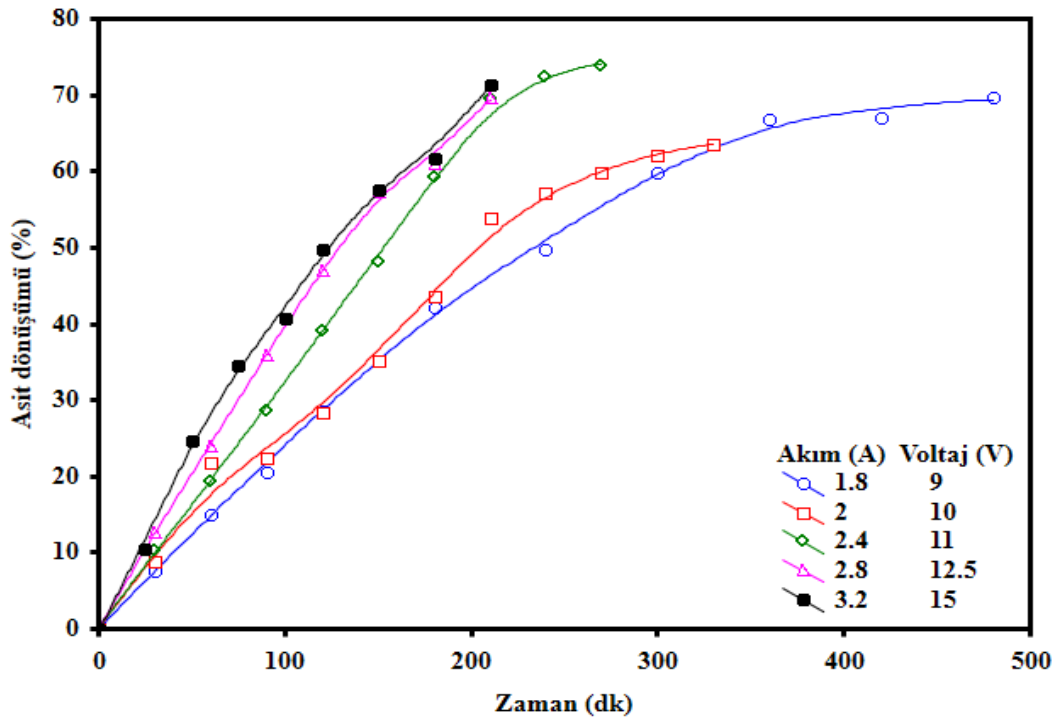
Membran içindeki konsantrasyon profilinin doğrusal olduğu ve elektrik alan gücünün herhangi bir zamanda veya aynı çalışma koşulları altında sabit olduğu varsayılmaktadır. Ayrıca membranda ortalama konsantrasyon ifadesi kullanılmakta, ortak ve karşıt iyonların difüzyon katsayılarının aynı olduğu varsayılmaktadır (Wei *et al.* 2013). Membran gözenekli ve iyon seçici ise, gözenekler içinde iyonların transferine; konsantrasyon farkından kaynaklanan moleküler difüzyon ve elektrik potansiyel farkından kaynaklanan iyon göçü neden olmaktadır. Membran içinde aktarılan karşıt iyonun yüksek konsantrasyonu nedeniyle, konsantrasyon değişimi az miktarda ve difüzyon katkısı ihmal edilebilir düzeyde olmuştur. Ayrıca membranın karşılıklı yüzeyleri arasında basınç farkının olmadığı durumlarda adveksiyondan kaynaklanan transfer de ihmal edilebilir seviyede olmaktadır. Yinede, ortak iyonun transferi kompartmanlar arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır. Tablo 4’de verilen desalinasyon verileri bu durumu doğrulamaktadır. Bu verilerden yüksek akım/gerilim oranlarında daha yüksek desalinasyon değerlerinin elde edildiği görülmektedir.



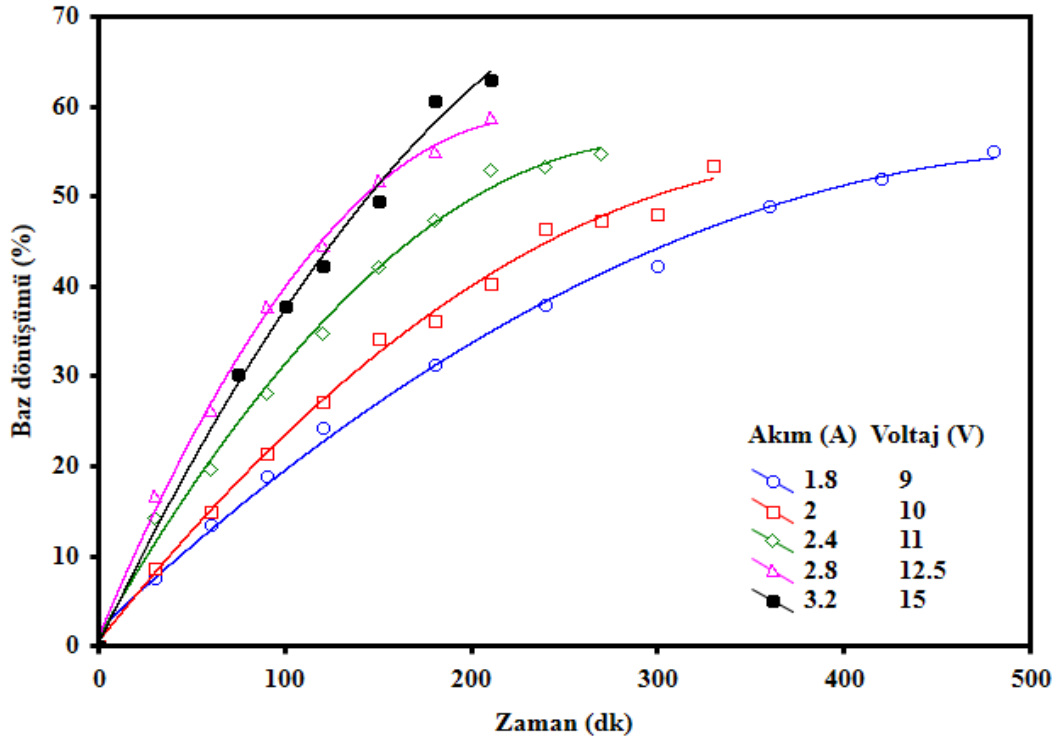
Şekil 25. Farklı akım/potansiyel’de üretilen asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 26. Farklı akım/potansiyel’de üretilen baz konsantrasyonunun zamanla değişimi

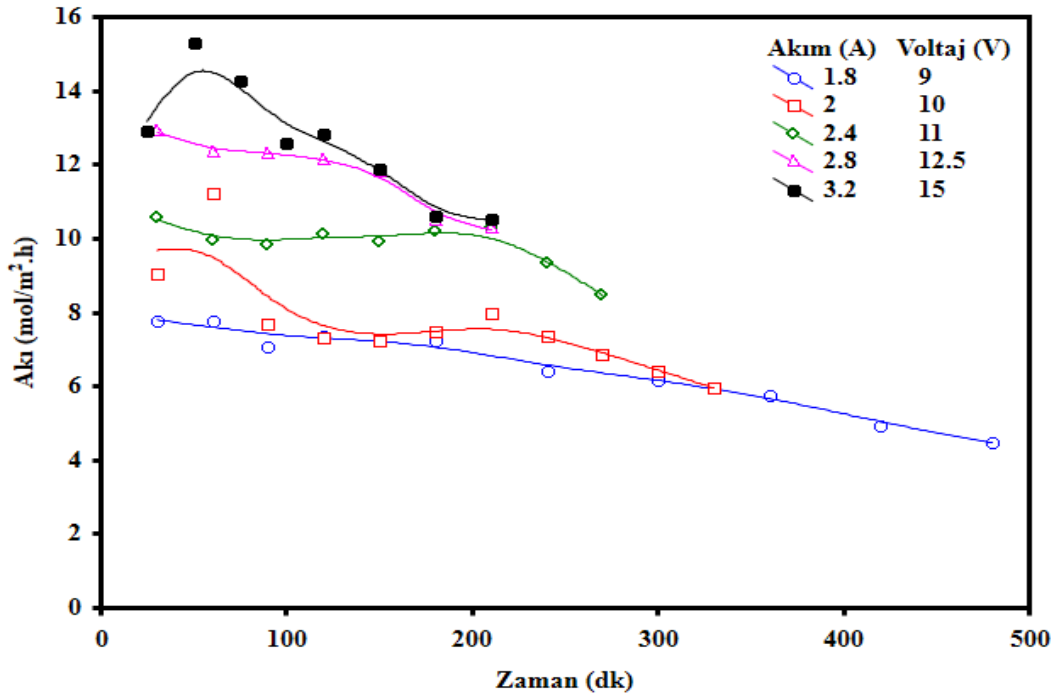


Şekil 27. Farklı akım/potansiyel’de asit dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 28. Farklı akım/potansiyel'de baz dönüşümünün zamanla değişimi

Uygulanan akım/potansiyel değerleri ile asit ve baz konsantrasyonunun zamanla değişimini veren grafikler Şekil 25 ve 26'da gösterilmektedir. Verilen şekillerde, artan akım/gerilim ile asit ve baz konsantrasyonlarının arttığı açıkça görülmektedir. Tuz bazlı asit ve bazın dönüşüm yüzdelerine ait sonuçlar Şekil 27 ve 28'de gösterilmiştir. Grafiklerdeki dönüşüm değerlerine bakılacak olursa, baz dönüşümü 1,8A/9V potansiyel fark altında %55 iken, 3,2A/15V potansiyel fark altında %65'e ulaşmıştır. Proses süresinin kısalması ile baz tankından buharlaşan NH_3 miktarı azalmaktadır. Bundan dolayı baz dönüşümü açısından proses performansında yaklaşık %10'luk bir artış olduğu görülmektedir. Asit ve baz konsantrasyonu da dönüşümdeki değişim ile paralel olarak artmıştır.



Şekil 29. Farklı akım/potansiyel’de membrandan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi

Şekil 29’da farklı akım/potansiyel fark değeri için membrandan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi verilmiştir. Akım/potansiyel arttıkça iyon akısı artmıştır. Bu sayede konsantrasyonun sabit tutulduğu deneylerde akının artması, deney zamanını kısaltmış ve membranların geçirebilecekleri maksimum akı potansiyelleri belirlenmiştir. BMED sisteminde proses zamanının azalmasıyla birlikte çözelti tanklarında oluşan safsızlık miktarları da Tablo 4’te görüldüğü gibi azalmıştır. 3,2 A de 210 dakikada 1,58 M asit ve 1,43 M baz üretilirken 1,8 A de 488 dakikada 1,55 M asit ve 1,3 M baz üretilmiştir. Akım şiddetinin 1,8 A’den 3,2 A ‘e çıkarılmasıyla prosesin 2 kattan daha fazla hızlandığı belirlenmiştir.

Tablo 4. Farklı akım/potansiyel değerlerinde yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Akım/ Voltaj	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	Base	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}		
A/V	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
1,8/9	1,55	511	4855	512	1,30	1575	489	2572	3329	2458	432	90,2	1,59
2/10	1,45	413	4200	645	1,28	1435	497	524	3368	2447	324	95,0	1,92
2,4/11	1,62	1068	3386	970	1,29	1380	982	496	2745	2009	231	94,3	1,90
2,8/12,5	1,55	438	3825	1123	1,36	1858	714	179	2026	1326	401	94,5	2,10
3,2/15	1,58	295	3291	269	1,43	1360	518	77	1256	725	269	95,5	2,28

*(kWh/kg üretilen HCl)

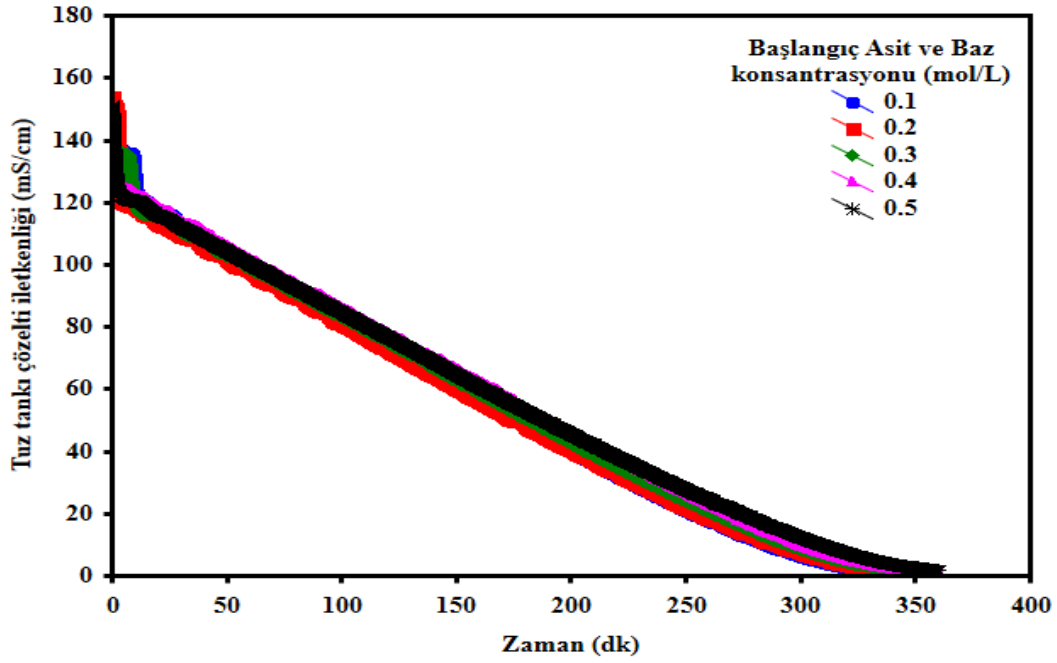
Farklı başlangıç akım/potansiyel altında gerçekleştirilen denemeler için asit, baz ve tuz çözeltilerine ait nihai safsızlık içerikleri Tablo 4'te verilmiştir. Asit tankında Na^+ , NH_4^+ ve SO_4^{2-} miktarı uygulanan akım/potansiyel miktarının artmasıyla azalmıştır. Uygulanan akım/potansiyel değeri 1,8A/9V'tan 3,2A/15V'a artırıldığında, asit tankındaki Na^+ , NH_4^+ ve SO_4^{2-} konsantrasyonlarının sırasıyla 511 ppm'den 295 ppm'e, 4855 ppm'den 3291 ppm'e ve 512 ppm'den 269 ppm'e düştüğü görülmüştür. Asit tankında tespit edilen en büyük safsızlık NH_3 'tür. Bu da NH_3 'ün kompartmanlar arasından difüzyonundan ve buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda, tuz çözeltisindeki Na^+ , NH_4^+ ve SO_4^{2-} kirliliği önemli ölçüde azalırken, Cl^- konsantrasyonu hemen hemen hiç değişmemiştir.

Tablo 4'te görüldüğü gibi artan akım/gerilim değeri ile enerji tüketimi de artmıştır. Akım/gerilim 1,8/9'dan 3,2/15'e değiştirildiğinde, enerji tüketimi 1,59 kWh/kgHCl'den 2,28 kWh/kg HCl'ye çıkmıştır. Literatürde buna benzer olarak akım/potansiyel değerinin artışıyla enerji tüketiminin arttığını raporlayan birçok çalışma bulunmaktadır (Wilhelm *et al.* 2002; Yan *et al.* 2018; Wu *et al.* 2019).

Başlangıç Asit ve Baz Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi

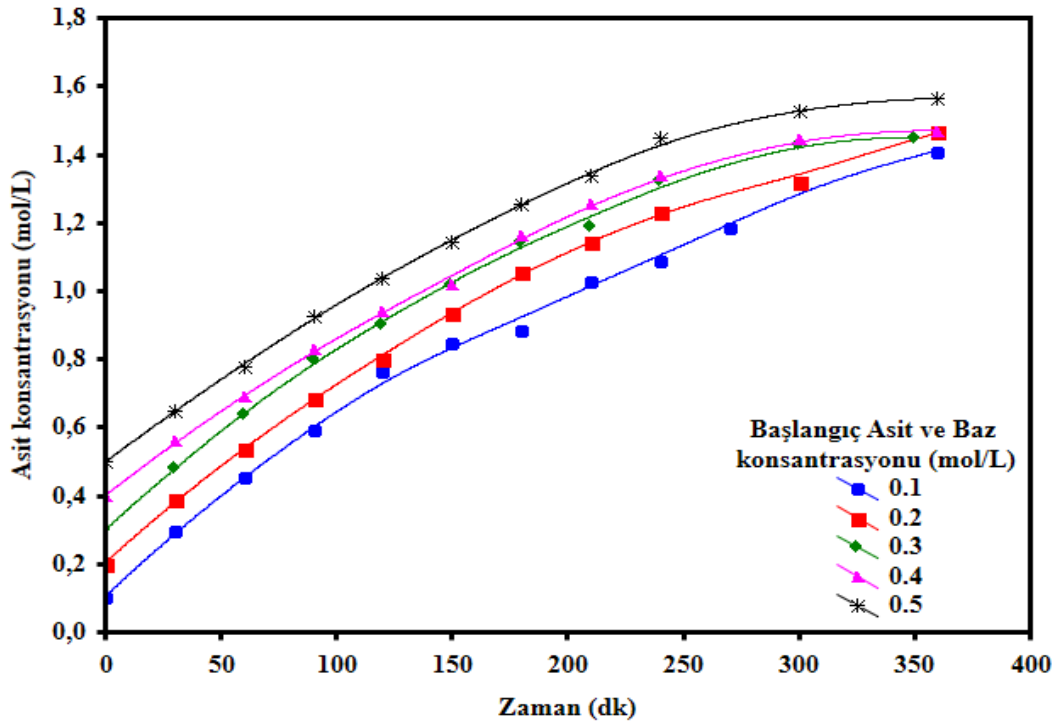
Başlangıç asit ve baz konsantrasyonunun desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için laboratuvar ölçekli BMED sisteminde 5 farklı (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5M) konsantrasyon değerinde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde sıcaklık (25°C), tuz konsantrasyonu (60/30, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl}$), akış hızı (10 L.h⁻¹) ve akım/potansiyel (2A/10V) parametreleri sabit tutularak sadece başlangıç asit ve baz konsantrasyon değerleri değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm⁻¹ ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.

Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda, besleme tuz çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi Şekil 30'da verilmiştir. Bu deneylerin iletkenlik-zaman eğrisi, daha düşük başlangıç konsantrasyonları için aynı davranışı sergilemiştir. Grafik incelendiğinde, başlangıçtaki asit ve baz konsantrasyonu değişiminin işlem süresi ve iletkenliğin zamanla olan değişimi üzerinde büyük bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak desalinasyon, asit/baz konsantrasyonu, dönüşüm, enerji tüketimi ve ürün safsızlığı önemli ölçüde etkilenmiştir. Tablo 5'ten, başlangıçtaki asit ve baz konsantrasyonunun düşürülmesinin desalinasyon oranını ve dönüşümünü artırdığı, ayrıca enerji tüketimini, safsızlığı ve asit ve baz ürünlerinin konsantrasyonunu azalttığı belirlenmiştir. Asit ve baz bölmelerindeki düşük başlangıç konsantrasyonu, iyonların taşınımı için ek bir sürücü güç oluşmasını sağlamıştır. Bu da deney süresince artan iyon difüzyonu ve tuzdan arındırma ile sonuçlanmıştır.

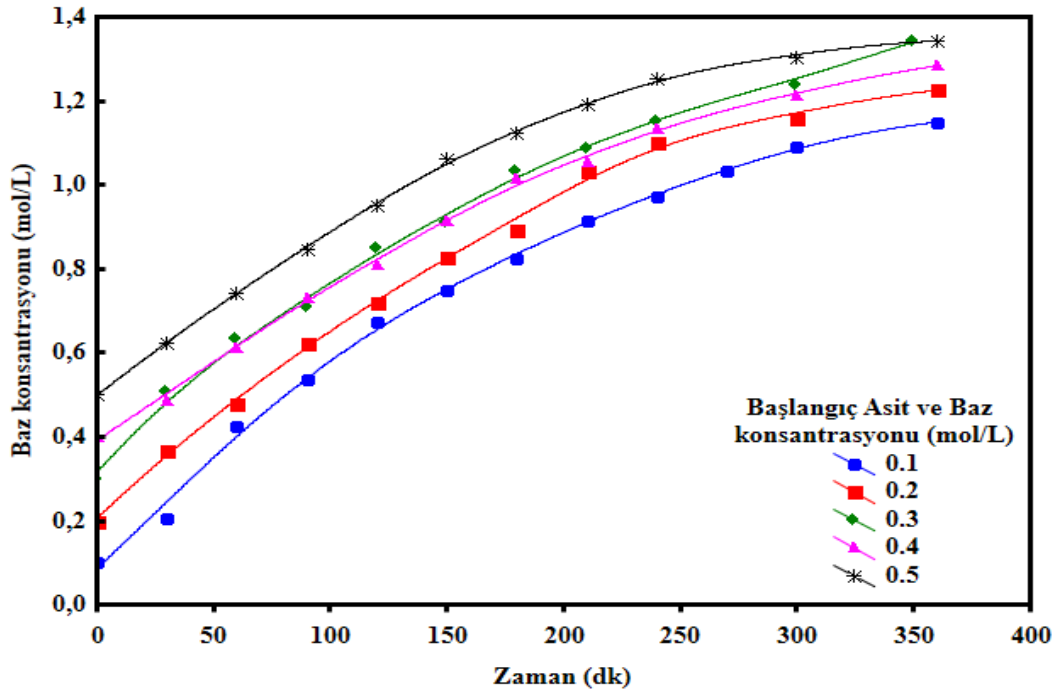


Şekil 30. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda besleme tuz çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi

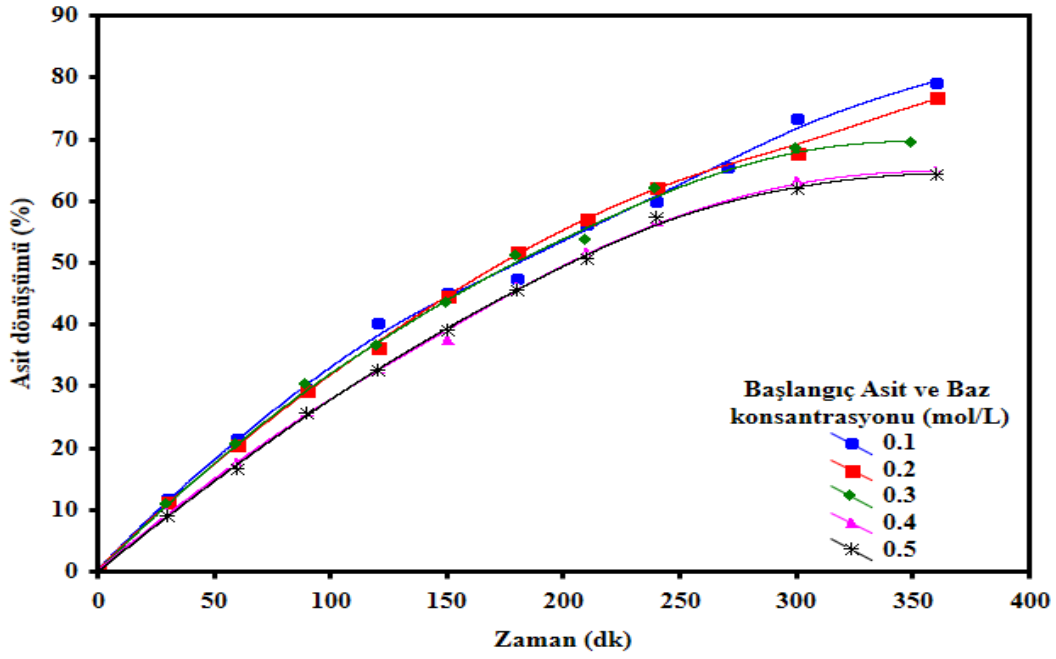
Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda üretilen asit ve baz miktarları Şekil 31 ve 32’de verilmiştir. Ürün bazlı tuz dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 33 ve 34’te verilmiştir. Başlangıç asit/baz konsantrasyonu azaldığında asit/baz konsantrasyonu ve dönüşüm yüzdesinin arttığı görülmektedir. Deneyler esnasında baz karışımında bulunan NH_3 buharlaşmasından dolayı baz dönüşümü genellikle asit dönüşümünden daha düşük olarak bulunmuştur. Başlangıç asit/baz konsantrasyonu 0,5 M’den 0,1 M’ye düştükçe, baz dönüşümünün %12 arttığı belirlenmiştir. 0,5M’den 0,1M’ye düşen başlangıçtaki asit ve baz konsantrasyonları ile baz dönüşümüne benzer şekilde asit dönüşümünde %15 artış elde edilmiştir. Asit ve baz tankındaki dönüşümün başlangıç asit/baz konsantrasyonundaki azalma ile birlikte artmasındaki temel sebep ise başlangıç baz konsantrasyonu artışı ile baz tankının pH değerindeki artıştır. Ki bu da sistemde üretilen NH_4OH ’in sebest NH_3 ’e dönüşmesine yol açması ile kompartmanlar arasındaki transferin artması ve bu artış ile de asit ve baz kompartmanlarında konsantrasyon ve dönüşümün düşüşüne sebebiyet vermesi olarak değerlendirilebilir.



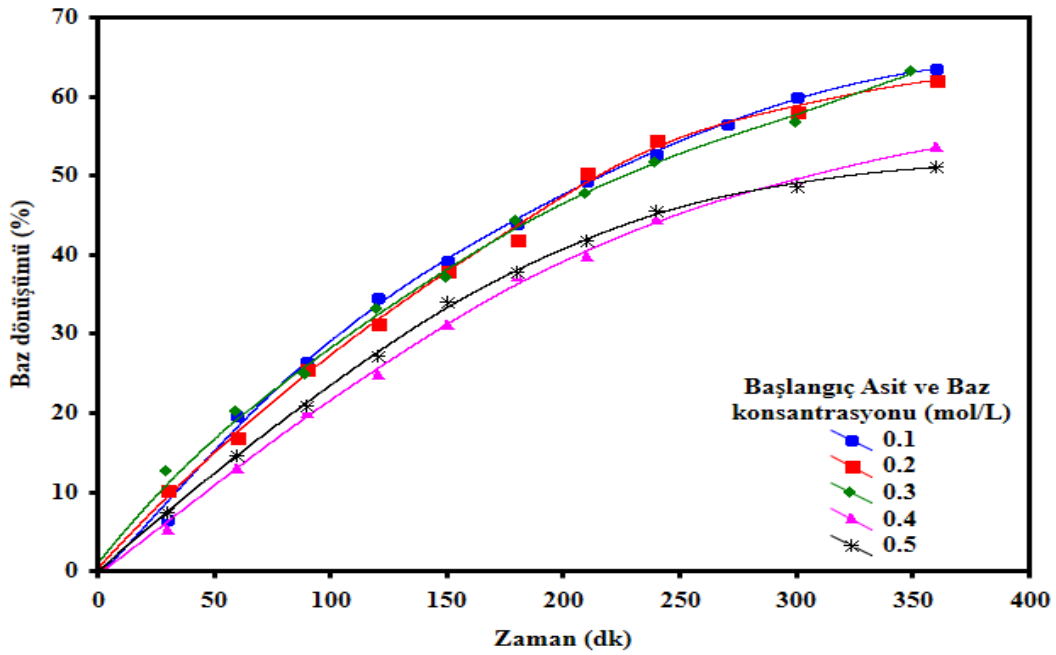
Şekil 31. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda üretilen asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 32. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda üretilen baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



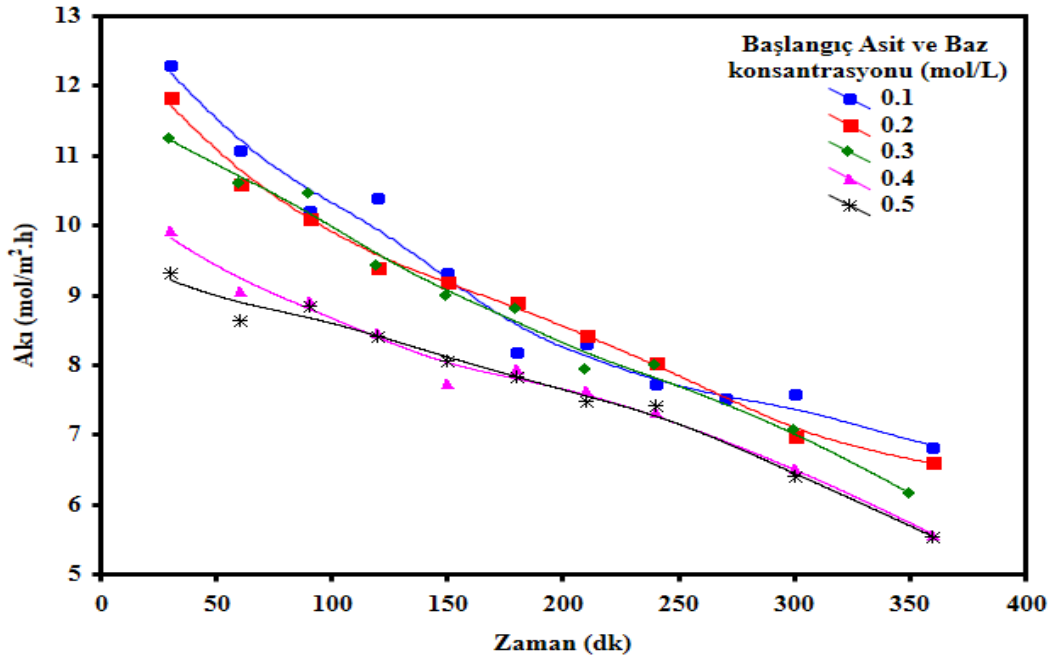
Şekil 33. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda ürün bazlı (asit) tuz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 34. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda ürün bazlı (baz) tuz dönüşümünün zamanla değişimi

Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda membrandan transfer olan iyon akılarının zamanla değişimi Şekil 35’de verilmiştir. Şekilde membrandan geçen Cl^- iyon akılarının farkı açıkça görülmektedir. Akı besleme tankındaki iyon konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak artan asit üretimi ile proses süresince azamaktadır. Düşük başlangıç asit/baz konsantrasyonuna sahip çözeltiler için daha yüksek başlangıç akı değeri gözlenmiştir. Bu durumun, iyonların tuz tankından asit ve baz tanklarına transfer direncine

ve daha yüksek başlangıç konsantrasyon gradyanına bağlı oluşabileceği düşünülmektedir (Molnár *et al.* 2010).



Şekil 35. Farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda membrandan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi

Tablo 5'te farklı başlangıç asit ve baz konsantrasyonunda asit, baz ve tuz tanklarındaki safsızlıklar, tuz tankı desalinasyonu ve hücrede kg HCl başına enerji tüketimi verilmiştir. Tuz tankındaki safsızlığın en az olduğu deneyin 0,1 M-0,1 M başlangıç asit-baz konsantrasyonlu deney olması nedeniyle tuz tankına safsızlık yapan iyonların, komşu kompartmanlarda deneyin başından itibaren daha az bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sayede eş iyon geçişleri bu deneyde diğer deneylere kıyasla daha az olmuştur. Birinci deneyde baz tankı dışındaki tanklara gerek buharlaşarak gerek difüzyonla taşınan amonyak miktarı diğer deneylere nazaran daha az olmuştur. Bu durum baz tankındaki pH değerinin başlangıçta düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Tablo 5 incelendiğinde, hücrede kg HCl başına tüketilen enerji miktarının başlangıç asit ve baz konsantrasyonu azaldıkça arttığı görülmektedir. Beş deneyde de işlem süresi aynı olmakla birlikte, işlem sırasında oluşan asit miktarına göre enerji tüketimi değişmektedir. Bu sonuç, daha yüksek konsantrasyon gradyanının tuz bölmesinden asit ve baz bölmelerine transfer direncini düşürerek enerji tüketimini azaltması ile açıklanabilir.

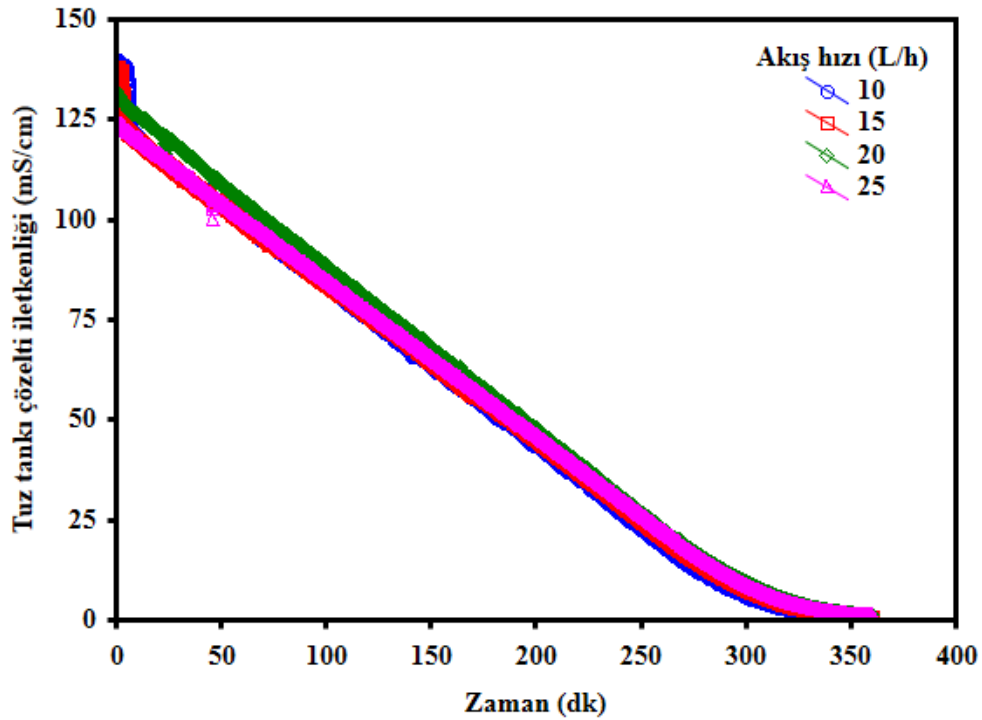
Tablo 5. Farklı başlangıç asit/baz konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Asit/Baz kons.	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁻²	Baz	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²		
(M)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
0,1	1,41	692	5733	383	1,15	1316	273	159	1029	645	104	97,8	1,54
0,2	1,47	838	6679	801	1,23	1065	397	405	1683	675	96	96,8	1,61
0,3	1,45	805	4403	524	1,34	1211	384	445	2137	694	103	96,2	1,82
0,4	1,47	743	5302	392	1,29	1196	360	470	3300	738	98	94,9	1,98
0,5	1,56	679	6791	549	1,34	1527	601	480	3655	836	150	94,3	2,00

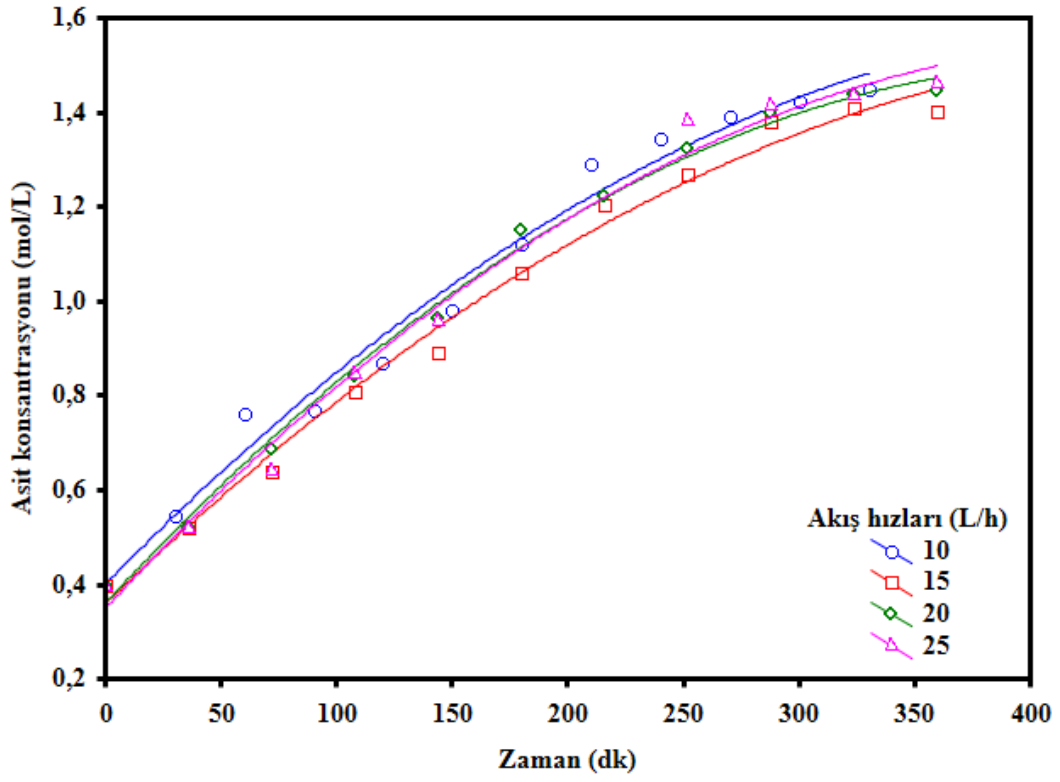
* kWh/kg üretilen HCl

Akış Hızının proses parametreleri üzerine etkisi

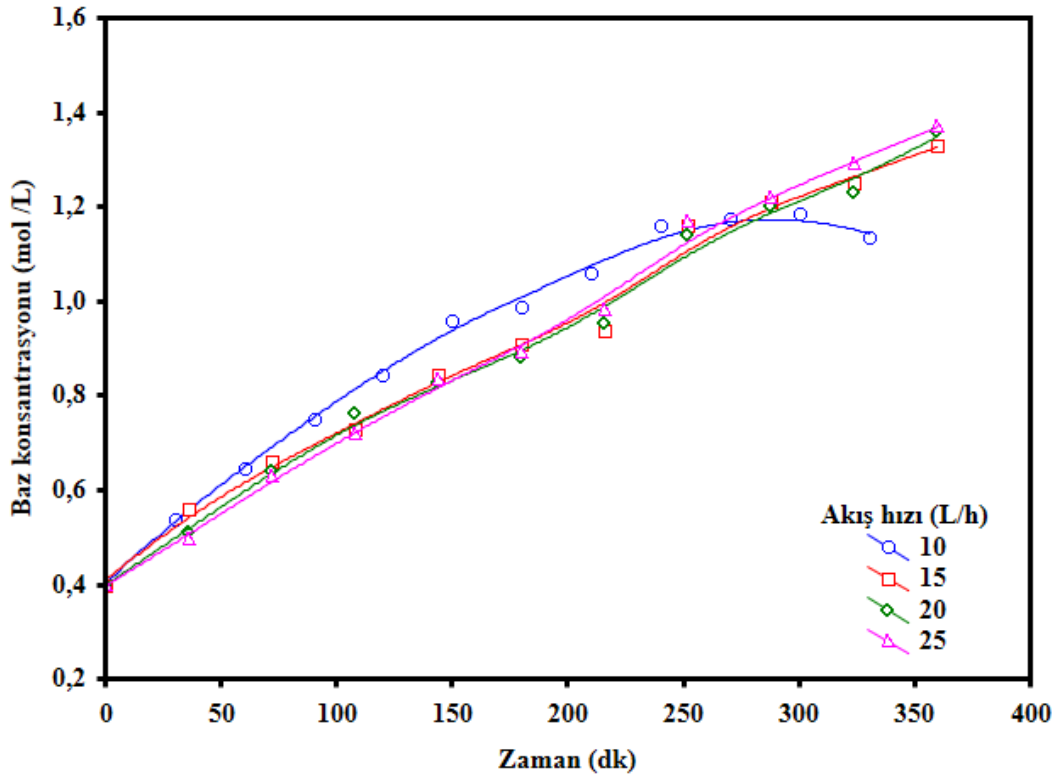
Akış hızının desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için laboratuvar ölçekli BMED sisteminde 4 farklı (10, 15, 20, 25 L.h⁻¹) akış hızı değerinde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde sıcaklık (25°C), tuz konsantrasyonu (60/30, NH₄Cl/NaCl), başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,4M) ve akım/potansiyel (2A/10V) parametreleri sabit tutularak sadece akış hızı değerleri değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm⁻¹ ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.



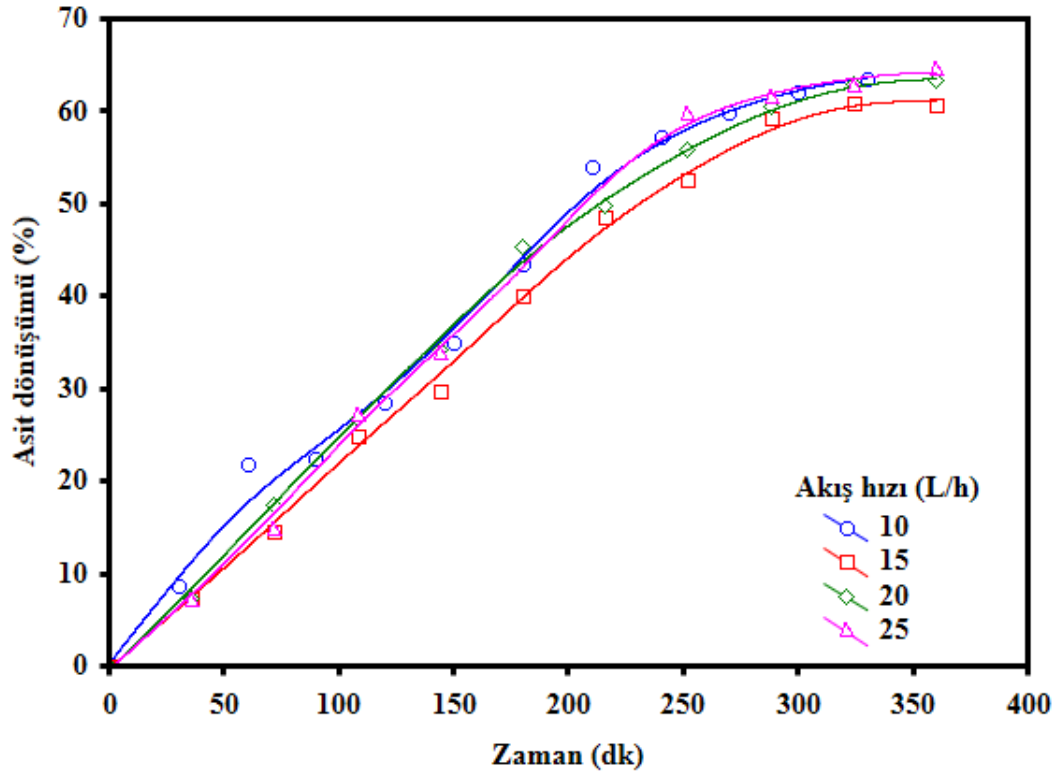
Şekil 36. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında tuz tankı iletkenliğinin zamanla değişimi



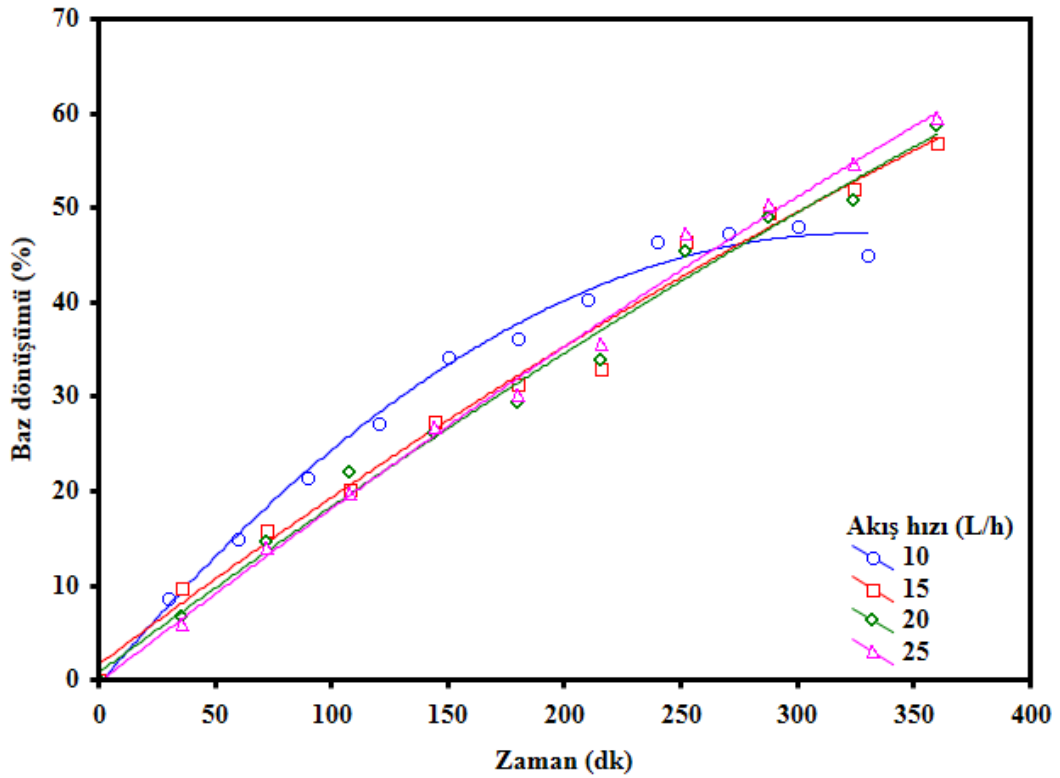
Şekil 37. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



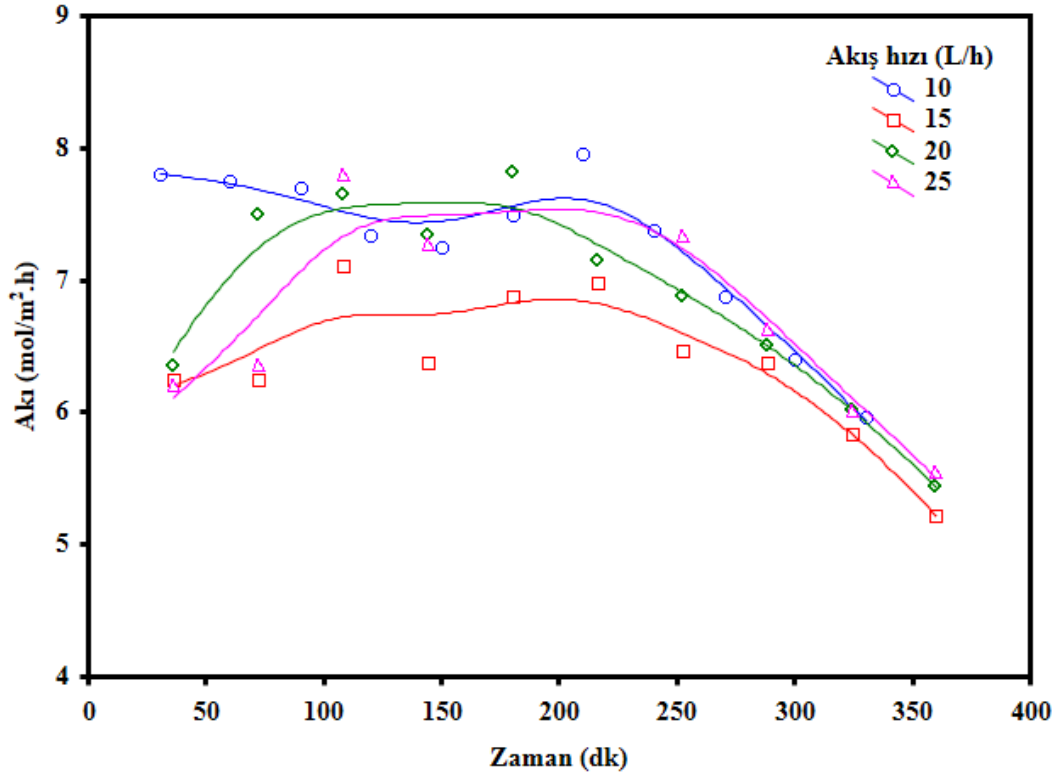
Şekil 38. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 39. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında asit dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 40. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında baz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 41. Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında membrandan transfer olan Cl^- akısının zamanla değişimi

Farklı asit, baz ve tuz çözelti akış hızlarında performans parametre incelemeleri Şekil 36-41’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde bizim kullandığımız BMED sisteminde performans parametreleri üzerine akış hızının önemli bir etki yapmadığı belirlenmiştir.

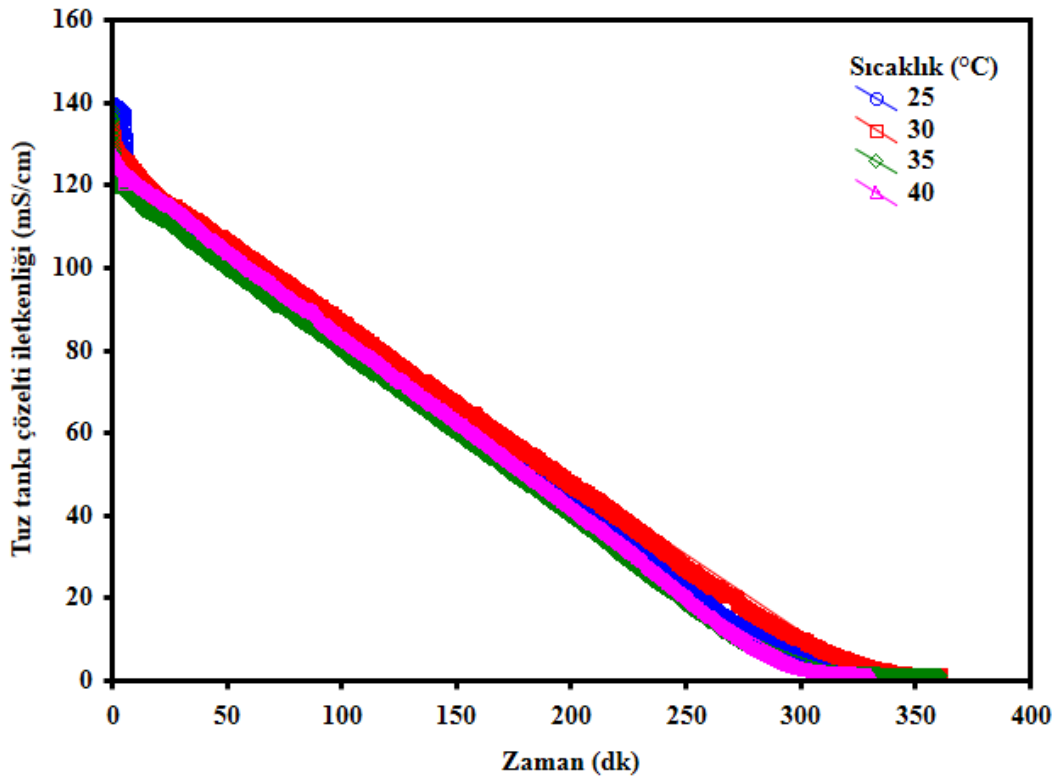
Farklı akış hızlarında yapılan deneyler için elde edilen asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon değerleri ve üretilen kg HCl tüketilen enerji miktarları Tablo 6’da verilmiştir. Artan akış hızı ile birlikte asit ve baz kompartmanlarındaki kirlilik değerlerinde bir artış, tuz tankındaki kirlilik değerlerinde ise bir azalma olmuştur. Akış hızının proses performansı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 6. Farklı akış hızlarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

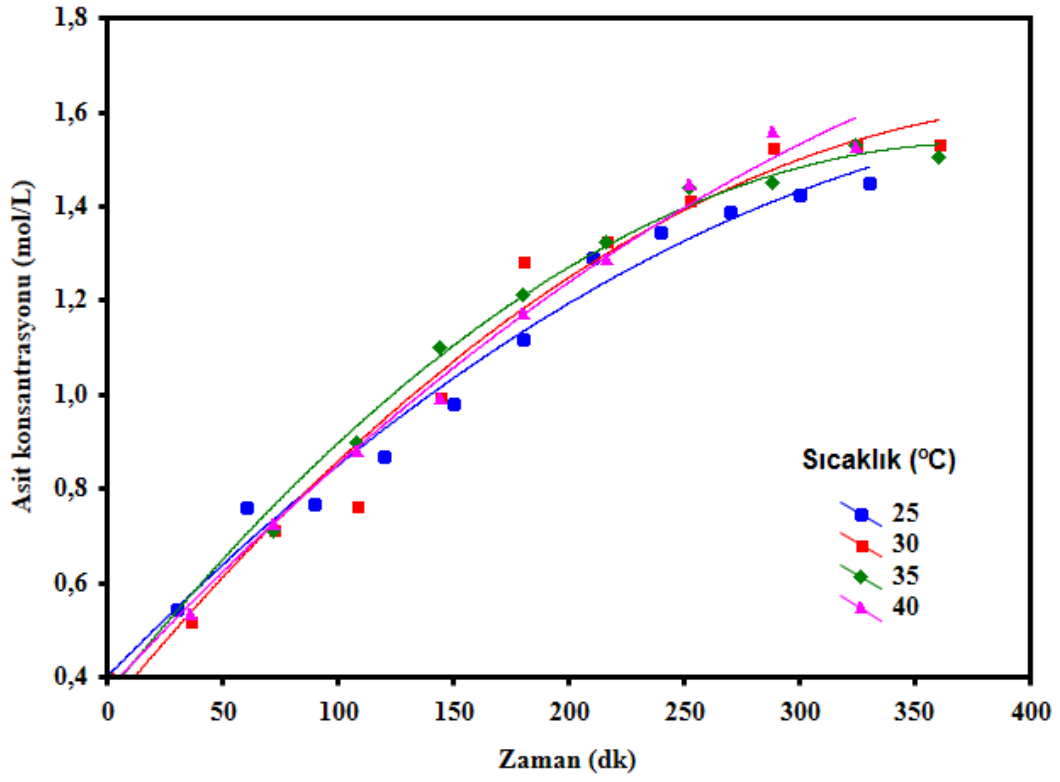
Akış hızı	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	Baz	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}		
(L/h)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
10	1,45	400	4100	445	1,27	1435	443	524	2745	711	235	95,0	1,92
15	1,40	475	4670	773	1,33	1191	395	151	1906	484	243	96,9	1,98
20	1,45	503	4857	691	1,36	966	451	200	1472	541	250	97,3	1,95
25	1,46	641	5307	873	1,37	1711	462	372	1248	652	246	97,2	1,92

Sıcaklığın Proses Parametreleri Üzerine Etkisi

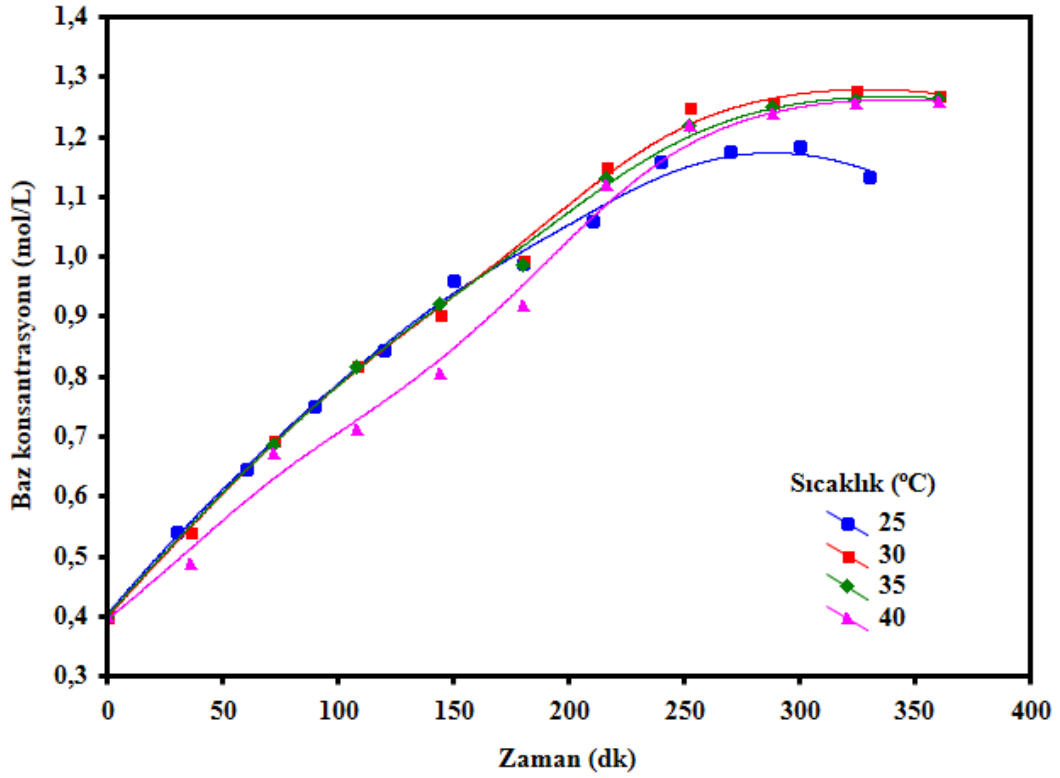
Sıcaklığın desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için labaratuvar ölçekli BMED sisteminde 4 farklı sıcaklık (25, 30, 35, 40°C) değerinde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde tuz konsantrasyonu (60/30, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl}$), başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,4M) ve akım/potansiyel (2A/10V) ve akış hızı (10 L.h^{-1}) parametreleri sabit tutularak sadece sıcaklık değerleri değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm^{-1} ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.



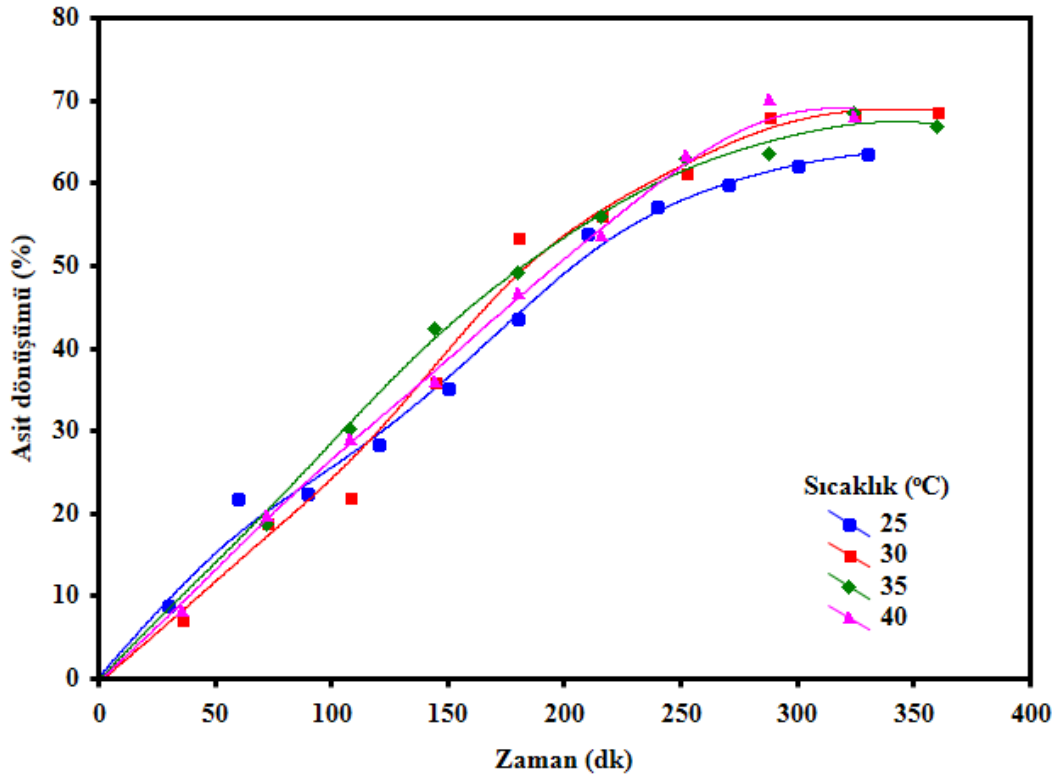
Şekil 42. Farklı sıcaklıklarda tuz tankı iletkenliğinin zamanla değişimi



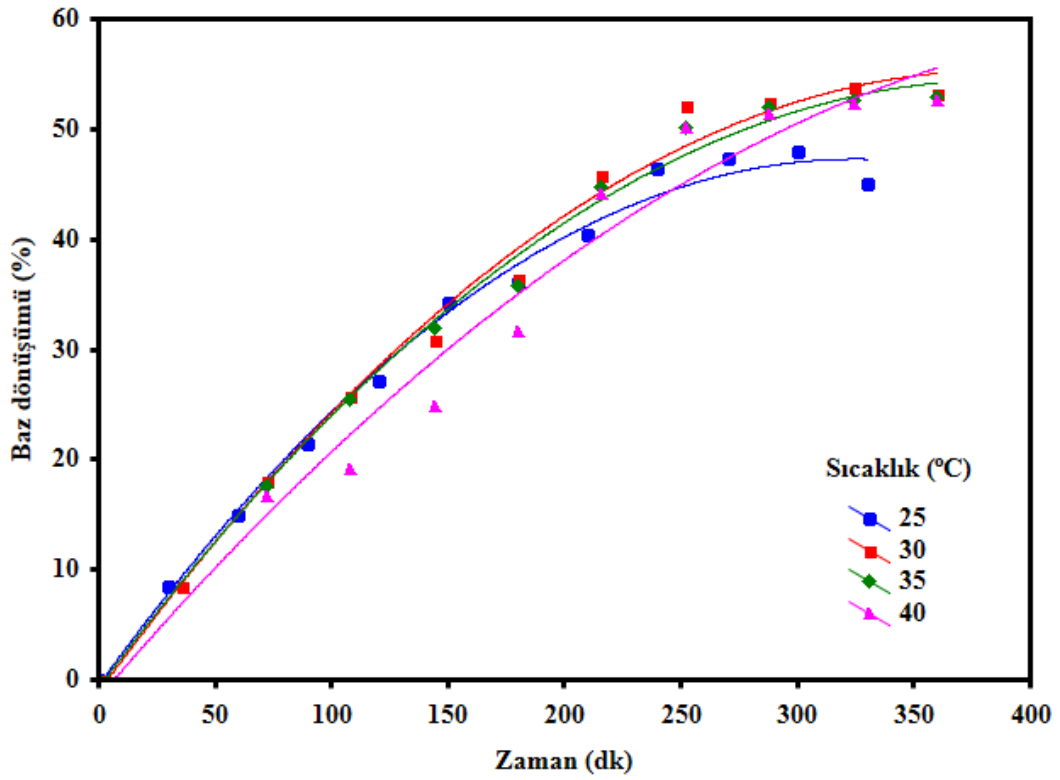
Şekil 43. Farklı sıcaklıklarda asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



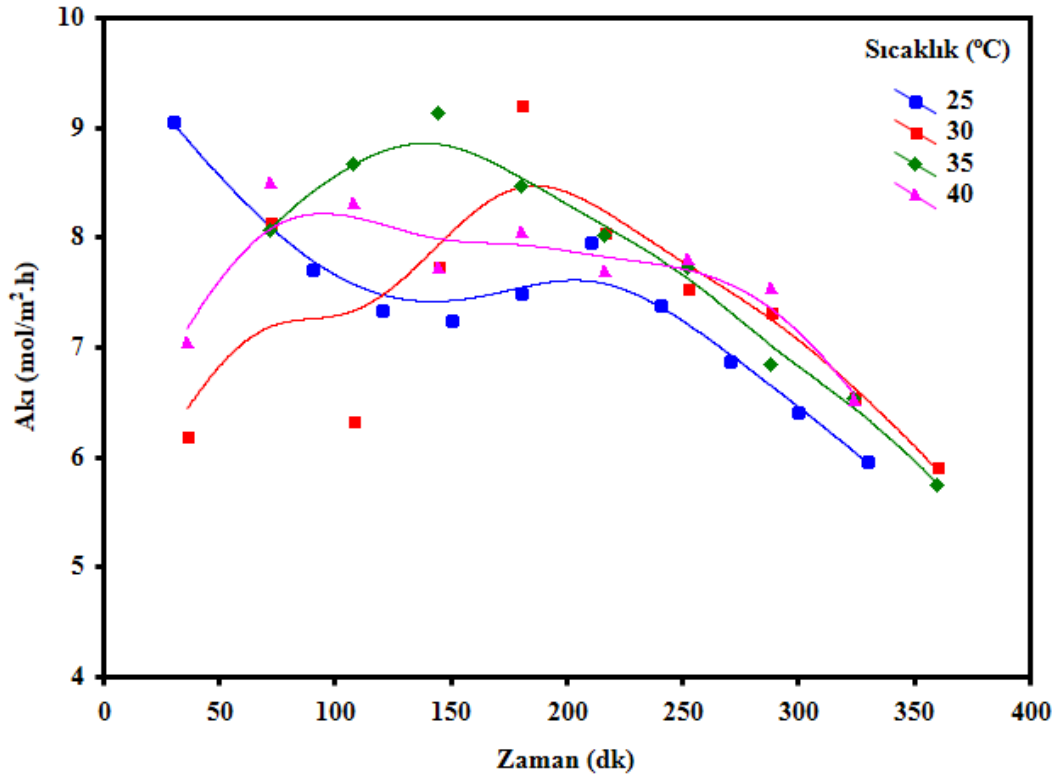
Şekil 44. Farklı sıcaklıklarda baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 45. Farklı sıcaklıklarda asit dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 46. Farklı sıcaklıklarda baz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 47. Farklı sıcaklıklarda membrandan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi

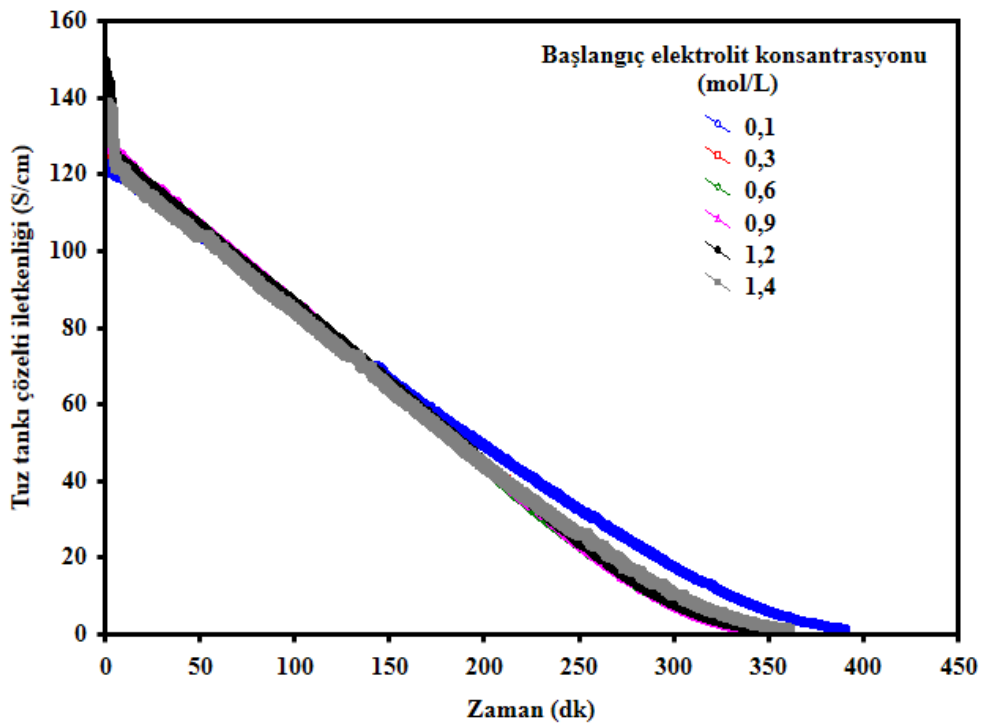
Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, Şekil 42-47'den sıcaklığın proses performansı (tuz dönüşümü, oluşan asit ve baz ve akı) üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Aslında sıcaklık arttıkça amonyum klorür ve sodyum klorürün çözünürlüğü bu sayede de iyonlaşma hızı artmaktadır. Çözeltinin iyonlaşma hızının artması membranlardaki akıyı, asit ve baz oluşumunu hızlandırmakta bundan dolayı artan sıcaklığın proses performansı üzerine pozitif katkı yapması beklenmektedir. Ancak artan sıcaklık amonyağın buharlaşma hızını artırmış ve amonyak kaybının artmasına neden olmuştur. Ayrıca buharlaşan amonyağın bir kısmı asit kompartımanına bir kısmı da tuz kompartımanına taşınmıştır. Bundan dolayı elde edilen asit ve baz miktarları beklenenden daha az ölçülmüş ve ürün bazlı tuz dönüşümünün düşük olmasına neden olmuştur. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler için elde edilen asit, baz ve tuz çözeltilerinin içerikleri ve enerji analizleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Farklı çözelti sıcaklıklarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Sıcaklık	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁻²	Baz	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²		
(°C)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
25	1,45	320	4200	526	1,27	1448	445	540	2836	645	240	95,3	2,10
30	1,53	319	5279	972	1,27	2353	717	359	4069	423	308	94,3	1,86
35	1,50	380	6093	976	1,27	1799	509	339	3954	407	232	94,5	1,77
40	1,52	611	6692	986	1,26	2125	512	195	3838	495	291	94,6	1,68

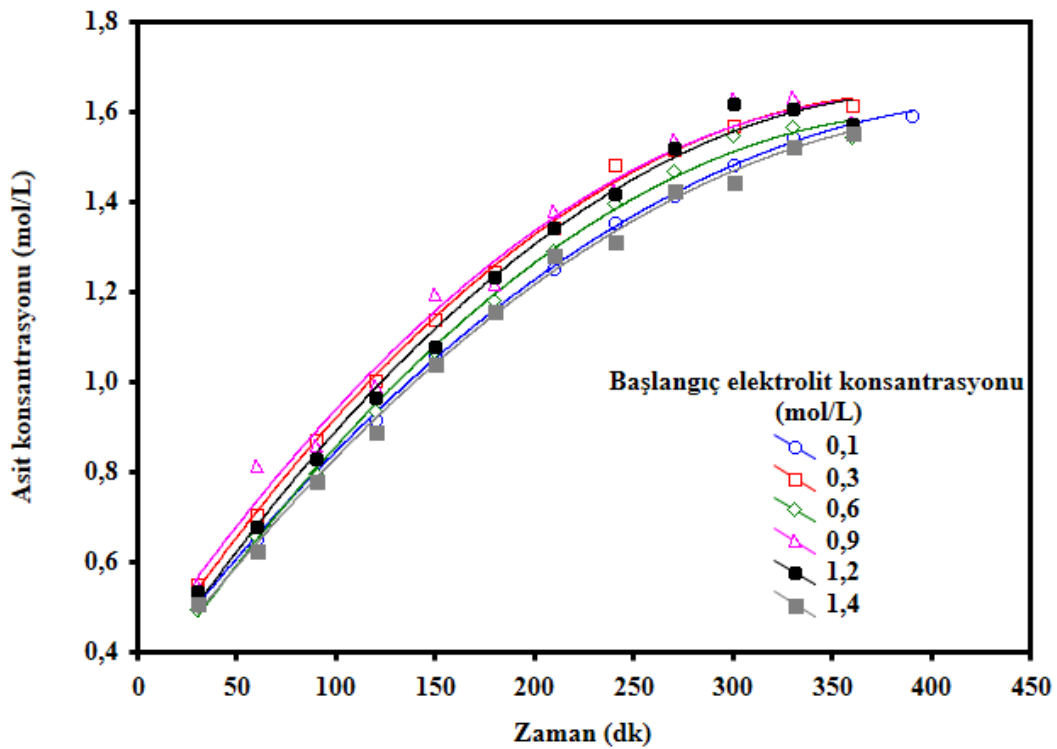
Başlangıç Elektrolit Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi

Başlangıç elektrolit konsantrasyonunun desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için laboratuvar ölçekli BMED sisteminde 6 farklı (0,1, 0,3, 0,9, 1,2, 1,4 M) konsantrasyon değerinde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde tuz konsantrasyonu (60/30, NH₄Cl/NaCl), başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,4M) ve akım/potansiyel (2A/10V), sıcaklık (25°C) ve akış hızı (10 L.h⁻¹) parametreleri sabit tutularak sadece başlangıç elektrolit konsantrasyonu değerleri değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm⁻¹ ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.

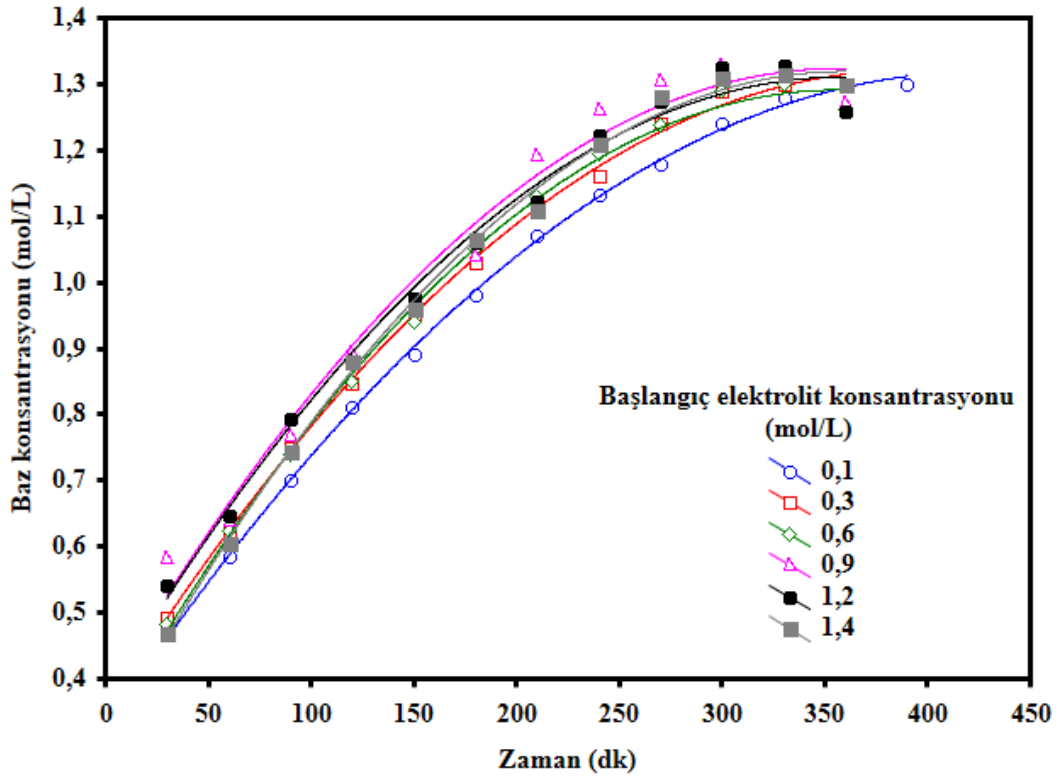


Şekil 48. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda tuz tankı iletkenliğinin zamanla değişimi

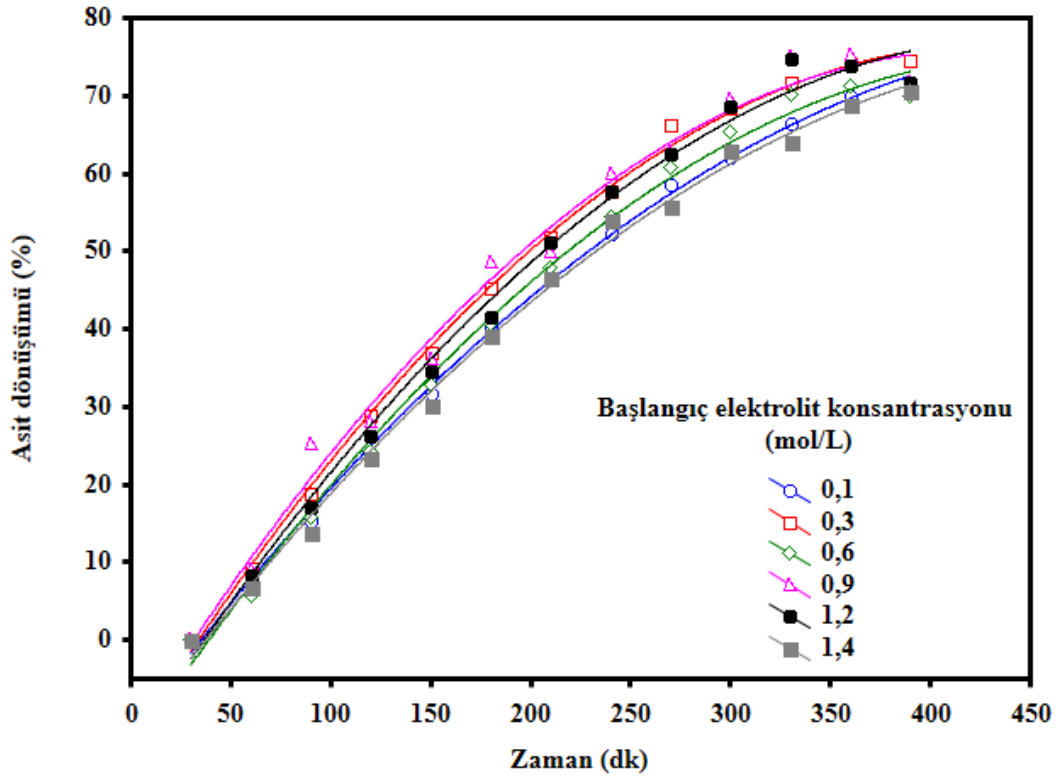
Şekil 39, farklı elektrolit konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde tuz tankının iletkenliğini göstermektedir. Deneylerin tamamında besleme çözeltisindeki desalinasyon işlemi tamamlanmıştır. Şekilden de görülebileceği gibi, elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla işlem süresi genellikle değişmemiştir. Ancak, 0,1 M elektrolit konsantrasyonu ile deneyişlem süresi az da olsa artmıştır. Bu durumun elektrolit tankında akım taşıyıcı iyonların yeterli seviyede olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 40-44'den proses performansları üzerine başlangıç elektrolit konsantrasyonunun önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



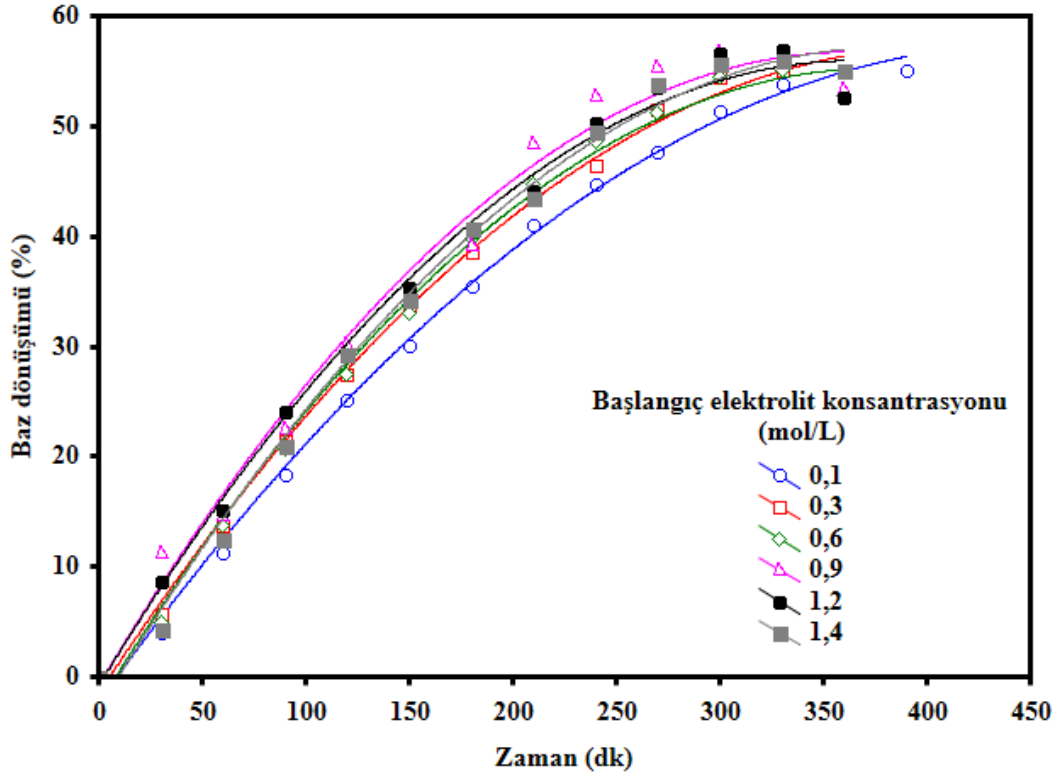
Şekil 49. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



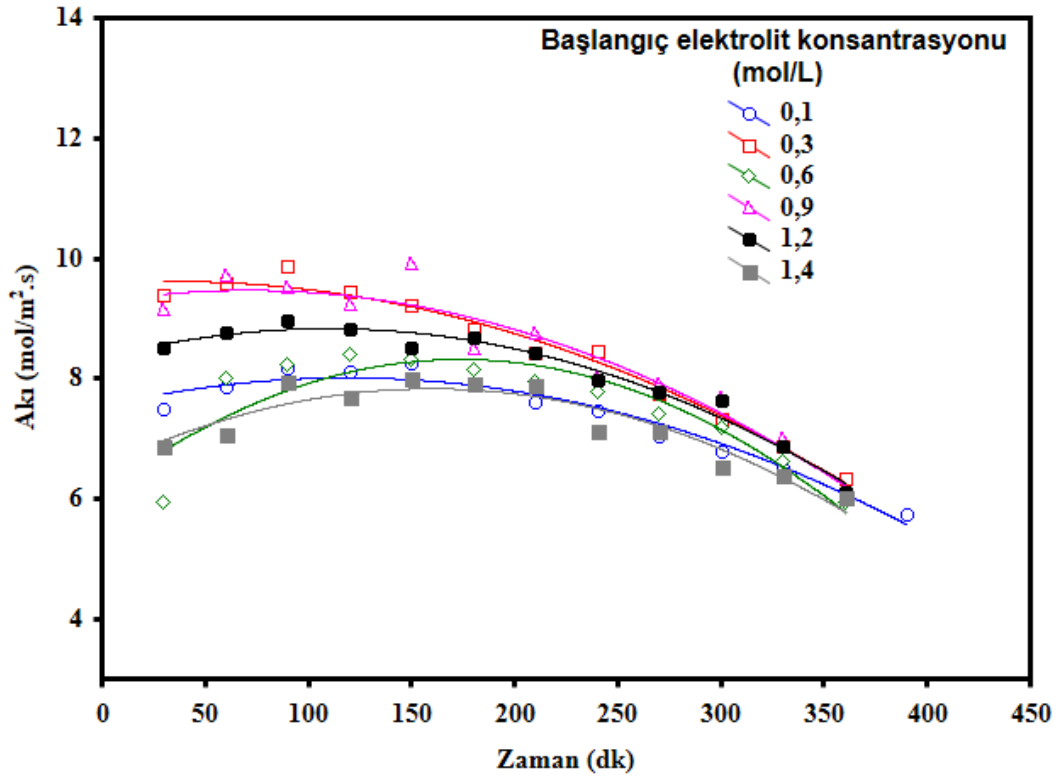
Şekil 50. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 51. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda asit dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 52. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda baz dönüşümünün zamanla değişimi



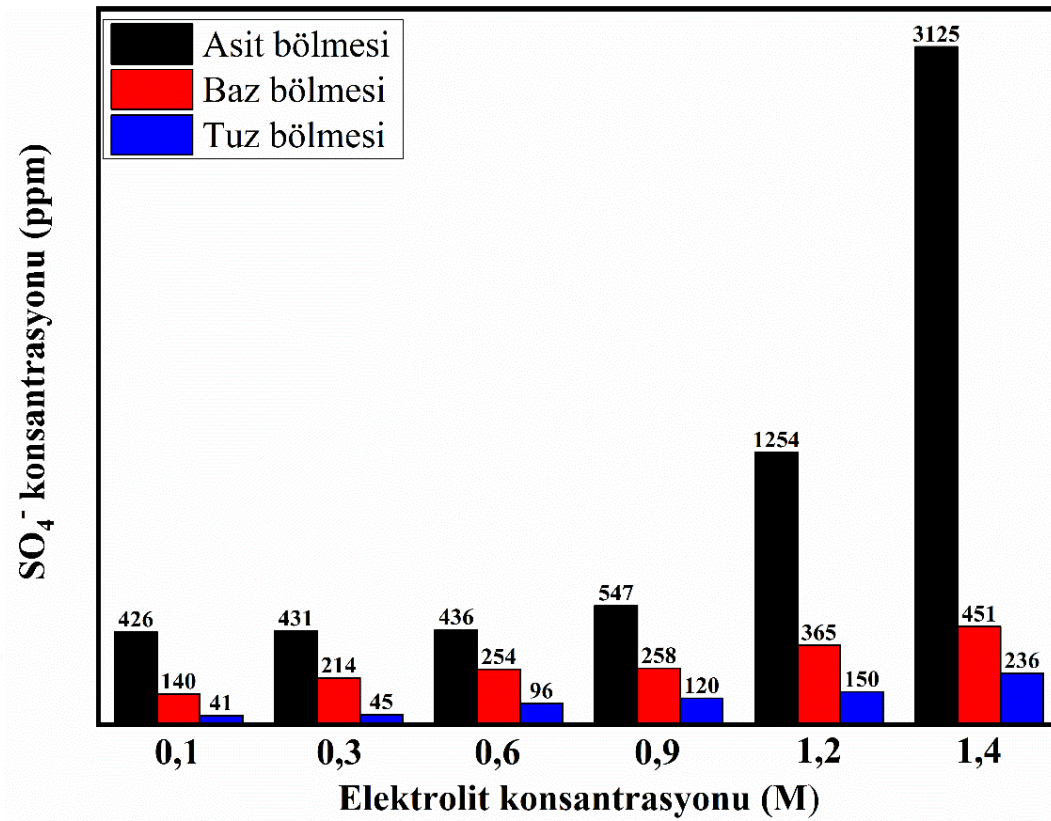
Şekil 53. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda membranlardan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi

Ürün saflığı, hem tuzdan arındırma tankında kalan suyun geri kazanılması hem de asit ve baz bölmelerindeki safsızlığın azaltılması açısından önemli bir parametredir. Tablo 8’de farklı elektrolit konsantrasyonunda yapılan deneylerde çözelti tanklarındaki safsızlık miktarları verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, elektrolit konsantrasyonu arttıkça, en çok asit bölmesinde olmak üzere tüm bölmelerdeki sülfat kirliliği artmıştır. BMED sistemine potansiyel fark uygulanarak anyonlar anoda, katyonlar ise katoda göç eder. Bununla birlikte, Na^+ ve SO_4^{2-} iyonlar elektrolit bölmesinde iyonik hareketliliği sağlamaktadır ve bu iyonlar da potansiyel farkın etkisiyle anot ve katoda doğru yönelir. BM’ler Şekil 1’de görüldüğü gibi bu göçü engelleyen membranlardır. Katod tarafındaki elektrolit içindeki Na^+ eş-iyonları potansiyel farkdan dolayı BM’den geçerek baz bölmesine ulaşır. Bu şekilde baz bölmesindeki OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek NaOH oluşturur. Sistemde üretilen bazlardan biri NaOH olduğundan bu üretim baz tankını kirletmez. Ancak elektrolitteki SO_4^{2-} iyonları anot tarafında BM’den geçer ve asit bölmesinde Na_2SO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oluşturur. Şekil 54’te görüldüğü gibi, özellikle asit tankında elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla bu kirlenme katlanarak artmıştır.

Tablo 8. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonunda yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Elektrolit kons.	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	Baz	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}		
(M)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
0,1	1,60	97	4153	426	1,30	1700	140	297	2168	939	41	96,2	1,88
0,3	1,62	101	4088	431	1,30	1680	214	204	2124	411	45	96,9	1,88
0,6	1,54	241	1241	436	1,26	1770	254	152	2232	215	96	97,0	1,90
0,9	1,57	224	2854	547	1,27	1857	258	166	2213	254	120	96,9	1,86
1,2	1,57	260	3383	1254	1,26	1840	365	180	2172	285	150	96,9	1,86
1,4	1,56	188	4115	3125	1,30	1763	451	320	2435	747	236	95,8	1,88

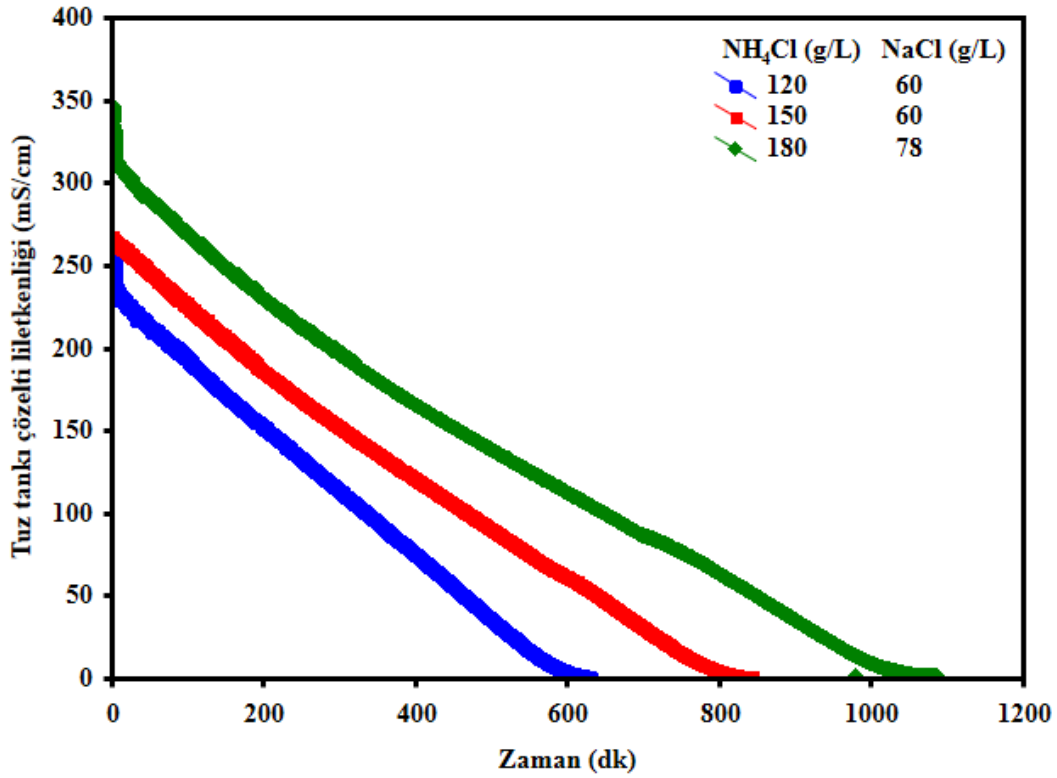
* kWh/kg üretilen HCl



Şekil 54. Farklı başlangıç elektrolit konsantrasyonu ile asit, baz ve tuz kompartmanlarındaki SO_4^{2-} konsantrasyonunun değişimi

Yüksek Tuz Konsantrasyonunun Proses Parametreleri Üzerine Etkisi

Soda fabrikalarının damıtma ünitesine beslenen tuz çözeltisi yaklaşık 175 g $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L}$ –75 g NaCl/L içerdiğinden, nispeten daha düşük konsantrasyonlara sahip yedi tane simüle tuz çözeltisi ile testler yapıldıktan sonra aşağıdaki çözeltiler kullanılarak üç ek deney daha yapılmıştır. Bu konsantrasyon değerleri endüstriyel uygulamadaki değerlere çok yakın olan sırasıyla 120-60, 150-60 ve 180-78 NH_4Cl ve NaCl g/L başlangıç tuz konsantrasyonlarıdır. Bu deneylerle ayrıca başlangıç baz hacminin amonyağın buharlaşması üzerinde bir etkisinin olup olmadığını görmek amaçlanmıştır. Bu deney setinde ise başlangıç baz hacminin 2 L'ye ve asit/baz konsantrasyonu 0,1 M'a ayarlanarak diğer parametreler ilk yedi deneydekilerle aynı tutulmuştur.



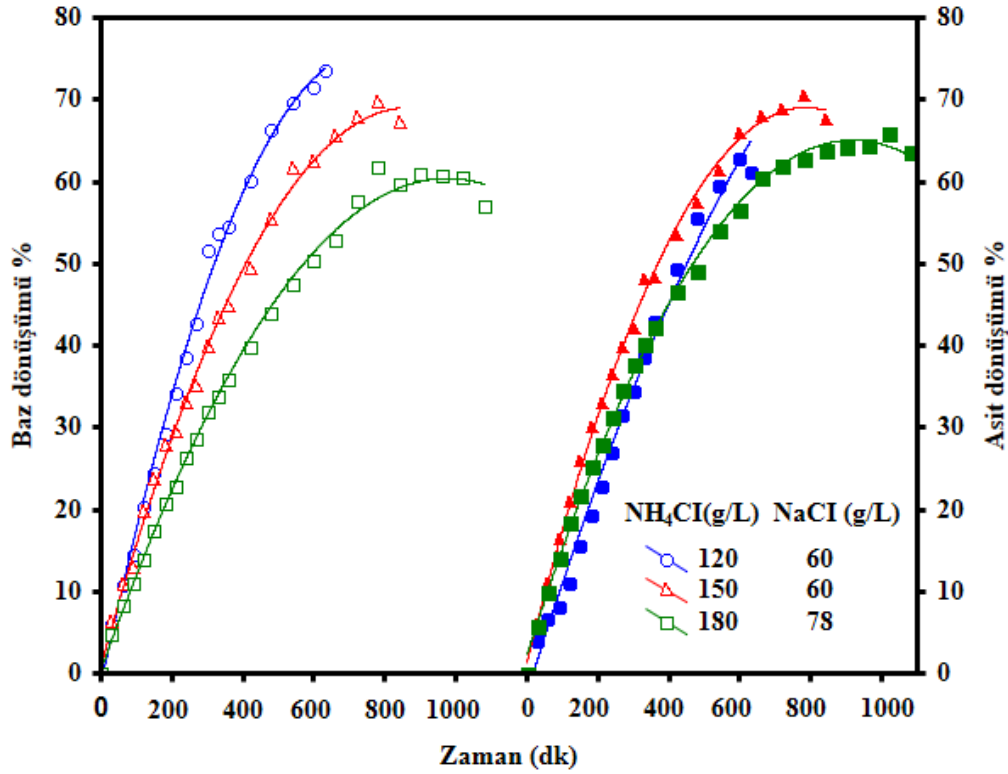
Şekil 55. Farklı başlangıç yüksek tuz konsantrasyonlarında çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi

Farklı başlangıç yüksek tuz konsantrasyonlarında çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi Şekil 55’de verilmiştir. Bu şekilden BMED sistemi ile hiper tuz konsantrasyonlarında da olsa desalinasyon işlemin gerçekleştirilebildiği açıkça görülmektedir.

Tablo 9. Yüksek tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Kons.	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁻²	Baz	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²		
(g)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
120/60	2,10	450	8800	883	2,61	2780	560	214	1879	2498	45	97,4	1,88
150/60	2,69	703	13324	953	2,77	4412	575	350	1055	3229	55	97,8	1,91
180/78	3,10	850	17325	1154	2,88	6750	590	568	803	2797	92	98,3	1,94

Tablo 9’da yüksek tuz konsantrasyonlarında yapılan deneylerde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri verilmiştir. Başlangıç tuz konsantrasyonu artışı ile özellikle asit ve baz kompartmanlarında safsızlık miktarı eş iyon geçişinden kaynaklı olarak artmıştır. Her bir deneyde %97’nin üzerinde besleme çözeltisi tuzsuzlaştırılmıştır. Enerji tüketimi çok düşük miktarlarda da olsa artış göstermiştir.



Şekil 56. Farklı başlangıç yüksek tuz konsantrasyonlarının % asit ve baz dönüşümüne etkisi

Şekilde 56’da farklı başlangıç yüksek tuz konsantrasyonlarının % asit ve baz dönüşümünün zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden anlaşılabacağı üzere başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça, BMED sisteminde üretilen asit ve baz konsantrasyonları artmıştır. Hiper tuz konsantrasyonlarında üretilen baz miktarı yaklaşık olarak asit miktarı ile aynıdır. Başlangıç tuz konsantrasyonu daha düşük olan deneylerde üretilen asit miktarı baz miktarından her zaman daha fazla çıkmıştır. Bu durum, amonyağın daha az buharlaşmasına neden olan artan başlangıç baz hacmi ile açıklanabilir. Gerçekleştirilen ilk yedi denemede olduğu gibi, başlangıç tuz konsantrasyonundaki artışta dönüşümde azalmaya neden olmuştur. Öteyandan, bu deneylerde asit ve baz dönüşümü arasındaki fark hemen hemen ortadan kalkmıştır. NH_4Cl - NaCl başlangıç tuz konsantrasyonları 120-60 ve 150-60 olan deneyler için asit ve baz tanklarındaki dönüşüm oranlarını yaklaşık %70’e ulaştırmıştır. 258, 210 ve 180 g.L^{-1} başlangıç tuz konsantrasyonu için sırasıyla yaklaşık 110 g asit ve 100 g baz, 97 g asit ve 99 g baz ve 84 g asit ve 85 g baz üretilmiştir. Elde edilen veriler literatür bilgileri göz önüne alındığında, asit ve baz ürün miktarı açısından elde edilebilen en yüksek değerlerdir (Wang *et al.* 2014).

Tez çalışmasının buraya kadar olan kısmında; besleme tuz çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, başlangıç akım/voltaj değeri, başlangıç asit ve baz konsantrasyonu, çözeltilerin akış hızı, sıcaklık ve başlangıç elektrolit konsantrasyonunun performans

parametreleri üzerine etkisi geleneksel metodoloji olan bir parametrenin değiştirilip diğer parametrelerin sabit tutulması ile incelenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde;

Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça, oluşan asit ve baz miktarının arttığı, ürün temelli tuz dönüşümünün azaldığı, deney süresinin arttığı, deneyde tüketilen enerjinin belirli bir konsantrasyona kadar azaldığı ve daha sonra arttığı, komşu kompartımanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımından dolayı ürün saflığının azaldığı, buharlaşma ile amonyak kaybının arttığı, buharlaşan amonyağın tuz ve asit kompartmanlarına transfer olmasından dolayı oluşan asit ve baz miktarının azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu azaldıkça, oluşan asit ve baz miktarının arttığı ve buharlaşma ile amonyak kaybının azaldığı görülmüştür. Akış hızının ve artan sıcaklığın proses performansı üzerine önemli bir etki oluşturmadığı ancak sıcaklık artışının buharlaşma ile amonyak kaybının artmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Akım şiddeti arttıkça, asit ve baz miktarının ürün temelli tuz dönüşümünün arttığı, prosesleme süresinin ve, proseste tüketilen enerjinin azaldığı görülmüştür. Komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımı azalmış bu da ürün saflığının artmasını sağlamıştır. Ayrıca buharlaşma ile amonyak kaybının azaldığı tespit edilmiştir.

Elektrolit konsantrasyonu arttıkça, başta asit bölmesi olmak üzere tüm bölmelerde özellikle SO_4^{2-} iyon konsantrasyonunun arttığı ve bu artışla beraber kompartmanların tamamında safsızlık miktarlarının arttığı belirlenmiştir.

Taguchi Yöntemi ile Parametrelerin Optimum Seviyelerinin Belirlenmesi

Tez çalışmasının bundan sonraki kısmında ise simüle çözeltiler ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında proses performansı üzerine etkili olan parametreler ve seviyeleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 9’de verilmiştir. Optimum çalışma koşullarının belirlenmesi Taguchi optimizasyon yöntemi ile sağlanmıştır ve $L_{25}(5^6)$ 6 parametrelili, 5 seviyeli bir deney planı tasarlanmıştır. Deney planı Tablo 10’da verilmiştir. Deney planında verilen her bir deney, farklı zaman ve sırada 2 kez tekrarlanmıştır. Optimizasyon çalışmaları için performans istatistiği olarak aşağıda verilen amaç fonsiyonları seçilmiştir.

- Sistemde üretilen asit ve baz miktarı
- Ürün temeli üzerinden tuz dönüşümü
- Ürün temelli akı
- Dönüşen tuz için tüm proseste tüketilen enerji
- Ürün saflığı

Tablo 10. Parametreler ve seviyeleri

Parametre			Parametre seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	Elektrolit konsantrasyonu	(M)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
B	Başlangıç tuz konsantrasyonu NaCl/NH ₄ Cl	(g/L)	100+15	120+30	140+45	160+60	175+75
C	Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu	(M)	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15
D	Başlangıç asit/baz hacmi	(L)	1+1	1+1,25	1+1,5	1+1,75	1+2
E	Akım	(A)	3,2	3,6	4	4,4	5
F	Besleme çözeltisi safsızlığı (Ca + Mg)	(ppm)	0	2+2	3+3	4+4	5+5

Oluşan asit ve baz miktarı üzerine parametrelerin etkisi

İlk iki amaç fonksiyonu için (üretilen asit ve baz miktarı, ürün temelli tuz dönüşümleri) SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Ürün temelli akı için marjinal ortalama değer kullanılmıştır. Ürün temelli akı için Y_m değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Son iki amaç fonksiyonu (proseste tüketilen enerji, ürün saflığı) için ise Y_m değerini minimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Deney planındaki bütün deneylerde oluşan asit ve oluşan baz için ölçülen veriler doğrultusunda hesaplanan performans istatistiği değerleri Tablo 10’da verilmiştir. Oluşan asit ve baz için ortalama marjinal performans istatistiği değerleri Tablo 11’de verilmiştir. Şekil 57 ve 58’de oluşan asit ve baz için hesaplanan performans istatistiği değerleri üzerine parametrelerin etkisi sunulmuştur.

Tablo 11. İki tekrarlı deney planı için ölçülen asit, baz miktarı (mol) ve oluşan asit ve baz için hesaplanan performans istatistiği

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Ölçüm		Performans İstatistiği			
	A	B	C	D	E	F	Oluşan Asit	Oluşan Baz	Oluşan Asit SN_L	Oluşan Baz SN_L		
1	1	1	1	1	1	1	1,70	1,73	1,34	1,36	4,71	2,63
2	1	2	2	2	2	2	2,21	2,21	1,99	2,07	6,91	6,15
3	1	3	3	3	3	3	2,57	2,60	2,82	2,84	8,25	9,04
4	1	4	4	4	4	4	3,46	3,44	3,27	3,27	10,76	10,29
5	1	5	5	5	5	5	4,13	3,95	3,76	3,55	12,13	11,25
6	2	1	2	3	4	5	1,90	1,85	1,68	1,62	5,47	4,37
7	2	2	3	4	5	1	2,51	2,45	2,12	2,10	7,90	6,49
8	2	3	4	5	1	2	2,53	2,97	2,77	2,65	8,71	8,68
9	2	4	5	1	2	3	2,67	2,55	2,42	2,30	8,34	7,46
10	2	5	1	2	3	4	3,24	3,95	3,33	3,47	11,01	10,64

Tablo 10. Devamı

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Ölçüm				Performans İstatistiği	
	A	B	C	D	E	F	Oluşan Asit		Oluşan Baz		Oluşan Asit SN _L	Oluşan Baz SN _L
11	3	1	3	5	2	4	1,73	1,86	1,78	1,49	5,09	4,20
12	3	2	4	1	3	5	2,44	2,61	1,98	2,00	8,05	6,01
13	3	3	5	2	4	1	2,95	3,06	2,6	2,79	9,56	8,61
14	3	4	1	3	5	2	3,85	3,75	3,05	2,95	11,60	9,55
15	3	5	2	4	1	3	3,57	3,19	3,33	3,33	10,54	10,47
16	4	1	4	2	5	3	1,92	1,94	1,34	1,54	5,74	3,12
17	4	2	5	3	1	4	2,18	2,08	2,19	2,10	6,57	6,63
18	4	3	1	4	2	5	2,59	2,59	2,67	2,68	8,27	8,55
19	4	4	2	5	3	1	3,45	3,51	3,49	3,44	10,84	10,81
20	4	5	3	1	4	2	3,64	3,93	3,03	2,76	11,55	9,22
21	5	1	5	4	3	2	1,84	1,65	1,75	1,54	4,81	4,28
22	5	2	1	5	4	3	2,71	2,66	2,44	2,35	8,59	7,61
23	5	3	2	1	5	4	2,40	2,32	1,8	2,09	7,48	5,72
24	5	4	3	2	1	5	2,95	3,00	3,57	3,50	9,48	10,97
25	5	5	4	3	2	1	3,12	3,07	3,28	3,27	9,83	10,32

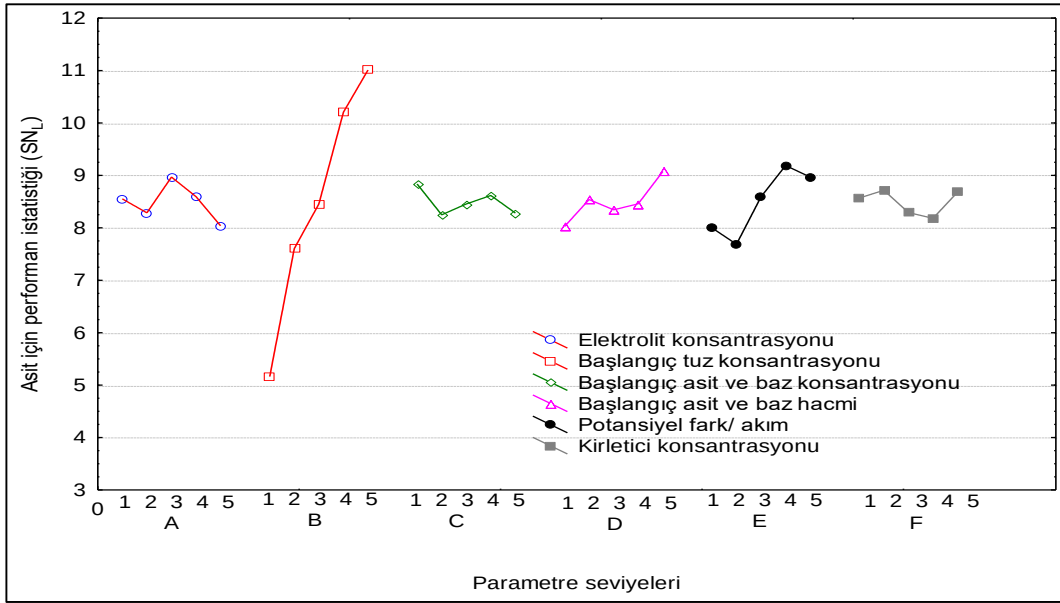
Tablo 12. Oluşan asit ve baz için parametrelerin her seviyesinde ortalama marjinal performans istatistiği ve parametre seviyelerinin etkinliği

Parametreler	Seviye	Oluşan Asit SN _{LM}	Etkinlik	Oluşan Baz SN _{LM}	Etkinlik
Elektrolit Konsantrasyonu (M)	1	8,55	0,06	7,88	0,15
	2	8,29	-0,20	7,52	-0,20
	3	8,97	0,48	7,77	0,04
	4	8,59	0,11	7,67	-0,06
	5	8,04	-0,45	7,78	0,06
Başlangıç tuz konsantrasyonu NH ₄ Cl/NaCl (g/L)	1	5,16	-3,33	3,72	-4,00
	2	7,61	-0,88	6,58	-1,14
	3	8,45	-0,03	8,12	0,40
	4	10,21	1,72	9,82	2,09
	5	11,01	2,53	10,38	2,66
Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (M)	1	8,84	0,35	7,80	0,07
	2	8,25	-0,24	7,50	-0,22
	3	8,45	-0,03	7,98	0,26
	4	8,62	0,13	7,68	-0,04
	5	8,28	-0,21	7,65	-0,08

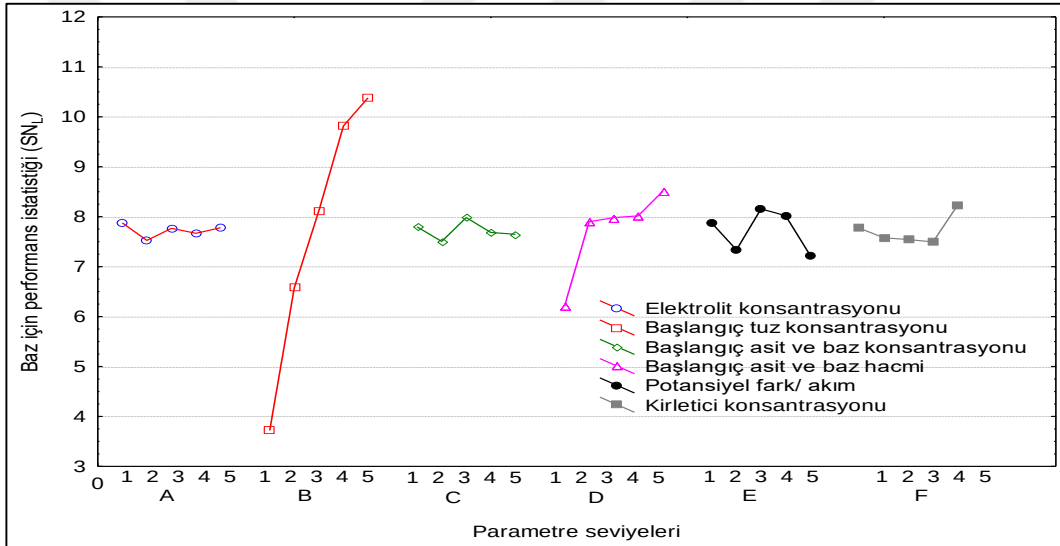
Tablo 11. Devamı

Parametreler	Seviye	Oluşan Asit SN_{LM}	Etkinlik	Oluşan Baz SN_{LM}	Etkinlik
Başlangıç asit ve baz hacmi (L)	1	8,02	-0,46	6,21	-1,52
	2	8,54	0,05	7,90	0,18
	3	8,34	-0,14	7,98	0,26
	4	8,46	-0,03	8,02	0,29
	5	9,07	0,59	8,51	0,79
Akım/Potansiyel (A/V)	1	8,06	-0,43	8,71	0,99
	2	7,69	-0,80	7,34	-0,39
	3	8,59	0,10	8,16	0,43
	4	9,19	0,70	8,02	0,30
	5	8,97	0,48	7,23	-0,50
Kirlenici konsantrasyonu (ppm)	1	8,57	0,08	7,77	0,05
	2	8,72	0,23	7,58	-0,15
	3	8,29	-0,20	7,54	-0,18
	4	8,18	-0,31	7,49	-0,23
	5	8,55	0,06	7,88	0,15

Şekil 57 incelendiğinde HCI oluşumu üzerine en etkili parametrenin başlangıç tuz konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Tuz konsantrasyonu arttıkça proseste asit oluşumunun artması beklenen bir sonuçtur. Başlangıç asit ve baz hacmi ve akım/potansiyel farkının asit oluşumu üzerine kısmen de olsa pozitif etkileri olmuştur. Şekil 57'ye göre diğer parametrelerin önemli bir etki oluşturmadığı söylenebilir. NaOH ve NH_4OH oluşumu üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve başlangıç asit ve baz hacminin önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 58'de tespit edilmiştir. Başlangıç tuz konsantrasyonu arttıkça baz oluşumunun artması beklenen bir durumdur. Fakat artan başlangıç baz hacmi ile baz oluşumunun artması, buharlaşan amonyağın kontrol edilmesi ile açıklanabilir. Akım/potansiyel farkının asit oluşumuna katkısı baz oluşumuna katkısından daha düşüktür. Artan akım/potansiyel farkı, prosesleme süresine önemli bir katkı sunmaktadır. Yani proses süresi kısaldıkça buharlaşan amonyak miktarı azalmaktadır. Bu durum baz oluşumu üzerine pozitif bir katkı sunmaktadır. Diğer parametrelerin baz oluşumu üzerine önemli bir etki oluşturmadığı Şekil 58'de görülmektedir.



Şekil 57. Asit oluşumu üzerine parametrelerin etkisi



Şekil 58. Baz oluşumu üzerine parametrelerin etkisi

Tuzun asit ve baza dönüşümü

Ürün temelli tuz dönüşümü için performans istatistiği hesaplanarak Tablo 12’de, ürün temelli tuz dönüşümleri için ortalama marjinal performans istatistik değerleri de Tablo 13’de verilmiştir. Tuzun asit ve baza dönüşümü üzerine parametrelerin etkilerini belirlemek için Şekil 59 ve 60’da verilen grafikler oluşturulmuştur.

Oluşan asit temelli tuz dönüşümü üzerine, elektrolit konsantrasyonunun, başlangıç tuz konsantrasyonunun, başlangıç asit ve baz hacminin ve akım/potansiyel farkının önemli bir etkiye sahip olduğu Şekil 59’da görülmektedir. Artan elektrolit konsantrasyonu ve akım voltaj farkı ile prosesleme süresi kısalmaktadır. Bu durum buharlaşma ile asit kompartmanlarına taşınan amonyak miktarının azalmasına neden olmuştur. Taşınan

amonyağın azalması nötralleşme ile kaybolan asit miktarının azalmasına sebebiyet vermektedir. Artan tuz konsantrasyonu ile tuz dönüşümünün azalması beklenen bir sonuçtur.

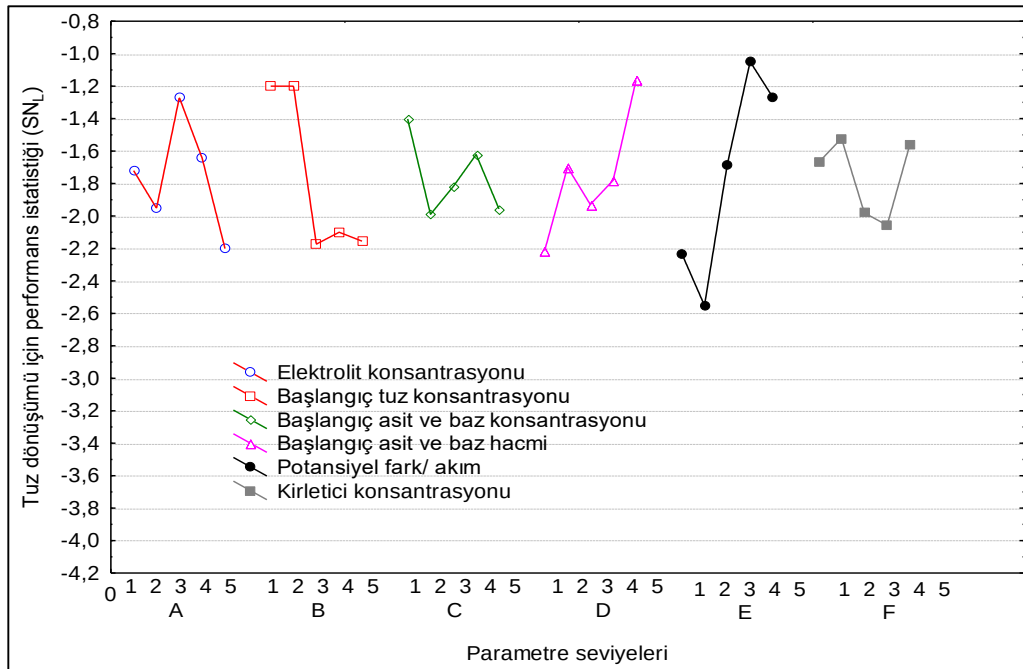
Tablo 13. İki tekrarlı olarak asit ve baz temelli tuz dönüşümü için performans istatistiği

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Ölçüm				Performans İstatistiği	
	A	B	C	D	E	F	Asit dönüşümü %		Baz dönüşümü %		Asit dönüşümü SN _L	Baz dönüşümü SN _L
1	1	1	1	1	1	1	80,05	81,73	63,33	64,10	-1,84	-3,92
2	1	2	2	2	2	2	80,47	80,31	72,34	75,12	-1,90	-2,65
3	1	3	3	3	3	3	75,92	73,83	83,39	80,92	-2,52	-1,71
4	1	4	4	4	4	4	86,17	85,78	81,43	81,44	-1,31	-1,78
5	1	5	5	5	5	5	90,85	86,75	82,72	77,96	-1,04	-1,91
6	2	1	2	3	4	5	89,43	87,27	79,17	76,45	-1,08	-2,18
7	2	2	3	4	5	1	91,40	88,90	76,93	76,20	-0,90	-2,32
8	2	3	4	5	1	2	74,84	87,72	81,98	78,51	-1,88	-1,92
9	2	4	5	1	2	3	66,67	63,49	60,40	57,26	-3,74	-4,62
10	2	5	1	2	3	4	71,35	86,88	73,16	76,38	-2,16	-2,53
11	3	1	3	5	2	4	81,62	87,73	83,81	70,44	-1,46	-2,35
12	3	2	4	1	3	5	88,89	94,7	72,09	72,84	-0,76	-2,80
13	3	3	5	2	4	1	87,26	90,44	76,80	82,64	-1,03	-1,99
14	3	4	1	3	5	2	95,99	93,36	76,16	73,45	-0,48	-2,53
15	3	5	2	4	1	3	78,40	70,12	73,32	73,35	-2,62	-2,69
16	4	1	4	2	5	3	90,50	91,60	63,23	72,54	-0,81	-3,43
17	4	2	5	3	1	4	79,29	75,47	79,63	76,20	-2,23	-2,17
18	4	3	1	4	2	5	76,60	76,49	78,88	79,14	-2,32	-2,05
19	4	4	2	5	3	1	86,00	87,52	87,04	85,88	-1,23	-1,26
20	4	5	3	1	4	2	80,08	86,31	66,76	60,64	-1,62	-3,95
21	5	1	5	4	3	2	86,84	77,62	82,65	72,45	-1,74	-2,26
22	5	2	1	5	4	3	98,49	96,74	88,81	85,61	-0,21	-1,19
23	5	3	2	1	5	4	71,00	68,71	53,17	61,86	-3,12	-4,88
24	5	4	3	2	1	5	73,68	74,69	88,91	87,14	-2,59	-1,11
25	5	5	4	3	2	1	68,62	67,53	72,14	71,92	-3,34	-2,85

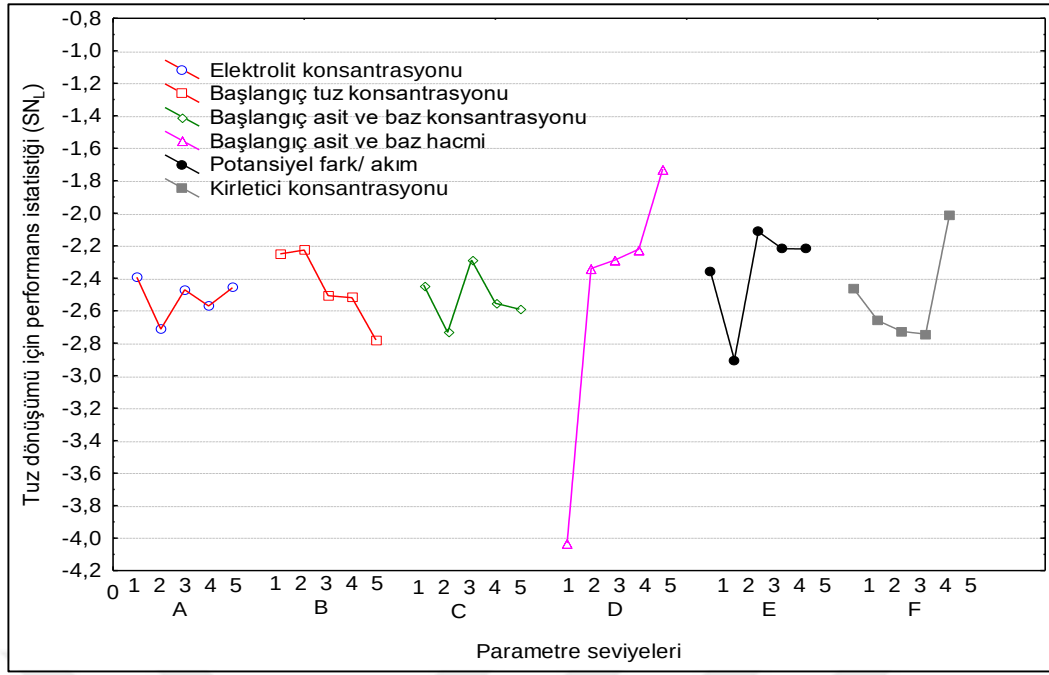
Diğer parametrelerin tuz dönüşümüne önemli bir katkısı olmadığı Şekil 59’da görülmektedir. Şekil 60’da oluşan baz esaslı tuz dönüşümü üzerine en önemli etkinin başlangıç asit ve baz hacmi tarafından yapıldığı görülmektedir. Bu durum başlangıç baz hacmindeki artışın amonyak buharlaşmasını önemli ölçüde engellediğini göstermektedir.

Tablo 14. Ürün temelli tuz dönüşümü için parametrelerin her seviyesinde ortalama marjinal performans istatistiği ve parametre seviyesinin etkinliği

Parametreler	Seviye	Asit dönüşümü % SN_{LM}	Etkinlik	Baz dönüşümü % SN_{LM}	Etkinlik
Elektrolit Konsantrasyonu (M)	1	-1,72	0,04	-2,39	0,13
	2	-1,95	-0,19	-2,71	-0,19
	3	-1,27	0,49	-2,47	0,05
	4	-1,64	0,11	-2,57	-0,05
	5	-2,20	-0,44	-2,46	0,06
Başlangıç tuz konsantrasyonu $NH_4Cl/NaCl$ (g/L)	1	-1,39	0,37	-2,83	-0,31
	2	-1,20	0,56	-2,23	0,29
	3	-2,17	-0,42	-2,51	0,01
	4	-1,87	-0,11	-2,26	0,26
	5	-2,18	-0,42	-2,45	0,07
Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (M)	1	-1,40	0,36	-2,44	0,08
	2	-1,99	-0,23	-2,73	-0,21
	3	-1,82	-0,06	-2,29	0,23
	4	-1,62	0,14	-2,55	-0,03
	5	-1,96	-0,20	-2,59	-0,07
Başlangıç asit ve baz hacmi (L)	1	-2,21	-0,46	-4,03	-1,51
	2	-1,70	0,06	-2,34	0,18
	3	-1,93	-0,17	-2,29	0,23
	4	-1,78	-0,02	-2,22	0,30
	5	-1,17	0,59	-1,73	0,79
Akım/Potansiyel (A/V)	1	-2,04	-0,28	-2,18	0,34
	2	-2,55	-0,79	-2,90	-0,38
	3	-1,68	0,08	-2,11	0,41
	4	-1,05	0,71	-2,22	0,30
	5	-1,27	0,49	-3,01	-0,49
Kirlenici konsantrasyonu (ppm)	1	-1,67	0,09	-2,47	0,05
	2	-1,52	0,24	-2,66	-0,14
	3	-1,98	-0,22	-2,73	-0,21
	4	-2,06	-0,30	-2,74	-0,22
	5	-1,56	0,20	-2,01	0,51



Şekil 59. Tuz dönüşümü (oluşan asit temelli) üzerine parametrelerin etkisi



Şekil 60. Ürün temelli (baz) tuz dönüşümü üzerine parametrelerin etkisi

Membranlardan transfer olan ürün temelli iyon akıları

Membranlardan transfer olan iyonların ürün temelli akıları hesaplanmıştır ve bu veriler marjinal ortalama değerlere dönüştürülerek Tablo 14’de sunulmuştur. Akı için ortalama marjinal değerler Tablo 15’de verilmiştir. Akı üzerine parametrelerin etkilerini açıklamak için Tablo 14’deki veriler kullanılarak Şekil 61 ve 62 oluşturulmuştur. Şekillerden oluşan asit ve baz esaslı akı üzerine en önemli etkiye akım/voltaj farkının neden olduğu belirlenmiştir.

Tablo 15. İki tekrarlı olarak asit ve baz temelli akılar için performans istatistiği

Deney Numarası	Parametreler ve seviyeleri						Performans istatistiği Ym		Deney süresi
	A	B	C	D	E	F	Asit akısı	Baz akısı	
1	1	1	1	1	1	1	10,20	8,035	315
2	1	2	2	2	2	2	11,51	10,57	360
3	1	3	3	3	3	3	12,77	13,96	380
4	1	4	4	4	4	4	15,40	14,59	420
5	1	5	5	5	5	5	16,33	14,71	465
6	2	1	2	3	4	5	18,35	16,11	192
7	2	2	3	4	5	1	20,39	17,35	228
8	2	3	4	5	1	2	11,45	11,29	450
9	2	4	5	1	2	3	9,09	8,19	540
10	2	5	1	2	3	4	12,50	11,80	540
11	3	1	3	5	2	4	12,98	11,75	260
12	3	2	4	1	3	5	16,29	12,86	290
13	3	3	5	2	4	1	17,04	15,34	330
14	3	4	1	3	5	2	20,65	16,30	345
15	3	5	2	4	1	3	9,85	9,68	645
16	4	1	4	2	5	3	21,93	16,36	165
17	4	2	5	3	1	4	10,65	10,75	375

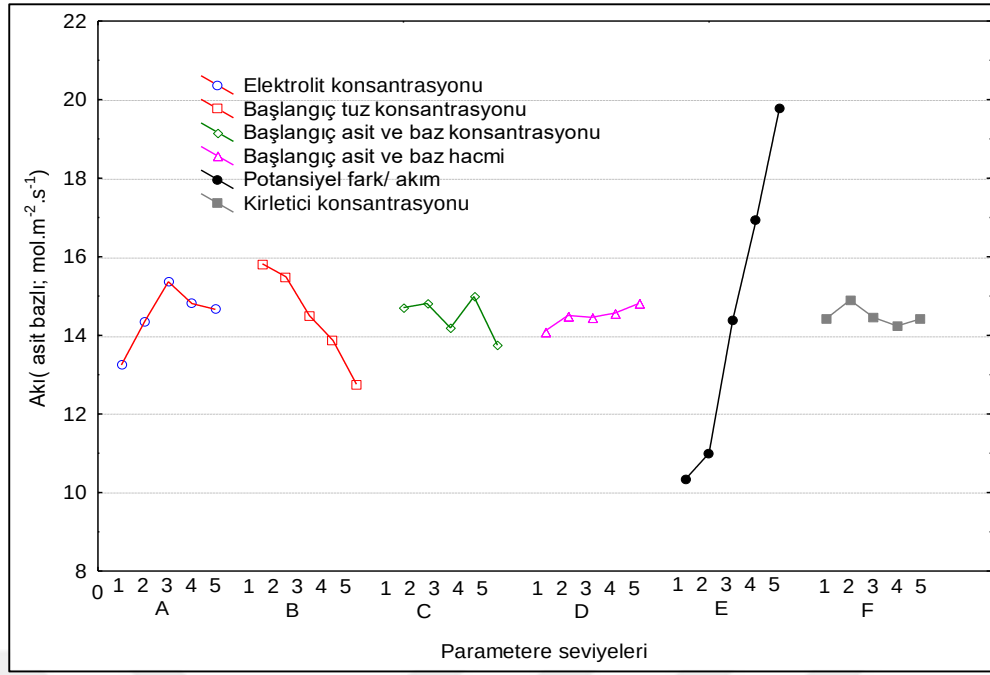
Tablo 15. Devamı

Deney Numarası	Parametreler ve seviyeleri						Performans istatistiği Y_m		Deney süresi
	A	B	C	D	E	F	Asit akısı	Baz akısı	
18	4	3	1	4	2	5	11,56	11,96	420
19	4	4	2	5	3	1	14,66	14,62	445
20	4	5	3	1	4	2	15,24	11,69	465
21	5	1	5	4	3	2	15,62	14,73	210
22	5	2	1	5	4	3	18,61	16,66	270
23	5	3	2	1	5	4	19,66	16,25	225
24	5	4	3	2	1	5	9,55	11,34	585
25	5	5	4	3	2	1	9,85	10,42	590

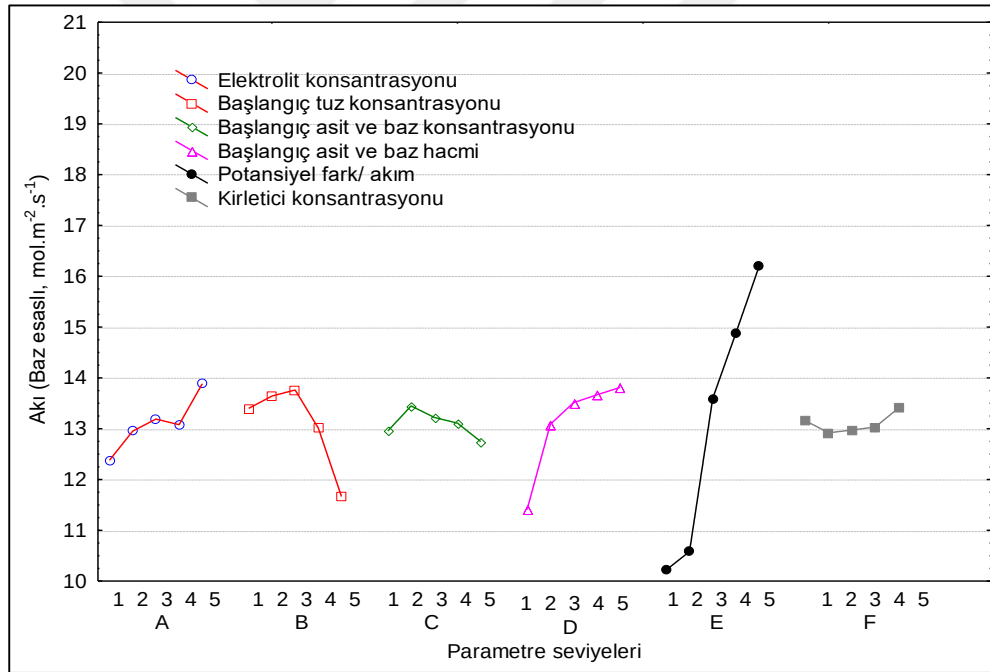
BMED prosesinde uygulanan potansiyel fark, bileşenlerin kütle transferi için en önemli sürücü kuvvettir. Elde ettiğimiz veriler bu durum ile örtüşmektedir. Artan elektrolit konsantrasyonu kütle transferine olumlu katkı sunarken artan başlangıç tuz konsantrasyonunun olumsuz etki oluşturduğu Şekil 61 ve 62’de görülmektedir. Baz esaslı akı üzerine başlangıç baz hacminin de olumlu etki oluşturduğu Şekil 62’de görülmektedir. Bu durum daha önce de belirtildiği gibi amonyağın buharlaşması ile ilgilidir.

Tablo 16. Ürün temelli akı için marjinal ortalama değerler

Parametreler	Seviye	Asit akısı, Y_M	Etkinlik	Baz akısı, Y_M	Etkinlik
Elektrolit Konsantrasyonu (M)	1	13,25	-1,24	12,38	-0,72
	2	14,36	-0,13	12,95	-0,14
	3	15,37	0,88	13,19	0,09
	4	14,81	0,32	13,08	-0,02
	5	14,66	0,17	13,88	0,79
Başlangıç tuz konsantrasyonu $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl}$ (g/L)	1	15,82	1,33	13,40	0,30
	2	15,49	1,00	13,64	0,55
	3	14,50	0,01	13,76	0,67
	4	13,87	-0,62	13,01	-0,08
	5	12,76	-1,73	11,66	-1,43
Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (M)	1	14,71	0,22	12,96	-0,14
	2	14,81	0,32	13,45	0,35
	3	14,19	-0,30	13,22	0,13
	4	14,99	0,50	13,11	0,01
	5	13,75	-0,74	12,75	-0,35
Başlangıç asit ve baz hacmi (L)	1	14,10	-0,39	11,41	-1,69
	2	14,51	0,02	13,09	-0,01
	3	14,46	-0,03	13,51	0,41
	4	14,57	0,08	13,67	0,57
	5	14,81	0,32	13,81	0,71
Akım/Potansiyel (A/V)	1	11,15	-3,34	10,99	-2,10
	2	11,00	-3,49	10,58	-2,51
	3	14,37	-0,12	13,60	0,50
	4	16,93	2,44	14,88	1,79
	5	19,80	5,31	16,20	3,10
Kirlenici konsantrasyonu (ppm)	1	14,43	-0,06	13,15	0,06
	2	14,90	0,41	12,92	-0,18
	3	14,45	-0,03	12,97	-0,12
	4	14,24	-0,25	13,03	-0,06
	5	14,42	-0,07	13,40	0,31



Şekil 61. Tuz tankından asit tankına transfer olan Cl^- iyon akısı üzerine parametrelerin etkisi



Şekil 62. Tuz tankından baz tankına transfer olan OH^- iyon akısı üzerine parametrelerin etkisi

Hücre ve tüm proseste tüketilen enerji

BMED hücresinde kg dönüşen tuz başına tüketilen enerji için performans istatistikleri hesaplanarak Tablo 16'da verilmiştir. Kg dönüşen tuz başına hücrede ve tüm proseste tüketilen enerji için ortalama marjinal değerler Tablo 17'de sunulmuştur. Hücrede ve tüm proseste tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkilerini açıklamak için Tablo 16'daki veriler kullanılarak Şekil 63 ve 64 oluşturulmuştur.

Tablo 17. Tuz dönüşümü için hücre ve tüm proseste tüketilen enerji

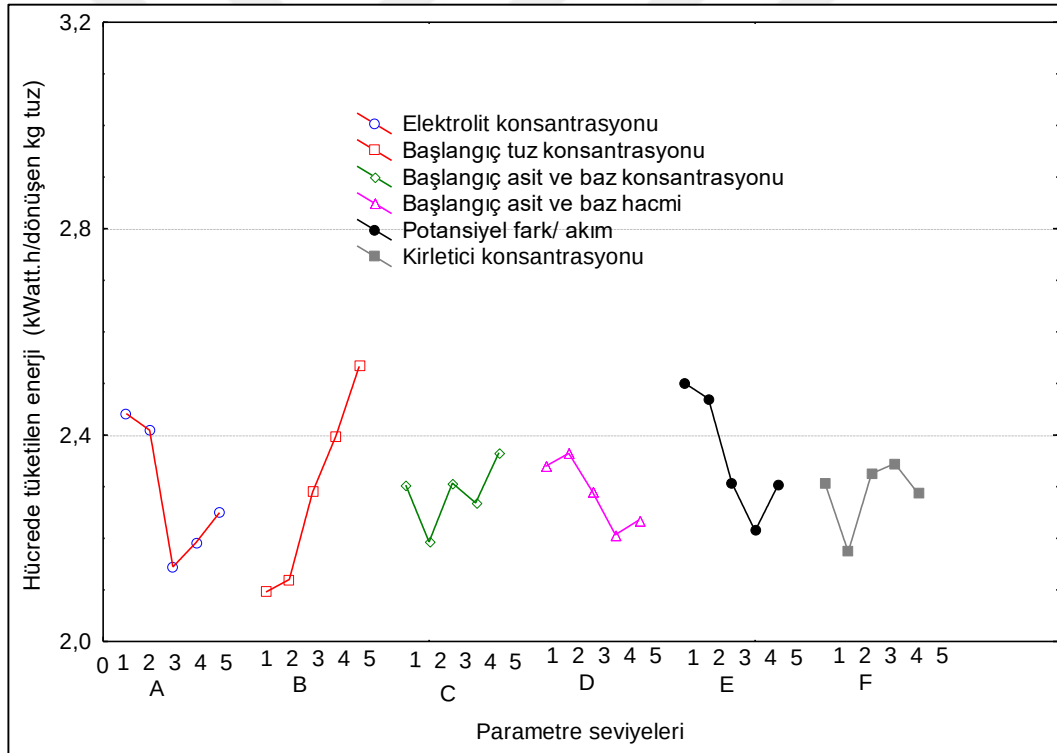
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Ölçüm		Performans İstatistiği			
	A	B	C	D	E	F	Enerji/kg dönüşen tuz	Enerji/Ürün (asit) temelli kg dönüşen tuz	Asit dönüşümü SN _L	Baz dönüşümü SN _L		
1	1	1	1	1	1	1	2,34	2,33	2,92	2,90	-1,84	-3,92
2	1	2	2	2	2	2	2,37	2,37	2,95	2,97	-1,90	-2,65
3	1	3	3	3	3	3	2,35	2,36	3,09	3,07	-2,52	-1,71
4	1	4	4	4	4	4	2,49	2,47	2,89	2,89	-1,31	-1,78
5	1	5	5	5	5	5	2,86	2,85	3,14	3,15	-1,04	-1,91
6	2	1	2	3	4	5	2,30	2,30	2,57	2,56	-1,08	-2,18
7	2	2	3	4	5	1	2,42	2,44	2,65	2,67	-0,90	-2,32
8	2	3	4	5	1	2	2,05	2,06	2,74	2,76	-1,88	-1,92
9	2	4	5	1	2	3	2,36	2,34	3,54	3,56	-3,74	-4,62
10	2	5	1	2	3	4	2,42	2,43	3,39	3,38	-2,16	-2,53
11	3	1	3	5	2	4	2,33	2,36	2,86	2,85	-1,46	-2,35
12	3	2	4	1	3	5	2,23	2,20	2,51	2,51	-0,76	-2,80
13	3	3	5	2	4	1	2,34	2,35	2,69	2,70	-1,03	-1,99
14	3	4	1	3	5	2	2,43	2,43	2,53	2,53	-0,48	-2,53
15	3	5	2	4	1	3	2,12	2,12	2,71	2,71	-2,62	-2,69
16	4	1	4	2	5	3	2,33	2,33	2,57	2,57	-0,81	-3,43
17	4	2	5	3	1	4	2,12	2,12	2,68	2,67	-2,23	-2,17
18	4	3	1	4	2	5	2,24	2,24	2,92	2,91	-2,32	-2,05
19	4	4	2	5	3	1	2,30	2,31	2,68	2,63	-1,23	-1,26
20	4	5	3	1	4	2	2,21	2,20	2,76	2,75	-1,62	-3,95
21	5	1	5	4	3	2	2,20	2,18	2,53	2,54	-1,74	-2,26
22	5	2	1	5	4	3	2,42	2,42	2,46	2,45	-0,21	-1,19
23	5	3	2	1	5	4	1,92	1,94	2,70	2,71	-3,12	-4,88
24	5	4	3	2	1	5	2,19	2,14	2,97	3,04	-2,59	-1,11
25	5	5	4	3	2	1	2,28	2,27	3,32	3,33	-3,34	-2,85

Tablo 18. Kg tuz dönüşümü için hücre ve tüm proseste tüketilen enerji için ortalama marjinal değerler

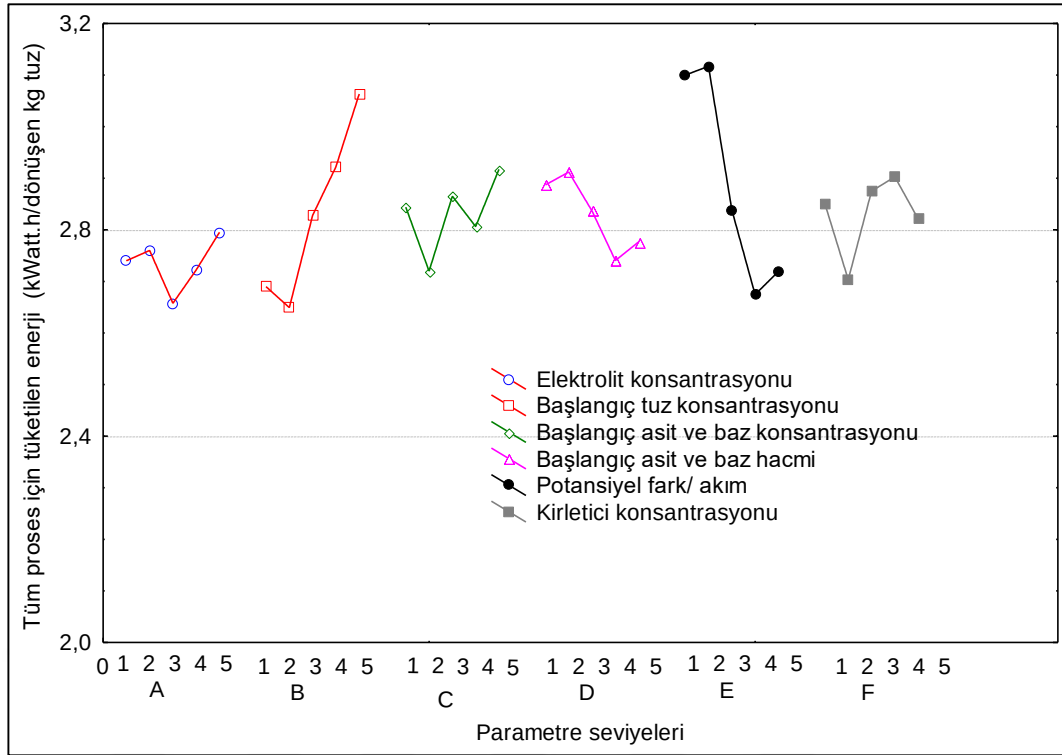
Parametreler	Seviye	Enerji/kg dönüşen tuz Y_M	Etkinlik	Enerji/Ürün (asit) temelli kg dönüşen tuz Y_M	Etkinlik
Elektrolit Konsantrasyonu (M)	1	2,44	0,15	3,00	0,17
	2	2,41	0,12	2,98	0,15
	3	2,14	-0,14	2,66	-0,17
	4	2,19	-0,09	2,72	-0,11
	5	2,25	-0,04	2,80	-0,04
Başlangıç tuz konsantrasyonu NH ₄ Cl/NaCl (g/L)	1	2,10	-0,19	2,69	-0,14
	2	2,12	-0,17	2,65	-0,18
	3	2,29	0,00	2,83	0,00
	4	2,40	0,11	2,92	0,09
	5	2,53	0,25	3,06	0,23
Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (M)	1	2,30	0,02	2,84	0,01
	2	2,19	-0,09	2,72	-0,11
	3	2,31	0,02	2,87	0,03
	4	2,27	-0,02	2,81	-0,02
	5	2,37	0,08	2,92	0,09

Tablo 18. Devamı

Parametreler	Seviye	Enerji/kg dönüşen tuz Y_M	Etkinlik	Enerji/Ürün (asit) temelli kg dönüşen tuz Y_M	Etkinlik
Başlangıç asit ve baz hacmi (L)	1	2,34	0,05	2,89	0,06
	2	2,36	0,08	2,91	0,08
	3	2,29	0,00	2,84	0,01
	4	2,21	-0,08	2,74	-0,09
	5	2,24	-0,05	2,78	-0,05
Akım/Potansiyel (A/V)	1	2,51	0,22	2,80	-0,03
	2	2,47	0,18	3,12	0,29
	3	2,31	0,02	2,84	0,01
	4	2,21	-0,07	2,67	-0,16
	5	2,30	0,02	2,72	-0,11
Kirlenici konsantrasyonu (ppm)	1	2,31	0,02	2,85	0,02
	2	2,17	-0,11	2,70	-0,13
	3	2,33	0,04	2,87	0,04
	4	2,34	0,06	2,90	0,07
	5	2,29	0,00	2,82	-0,01



Şekil 63. Kg tuz dönüşümü için tüm proseste tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkisi



Şekil 64. Kg tuz dönüşümü (asit temelli) için tüm proseste tüketilen enerji üzerine parametrelerin etkisi

Akım/voltaj farkının artması ile prosesleme süresinde önemli kısaltmaların olduğu, artan tuz konsantrasyonu ile prosesleme süresinin arttığı tespit edilmiştir. Prosesleme süresi arttıkça proseste tüketilen enerjinin ve maliyetlerin artığı Şekil 63 ve 64’de görülmektedir.

Asit, baz ve tuzlu çözelti içerisindeki safsızlık miktarı

Deney planındaki her bir deney için asit, baz ve tuz içeriklerinin analizleri yapılarak ortalamaları Tablo 18’de verilmiştir. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için performans istatistikleri hesaplanarak Tablo 19’da verilmiştir. Asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için ortalama marjinal değerler Tablo 20’de verilmiştir. Asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkilerini açıklamak için Tablo 18’deki veriler kullanılarak Şekil 65 ve 66 oluşturulmuştur.

Tablo 19. Asit, baz ve tuz tankı içerisindeki safsızlıklar

Deney No	Asit tankı			Baz tankı		Tuz tankı			
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
1	146	6619	861	1950	520	790	55	692	22
2	551	7463	964	1410	456	130	2257	600	20
3	137	7588	870	1430	530	113	941	807	20
4	136	8498	865	1873	416	105	141	453	28
5	400	8994	902	1291	535	75	77	367	36
6	87	3594	852	1115	490	112	1631	845	46
7	811	5931	880	1040	523	202	2550	925	46
8	288	8269	860	2245	627	119	1145	870	41
9	315	13264	1084	2963	624	53	2940	480	44
10	450	12708	836	2525	624	149	300	763	42
11	1903	6948	878	1330	421	121	1150	284	32
12	280	8380	890	1262	461	128	2598	785	32
13	250	8077	836	1550	550	161	724	710	21
14	650	8630	878	1790	546	188	2840	650	35
15	1761	15695	894	2827	640	103	1750	395	49
16	434	4183	855	1690	642	229	3454	860	22
17	3592	12541	853	1825	542	761	2245	495	21
18	3753	7030	1070	1836	667	63	1332	410	43
19	360	8050	1080	1820	547	114	105	395	45
20	490	14378	1090	2253	565	107	301	511	44
21	151	3548	995	4052	530	126	1905	895	25
22	530	4388	951	1291	570	131	171	616	22
23	1439	10574	860	1602	545	194	4600	274	32
24	380	13067	954	3727	529	130	2235	236	24
25	800	13612	924	2969	431	132	201	480	23

Tablo 20. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı

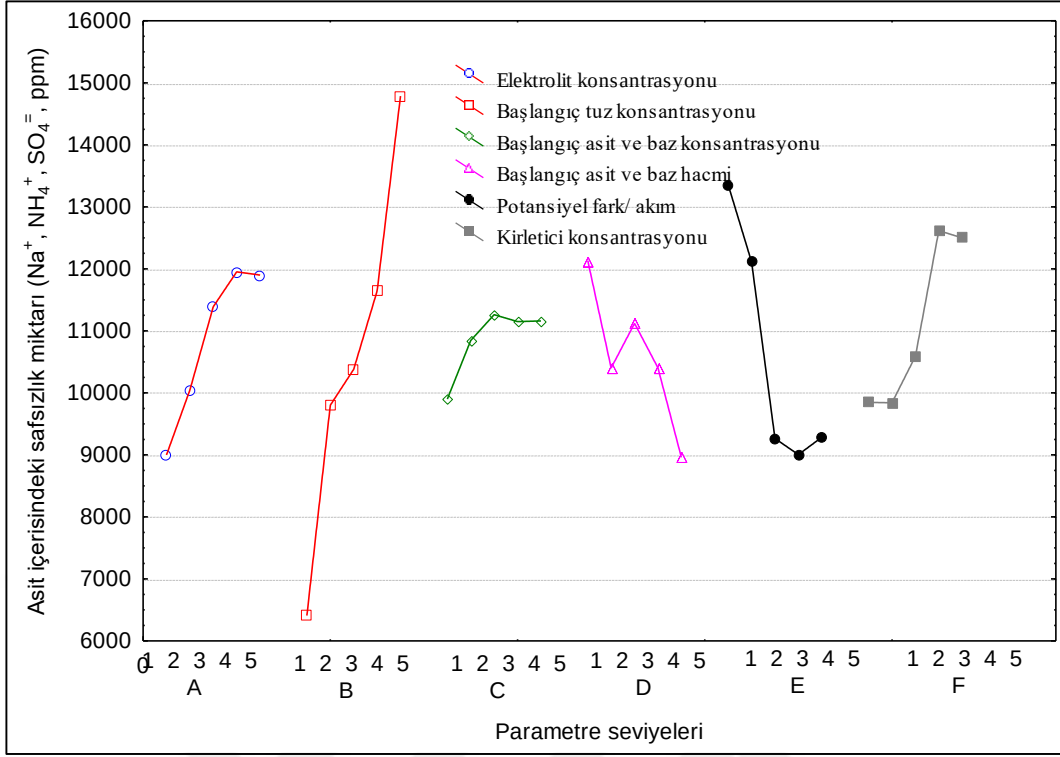
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Ölçüm		Performans İstatistiği			
	A	B	C	D	E	F	Asit tankındaki safsızlık (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻² , ppm)	Baz tankındaki safsızlık (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻² , ppm)	Asit dönüşümü SN _L	Baz dönüşümü SN _L		
1	1	1	1	1	1	1	7626	7600	2470	2488	-1,84	-3,92
2	1	2	2	2	2	2	8978	8980	1866	1873	-1,90	-2,65
3	1	3	3	3	3	3	8595	8550	1960	1950	-2,52	-1,71
4	1	4	4	4	4	4	9499	9560	2289	2293	-1,31	-1,78
5	1	5	5	5	5	5	10296	10320	1826	1830	-1,04	-1,91
6	2	1	2	3	4	5	4533	4505	1605	1613	-1,08	-2,18
7	2	2	3	4	5	1	7622	7618	1563	1574	-0,90	-2,32
8	2	3	4	5	1	2	9417	9415	2872	2877	-1,88	-1,92
9	2	4	5	1	2	3	14663	14622	3587	3590	-3,74	-4,62
10	2	5	1	2	3	4	13994	14010	3149	3162	-2,16	-2,53
11	3	1	3	5	2	4	9729	9700	1751	1754	-1,46	-2,35
12	3	2	4	1	3	5	9550	9550	1723	1745	-0,76	-2,80
13	3	3	5	2	4	1	9163	9150	2100	2113	-1,03	-1,99

Tablo 20. Devamı

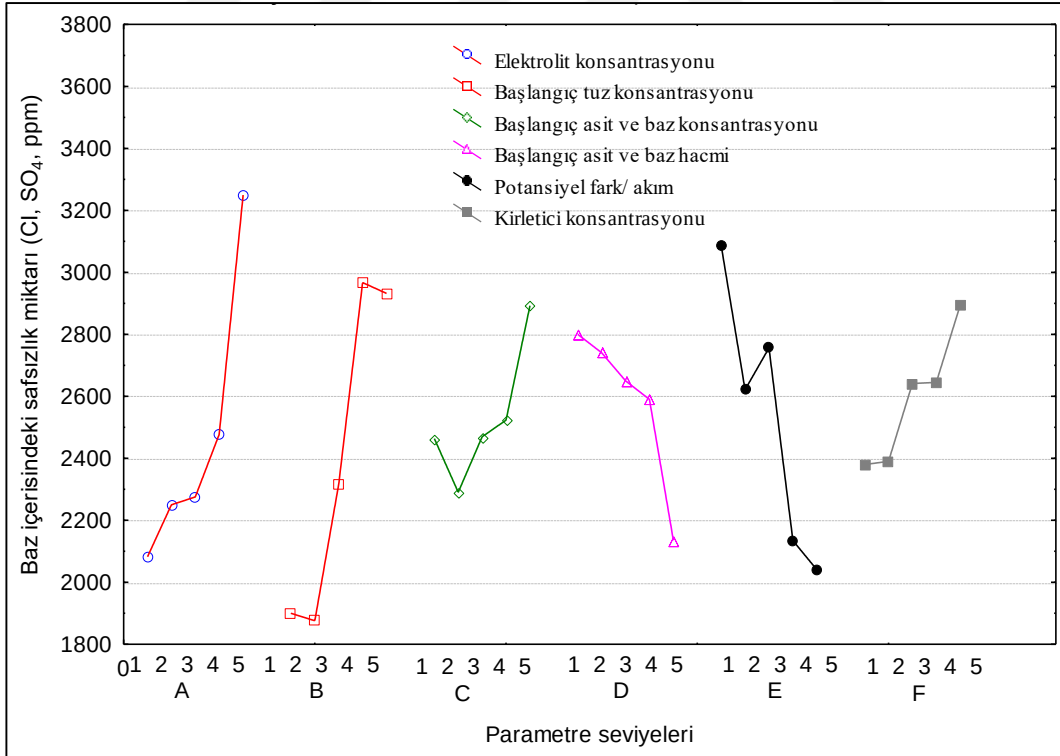
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Ölçüm		Performans İstatistiği	
	A	B	C	D	E	F	Asit tankındaki safsızlık (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻² , ppm)	Baz tankındaki safsızlık (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻² , ppm)	Asit dönüşümü SN _L	Baz dönüşümü SN _L
14	3	4	1	3	5	2	10158	10127	2336	2353
15	3	5	2	4	1	3	18350	18321	3467	3463
16	4	1	4	2	5	3	5472	5472	2332	2360
17	4	2	5	3	1	4	16986	16980	2367	2362
18	4	3	1	4	2	5	11853	11845	2503	2500
19	4	4	2	5	3	1	9490	9490	2367	2367
20	4	5	3	1	4	2	15958	15958	2818	2837
21	5	1	5	4	3	2	4694	4710	4582	4576
22	5	2	1	5	4	3	5869	5855	1861	1868
23	5	3	2	1	5	4	12873	12850	2147	2162
24	5	4	3	2	1	5	14401	14400	4256	4241
25	5	5	4	3	2	1	15336	15365	3400	3395

Tablo 21. Oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı için ortalama marjinal değerler

Parametreler	Seviye	Asit tankındaki safsızlık (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻² , ppm) Y _M	Etkinlik	Baz tankındaki safsızlık (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ⁻² , ppm) Y _M	Etkinlik
Elektrolit Konsantrasyonu (M)	1	8998,8	-1605,4	2082,2	-445,7
	2	10045,8	-558,4	2555,2	27,3
	3	11390	785,8	2275,4	-252,5
	4	11951,8	1347,6	2477,4	-50,5
	5	10634,6	30,4	3249,2	721,3
Başlangıç tuz konsantrasyonu NH ₄ Cl/NaCl (g/L)	1	6410,8	-4193,4	2548	20,1
	2	9801	-803,2	1876	-651,9
	3	10380,2	-224	2316,4	-211,5
	4	11642,2	1038	2967	439,1
	5	14786,8	4182,6	2932	404,1
Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (M)	1	9900	-704,2	2463,8	-64,1
	2	10844,8	240,6	2290,4	-237,5
	3	11261	656,8	2469,6	-58,3
	4	9854,8	-749,4	2523,2	-4,7
	5	11160,4	556,2	2892,4	364,5
Başlangıç asit ve baz hacmi (L)	1	12134	1529,8	2549	21,1
	2	10401,6	-202,6	2740,6	212,7
	3	11121,6	517,4	2333,6	-194,3
	4	10403,6	-200,6	2880,8	352,9
	5	8960,2	-1644	2135,4	-392,5
Akım/Potansiyel (A/V)	1	11856,8	1252,6	3086,4	558,5
	2	12111,8	1507,6	2621,4	93,5
	3	9264,6	-1339,6	2756,2	228,3
	4	9004,4	-1599,8	2134,6	-393,3
	5	9284,2	-1320	2040,8	-487,1
Kirlenici konsantrasyonu (ppm)	1	9847,4	-756,8	2380	-147,9
	2	9841	-763,2	2894,8	366,9
	3	10589,8	-14,4	2641,4	113,5
	4	12616,2	2012	2340,6	-187,3
	5	10126,6	-477,6	2382,6	-145,3



Şekil 65. Oluşan asit içerisindeki safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi



Şekil 66. Oluşan baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerine parametrelerin etkisi

Oluşan ürünler içerisindeki safsızlık miktarının artan elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç tuz konsantrasyonu ile arttığı, artan akım/voltaj ile azaldığı Şekil 65 ve 66'dan görülmektedir. Artan akım/voltaj ile deneylerin prosesleme sürelerinin önemli ölçüde

kısalmış ve bu durum ürünler içerisindeki safsızlık miktarının azalmasına neden olmuştur. Elektrodializ süresince elektrolit çözeltisindeki sülfat iyonları difüzyonla kendiliğinden asit, baz ve tuz kompartmanlarına taşınmaktadır. Prosesleme süresi arttıkça difüzyonla taşınan sülfat miktarının arttığı tespit edilmiştir. Öteyandan, tuz kompartmanında bulunan iyonlarda difüzyon yoluyla asit ve baz kompartmanlarına transfer olmaktadır (ortak taşınım). Besleme akımındaki kirlenici iyonlarının ürünlerin kirlenmesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Kirlenici iyonların, özellikle kalsiyum ve magnezyum iyonlarının, katyon değiştirici membranın gözeneklerinde ve yüzeylerinde çözünmeyen bileşiklere dönüştükleri tespit edilmiştir. Bu durum zamanla baz hattındaki basınç düşüşünün artmasına neden olmaktadır. Kirlenme tespit edildiğinde membran seti kimyasal temizleme yöntemi ile temizlenerek bu kirlilikler büyük oranda giderilmiştir.

Optimum koşulların belirlenmesi

İlk üç amaç fonksiyonu için, ilgili amaç fonksiyonunu maksimum yapan parametre seviyeleri optimum çalışma koşulları olarak seçilmektedir. Enerji tüketimi ve ürünler içerisindeki safsızlık miktarı için optimum çalışma koşulları bu fonksiyonları minimum yapan parametre seviyeleridir. Şekil 57-66'da tüm amaç fonksiyonları için optimum çalışma koşulları seçilmiş ve bu değerler Tablo 21'de verilmiştir. Ayrıca oluşan ürün miktarı, tuz dönüşümü ve akı için varyans analizi yapılmış ve varyans analizleri Tablo 22-27'de verilmiştir. Bu tablolarda her bir amaç fonksiyonu üzerine parametrelerin etkinliği de belirlenebilir. İlgili parametre için hesaplanan F değeri ne kadar büyükse parametrenin etkinliği de büyük olur. Deneysel olarak bulunan F_{Deneysel} değeri ile F_{Tablo} değerleri karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri tespit edilmiştir. Buna göre, $F_{\text{Deneysel}} > F_{\text{Tablo}}$ ise, ilgili parametre etkindir, değilse parametre etkin değildir.

Tablo 22. Amaç fonksiyonları için optimum çalışma koşulları

Amaç fonksiyonu	Optimum çalışma koşulları
Oluşan ürün miktarı (mol)	A3:B5:C1:D5:E4:F2
Ürün temelli tuz dön. %	A3:B2:C1:D5:E4:F2
Ürün temelli akı ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	A3:B1:C1:D5:E5:F2
Enerji/kg tuz (asit)	A3:B5:C2:D4:E4:F2
Oluşan ürün içerisindeki safsızlık (ppm)	A1:B1:C1:D5:E4:F1

Tablo 23. Oluşan asit için varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
A	4	0,6561	0,16403	7,37	0,000
B	4	19,5685	4,89212	219,73	0,000
C	4	0,2646	0,06614	2,97	0,039
D	4	0,6590	0,16474	7,40	0,000
E	4	1,8448	0,46119	20,71	0,000
F	4	0,3369	0,08421	3,78	0,015
Error	25	0,5566	0,02226		
Total	49	23,8864			

$$F_{(4,25)0,99} = 4,18$$

Tablo 24. Oluşan baz için varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
A	4	0,1708	0,04271	4,28	0,009
B	4	20,9561	5,23903	524,74	0,000
C	4	0,0900	0,02251	2,25	0,092
D	4	2,5276	0,63191	63,29	0,000
E	4	0,5612	0,14030	14,05	0,000
F	4	0,4294	0,10735	10,75	0,000
Error	25	0,2496	0,00998		
Total	49	24,9848			

$$F_{(4,25)0,99} = 4,18$$

Tablo 25. Ürün temelli tuz dönüşümü (asit) için varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
A	4	387,2	96,79	6,36	0,001
B	4	666,5	166,62	10,94	0,000
C	4	235,8	58,95	3,87	0,014
D	4	506,8	126,71	8,32	0,000
E	4	1399,2	349,79	22,97	0,000
F	4	186,7	46,68	3,07	0,035
Error	25	380,7	15,23		
Total	49	3762,9			

$$F_{(4,25)0,99} = 4,18$$

Tablo 26. Ürün temelli tuz dönüşümü (baz) için varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
A	4	51,55	12,89	1,03	0,413
B	4	244,00	61,00	4,85	0,005
C	4	80,00	20,00	1,59	0,208
D	4	2041,82	510,46	40,62	0,000
E	4	453,60	113,40	9,02	0,000
F	4	241,03	60,26	4,79	0,005
Error	25	314,17	12,57		
Total	49	3426,17			

$$F_{(4,25)0,99} = 4,18$$

Tablo 27. Ürün temelli akı (asit) için varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
A	4	20,643	5,161	10,47	0,000
B	4	57,592	14,398	29,21	0,000
C	4	9,207	2,302	4,67	0,006
D	4	9,669	2,417	4,90	0,005
E	4	682,948	170,737	346,41	0,000
F	4	4,800	1,200	2,43	0,074
Error	25	12,322	0,493		
Total	49	797,182			

$$F_{(4,25)0,99} = 4,18$$

Tablo 28. Ürün temelli akı (baz) için varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
A	4	9,047	2,2618	2,10	0,111
B	4	30,240	7,5601	7,02	0,001
C	4	4,567	1,1418	1,06	0,397
D	4	63,439	15,8597	14,73	0,000
E	4	238,504	59,6259	55,37	0,000
F	4	1,586	0,3966	0,37	0,829
Error	25	26,922	1,0769		
Total	49	374,306			

$$F_{(4,25)0,99} = 4,18$$

BMED prosesinde oluşan ürün miktarını, tuz dönüşümünü ve akıyı maksimum yapan, enerji tüketimini ve ürünler içerisindeki safsızlık miktarını minimum yapan

parametre seviyeleri optimum çalışma koşullarıdır. Bu durum için beş farklı optimum çalışma koşulu belirlenmiş ve Tablo 28’de verilmiştir. Bu çalışma koşulları için iki tekrarlı doğrulama deneyleri yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 28’de sunulmuştur. Ayrıca, her bir optimum çalışma koşulunda oluşan asit ve baz miktarı için 3,5-3,8 eşitlikleri kullanılarak teorik ürün miktarı ve tahmini güven aralıkları hesaplanarak Tablo 28’de verilmiştir. Tabloda deneysel verilerle teorik verilerin güven aralığında oldukları görülebilir.

Tablo 29. Doğrulama deneyleri

Parametreler	Doğrulama									
	1		2		3		4		5	
Elektrolit Kons. (M)	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A1	A1
Başlangıç Tuz Kons. (g/L)	B5	B5	B2	B2	B1	B1	B5	B5	B1	B1
Baş. Asit ve Baz Kons. (M)	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
Baş. Asit ve Baz Hac. (L)	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5
Potansiyel fark/ akım	E4	E4	E4	E4	E5	E5	E4	E4	E4	E4
Kirletici Kons. (Ca^{+2} , Mg^{+2})	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F1	F1
Gözlenen asit (mol)	3,40	3,52	3,67	3,73	2,72	2,80	3,78	3,68	2,80	2,75
Tahmini asit (mol)	3,70	3,70	3,87	3,87	3,01	3,01	4,01	4,01	3,10	3,10
Tahminin güven sınırları	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38	±0,38
Gözlenen baz (mol)	3,06	2,90	3,50	3,63	2,41	2,47	3,39	3,49	2,54	2,38
Gözlenen tuz dön (asit) %	84,55		81,40		92,80		83,02		94,40	
Gözlenen tuz dön (baz) %	76,30		77,10		87,40		74,60		92,20	
Gözlenen enerji tüketimi	2,55		2,95		2,30		2,54		2,16	

Taguchi optimizasyonu ile elde edilen veriler arasından en iyisini seçmek için çok kriterli karar verme yöntemlerinden TOPSIS ve MOORA yöntemleri kullanılmıştır ve bunların karşılaştırılması yapılarak sonuçların güvenilirliği ortaya konulmuştur.

Moora yöntemi uygulaması

Taguchi optimizasyonu ile elde edilen S/N oranları ölçütlere göre Tablo 29’daki gibi karar verme matrisine yazılmıştır.

Tablo 30. Karar matrisi ve S/N değerleri

	Oluşan Asit	Oluşan Baz	Dönüşüm Asit %	Dönüşüm Baz %	Akı (Asit Esash)	Akı (Baz Esash)	Enerji/Dönüşen Tuz (kg) Baz Esash	Enerji/Dönüşen Tuz (kg) Asit Bazlı	Asit Safsızlığı	Baz Safsızlığı
No	max	max	max	max	max	max	min	min	min	min
1	4,684	2,606	38,156	36,084	20,172	18,100	-7,376	-9,308	-77,646	-67,854
2	6,888	6,145	38,104	37,348	21,222	20,482	-7,502	-9,389	-79,064	-65,418
3	8,249	9,036	37,484	38,290	22,124	22,898	-7,405	-9,797	-78,685	-65,845
4	10,756	10,291	38,687	38,216	23,750	23,281	-7,932	-9,224	-79,554	-67,193
5	12,121	11,247	38,961	38,087	24,260	23,352	-9,116	-9,949	-80,253	-65,230
6	5,458	4,345	38,922	37,817	25,273	24,142	-7,222	-8,192	-73,128	-64,110
7	7,887	6,485	39,097	37,680	26,188	24,786	-7,686	-8,467	-77,641	-63,879
8	8,703	8,653	38,118	38,082	21,176	21,054	-6,251	-8,767	-79,478	-69,164
9	8,326	7,450	36,261	35,383	19,171	18,266	-7,471	-10,991	-83,325	-71,095
10	10,987	10,624	37,839	37,469	21,938	21,438	-7,665	-10,597	-82,919	-69,964
11	5,064	4,168	38,538	37,646	22,265	21,401	-7,353	-9,116	-79,761	-64,866
12	8,030	5,977	39,243	37,202	24,238	22,185	-6,964	-7,987	-79,600	-64,726
13	9,553	8,595	38,969	38,014	24,629	23,717	-7,402	-8,585	-79,241	-66,444
14	11,593	9,539	39,522	37,474	26,298	24,244	-7,708	-8,063	-80,136	-67,370
15	10,537	10,449	37,375	37,306	19,869	19,718	-6,536	-8,649	-85,273	-70,799
16	5,711	3,104	39,185	36,574	26,821	24,276	-7,339	-8,205	-74,763	-67,355
17	6,560	6,623	37,765	37,826	20,547	20,628	-6,542	-8,557	-84,602	-67,484
18	8,266	8,546	37,678	37,954	21,259	21,555	-6,994	-9,310	-81,477	-67,969
19	10,831	10,793	38,765	38,736	23,323	23,299	-7,244	-8,554	-79,545	-67,484
20	11,542	9,205	38,384	36,053	23,660	21,356	-6,900	-8,828	-84,060	-68,999
21	4,797	4,270	38,260	37,735	23,874	23,364	-6,845	-8,070	-73,431	-73,221
22	8,578	7,582	39,789	38,807	25,395	24,434	-7,694	-7,826	-75,371	-65,395
23	7,454	5,706	36,880	35,121	25,872	24,217	-5,653	-8,627	-82,194	-66,637
24	9,469	10,967	37,406	38,891	19,600	21,092	-6,793	-9,445	-83,168	-72,580
25	9,812	10,304	36,659	37,150	19,869	20,357	-7,141	-10,412	-83,714	-70,630

Ölçüt ağırlıkları standart sapma, varyans ve eşit ağırlık yöntemlerine göre Tablo 30'daki gibi hesaplanmıştır. Her bir veri vektörel normalizasyon ile normalize edilmiştir. Normalize edilmiş maksimizasyon yönlü performans değerleri toplamından minimizasyon yönlü performans değerleri toplamı çıkarılmıştır. Karar matrisinde Vektörel normalizasyonla normalize edilen her bir veri ağırlığıyla çarpılarak ağırlıklı normalize matris elde edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 31'deki gibi büyükten küçüğe doğru sıralanarak en iyi deney seçeneği belirlenmiştir.

Tablo 31. Ölçüt ağırlıkları ve yönelimleri

	Oluşan Asit	Oluşan Baz	Dönüşüm Asit %	Dönüşüm Baz %	Asit akısı	Baz akısı	Enerji/Dönüşen Tuz (kg) Baz Esash	Enerji/Dönüşen Tuz (kg) Asit Bazlı	Asit Safsızlığı	Baz Safsızlığı
	max	max	max	Max	max	max	min	min	min	min
We	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ws	0,12	0,14	0,05	0,05	0,04	0,05	0,13	0,10	0,18	0,14
Wv	0,12	0,16	0,02	0,02	0,13	0,09	0,01	0,02	0,27	0,16

Çizelgeden de görüleceği gibi en iyi karar seçeneği, ağırlıklandırılmamış normalizasyon değerleri dahil hepsinde, 5. deney olarak bulunmuştur. 2. Sıradaki deney ise varyans metoduna göre ağırlıklandırılmış normalize matris hariç hepsinde aynı deney yani 10. deneydir. Varyans metoduna göre ağırlıklandırılmış normalize matriste ise 10. deney 3. sırada yer almaktadır. Değerler neticesinde üç farklı ağırlıklandırma metodu kullanılarak ve hiç ağırlıklandırma yapmadan yapılan analizler arasında birinci sıradaki deney açısından herhangi bir fark olmadığı görülmektedir. Bu durum da 5. deneyin diğer deneylere kıyasla açık ara bir üstünlüğü olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 32. MOORA yaklaşımına göre seçeneklerin sıralanması

Deney No	Normalize Matris		W varyans		W std dev		W eşit	
			Ağırlıklı Normalize Matris		Ağırlıklı Normalize Matris		Ağırlıklı Normalize Matris	
	Yi	sıralama	Yi	sıralama	Yi	sıralama	Yi	Sıralama
1	1,705	25	0,158	25	0,166	25	0,171	25
2	1,881	19	0,182	20	0,187	17	0,188	19
3	2,021	11	0,200	11	0,203	11	0,202	11
4	2,141	4	0,216	5	0,217	3	0,214	4
5	2,246	1	0,224	1	0,229	1	0,225	1
6	1,826	22	0,173	22	0,173	22	0,183	22
7	1,978	14	0,193	15	0,192	16	0,198	14
8	1,957	15	0,199	12	0,197	14	0,196	15
9	1,950	16	0,193	16	0,201	12	0,195	16
10	2,153	2	0,218	3	0,221	2	0,215	2
11	1,802	23	0,171	24	0,175	21	0,180	23
12	1,903	17	0,189	18	0,186	18	0,190	17
13	2,052	9	0,206	10	0,204	10	0,205	9
14	2,143	3	0,219	2	0,214	5	0,214	3
15	2,036	10	0,213	7	0,211	9	0,204	10
16	1,828	21	0,173	21	0,172	24	0,183	21
17	1,857	20	0,186	19	0,186	19	0,186	20
18	1,980	13	0,199	13	0,200	13	0,198	13
19	2,122	5	0,217	4	0,215	4	0,212	5
20	2,080	6	0,215	6	0,212	8	0,208	6
21	1,801	24	0,173	23	0,172	23	0,180	24
22	2,005	12	0,198	14	0,196	15	0,200	12
23	1,882	18	0,191	17	0,183	20	0,188	18
24	2,068	8	0,213	8	0,213	7	0,207	8
25	2,068	7	0,211	9	0,214	6	0,207	7

TOPSIS yöntemi uygulaması

TOPSIS yöntemine göre Taguchi optimizasyonu ile elde edilen S/N oranları ölçütlere göre Tablo 29'daki gibi karar verme matrisine yazılmıştır. Her bir alternatif için vektörel normalizasyon kullanılarak normalizasyon yapılmıştır. Ağırlıklı standart karar matrisi oluşturulmuştur. Eşitlik 17-18'e göre İdeal (A*) ve Negatif ideal (A-) çözümler oluşturulmuştur. Eşitlik 39-40'ye göre ayırım ölçütleri olan Si^+ ve Si^- değerleri

hesaplanmıştır. Eşitlik 41'e göre göreceli yakınlıklar hesaplanmıştır. Pozitif, negatif ayırım ölçütleri, göreceli yakınlıklar ve sıralama Tablo 32'de verilmiştir.

Tablo 33. Pozitif-Negatif uzaklık değerleri, göreceli yakınlıklar ve öncelik sıralaması

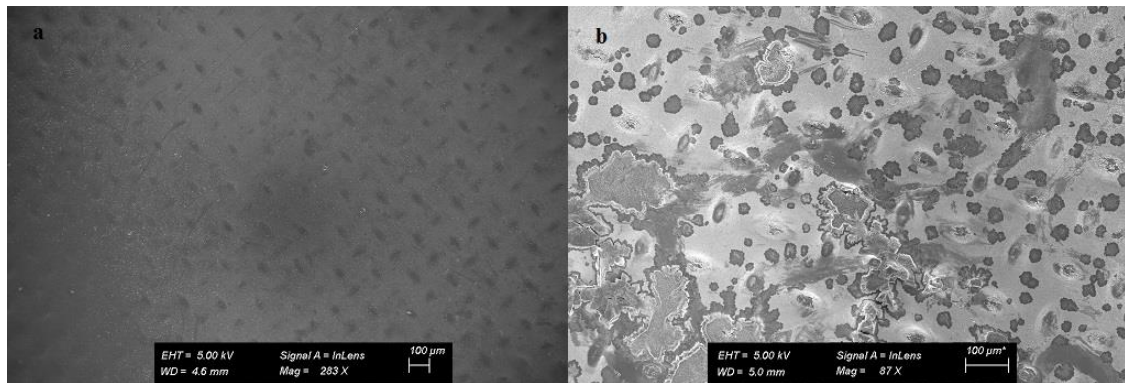
Deney No	Pozitif İdeal Uzaklık S_i^+	Negatif İdeal Uzaklık S_i^-	Göreceli yakınlıklar	Sıralama
1	0,0293	0,0062	0,1740	25
2	0,0195	0,0123	0,3869	19
3	0,0129	0,0197	0,6054	11
4	0,0075	0,0254	0,7726	3
5	0,0044	0,0301	0,8720	1
6	0,0246	0,0101	0,2916	21
7	0,0170	0,0160	0,4849	16
8	0,0151	0,0182	0,5465	14
9	0,0164	0,0172	0,5121	15
10	0,0075	0,0263	0,7788	2
11	0,0253	0,0082	0,2458	24
12	0,0188	0,0134	0,4158	17
13	0,0118	0,0205	0,6355	10
14	0,0090	0,0255	0,7380	5
15	0,0124	0,0240	0,6592	9
16	0,0263	0,0104	0,2840	22
17	0,0204	0,0120	0,3693	20
18	0,0144	0,0181	0,5572	12
19	0,0090	0,0259	0,7408	4
20	0,0104	0,0237	0,6942	6
21	0,0259	0,0088	0,2536	23
22	0,0150	0,0182	0,5481	13
23	0,0207	0,0131	0,3871	18
24	0,0119	0,0243	0,6708	8
25	0,0110	0,0237	0,6830	7

TOPSIS metoduna göre yapılan hesaplamalarda da tıpkı MOORA yönteminde olduğu gibi 5. deney performans kriterleri arasında en iyi sonucu vererek birinci sırada yer almaktadır. İkinci sırada 10. deney ve üçüncü sırada 4. deney bulunmaktadır. Aynı zamanda TOPSIS yönteminde de her üç ağırlıkla hesaplamalar yapılmıştır ve bunların sıralaması Tablo 33'de verilmiştir.

Tablo 34. TOPSIS yaklaşımında farklı ağırlık değerlerinin deney sıralamasına etkisi

Deney No	Eşit ağırlıklı	Standart sapma	Varyans
1	25	25	25
2	19	20	20
3	11	11	11
4	3	4	4
5	1	1	1
6	21	21	21
7	16	16	16
8	14	12	12
9	15	15	15
10	2	3	3
11	24	24	24
12	17	17	18
13	10	10	10
14	5	5	5
15	9	7	6
16	22	22	23
17	20	19	17
18	12	13	13
19	4	2	2
20	6	6	7
21	23	23	22
22	13	14	14
23	18	18	19
24	8	8	8
25	7	9	9

Performans kriterleri farklı ağırlıklarla çarpılmasına rağmen sonuç değişmemiş 5.deney ilk sırada yer almıştır. Ancak ikinci sıra ve bundan sonra gelen sıralamalarda bazı küçük farklılıklar olmuştur. Şöyle ki; standart sapma ve varyans metoduna göre yapılan sıralamalarda ikinci sırayı 19.deney almışken eşit ağırlıklandırmada 10.deney ikinci sırada yer almaktadır. İlk iki ağırlıklandırma metodu için 10.deney üçüncü sırada iken eşit ağırlıklandırmada bu 4.deneydir. Tüm bu sonuçlar ışığında değerlendirme yapacak olursak 5.deney en iyi performans sonuçlarını veren deney olmuştur.

**Şekil 67.** a) Yeni katyon değiştirici membran, b) Eski katyon değiştirici membran

Aşağıda beşinci deney ve şartları verilmiştir. Bu deneyi inceleyecek olursak, elektrolit konsantrasyonunun en küçük değerinde dahi gerekli iletkenliğin sağlandığı görülmektedir. Farklı çalışmalarda 1,6 M ile 0,05 M arasında farklı elektrolit konsantrasyonlarında çalışıldığı görülmektedir (Ghyselbrecht *et al.* 2013; Ghyselbrecht *et al.* 2014; Li *et al.* 2016). Bizim çalışmamız ve yapılan çalışmalardan yola çıkarak elektrolit konsantrasyonunun yüksek olması sadece malzeme sarfiyatını artırmakla kalmayıp aynı zamanda besleme çözeltisi ve ürünlerde de Na^+ ve SO_4^{2-} kirliliğini artırmaktadır. Bu kirlenmeler özellikle asit kompartmanında Na^+ ve Cl^- birleşiminden oluşan tuz kirliliği ile serbest klorları bağlayarak asit dönüşümünün düşük olmasına sebep olmaktadır. Aynı olay sülfat iyonlarının baz kompartmanına geçen sodyum iyonlarıyla birleşmesiyle gerçekleşerek sodyum sülfatı oluşturmakta ve baz dönüşümünü düşürmektedir.

Optimizasyon çalışması sırasında incelenen ikinci parametre başlangıç tuz konsantrasyonudur. Tuz konsantrasyonunun en yüksek değerinde en iyi sonuç elde edilmiştir. Bu durum ortamdaki iyon miktarının fazlalığıyla açıklanabilir. Hücrelerde ne kadar çok iyon mevcut ise oluşan iyon göçü o denli fazla olmaktadır. Bu da asit ve baz dönüşümünün artmasını ve enerjinin daha verimli kullanılmasını sağlamaktadır. Konsantrasyonun yüksek olmasının olumsuz etkisi ise eş iyon geçişlerinin artmasıyla asit ve baz tankına geçen eş iyonlardan dolayı oluşan nötralizasyon reaksiyonu neticesinde ilgili tanklarda dönüşümün azalıp kirliliğin artmasına neden olmasıdır (Strathmann *et al.* 2013). Bütün parametreler ortak bir tabanda incelendiğinde, konsantrasyon artışının olumlu etkileri olumsuz etki olan eş iyon geçişine göre daha baskın bir fayda sağlamaktadır.

Başlangıç asit/baz konsantrasyon parametresi optimizasyon çalışması sırasında optimum değerleri aranan üçüncü parametredir. İlk aşama çalışmalarımızda 0,1-1,4 M aralığındaki konsantrasyonlarda çalışılmış ve en yüksek etki 0,1 M'da elde edilmiştir. Bu husus dikkate alınarak optimizasyon çalışmasında aralık daha küçük konsantrasyonlarda tutularak 0,05-0,15 M arasında değiştirilmiştir. ÇKKV yöntemleri ile belirlenen 5. deneye bakıldığında, asit/baz başlangıç konsantrasyonu parametreleri arasında yer alan en yüksek değer olan 0,15 M'dır.

Başlangıç asit/baz hacim parametresi proses performansı üzerine etkisi incelenen 4. parametredir. ÇKKV yöntemleri sonucunda bu parametrenin 5. Seviyesi olan 2 L başlangıç hacmi bulunmuştur. Bu parametrenin incelenmesindeki amaç amonyağın gerek kompartmanlar arasında gerekse de atmosfere buharlaşarak azalmasını minimum da tutmaktır. Amonyağın buharlaşma entalpisinin çok düşük olması hasebiyle çözelti hacmi artırılarak bu oranın azaltılması sağlanmıştır (Wagman *et al.* 1968). Zira dikkat edilecek

olursa asit hacminde hiçbir değişiklik yapılmadan sadece baz hacmi artırılmıştır. Baz hacmi artırılmadığı takdirde ise eş iyon geçişinin yanı sıra buharlaşarak geçen NH_3 sebebiyle hem asit hem de baz dönüşümü ve konsantrasyonu azalmıştır. Aynı zamanda bu durum ürünler içerisinde safsızlığa sebep olmaktadır.

Akım değişim parametresi proses performansı üzerine etkisi incelenen bir diğer parametredir. ÇKKV yöntemleri sonucunda bu parametrenin 5. Seviyesi olan 5 A optimum seviye olarak bulunmuştur. Bu parametrenin proses üzerine etkisi genel anlamda ED süreçlerin sürücü kuvveti olduğu için oldukça büyüktür. Akım yoğunluğunun artmasıyla beraber hem proses süresi azalmakta ki bu da enerji tüketimi ve ürün safsızlıklarının azalmasına sebep olmakta hemde akım verimini artırarak proses verimini artırmaktadır.

Her ne kadar çok kriterli karar verme sonrasında Taguchi deney dizaynından elde edilen veriler ışığında 5. deney seçilmiş olsada, kirlilik faktörünün membranlar üzerindeki olumsuz etkisini düşünerek mümkün olduğunca kirliliğin sifıra indirilmesi gerekmektedir. Kirlletici ($\text{Ca}+\text{Mg}$) miktarının artmasıyla özellikle katyon değiştirici membran üzerinde Şekil 55’de görüldüğü gibi oluşacak olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökeltileri artmıştır. Bu çökelti zamanla membranların tıkanmasına ve kullanılamaz hale gelmesine, elektriksel direnci artırarak enerji tüketim miktarının artmasına sebep olacaktır. Membranların üzerine çökmeyen kısım ise ürünler içerisinde kirliliğe neden olacaktır. Ayrıca bizim modellemesini yaptığımız soda sanayi yarı mamül çözeltisinde Ca^+ ve Mg^+ miktarlarının maksimum 6 ppm seviyesinde olduğu bilinmektedir. Bu hususlar dikkate alınarak proses incelendiğinde yarı mamül çözeltisi içerisindeki kalsiyum ve magnezyum iyonları önce çöktürölüp daha sonra bipolar membranlı elektrodiyaliz uygulamasına tabi tutulması gerek ürün safsızlığı için gerekse iyon değiştirici membranların daha uzun süreli kullanımı için önem arz etmektedir.

Gerçek Çözeltiler

Filtrasyon sıvısının karakterizasyonu

Mersin Soda fabrikasından iki farklı çözelti temin edilmiştir. Bunların ilki filtrasyon sıvısı, ikincisi ise filtrasyon sıvısının kolon içerisinde buharla temas ettirilmiş halidir (RH). Distilasyon kolonunun en üst seviyesine 90 °C’de beslenen filtrat çözeltisi, kolonun altından gelen buharla temas ettirilmiş ve çözelti içerisindeki amonyum bikarbonat ilk önce amonyum karbonata dönüştürölmüş, ardından amonyum karbonat CO_2 ve NH_3 ’a dönüşmüştür. Oluşan gazlar buharla birlikte kolonun üstünden alınmıştır ve sıvı çözelti ise buharın kısmen yoğuşmasından dolayı bir miktar seyrelmiştir. Seyrelen sıvı çözelti uçucu

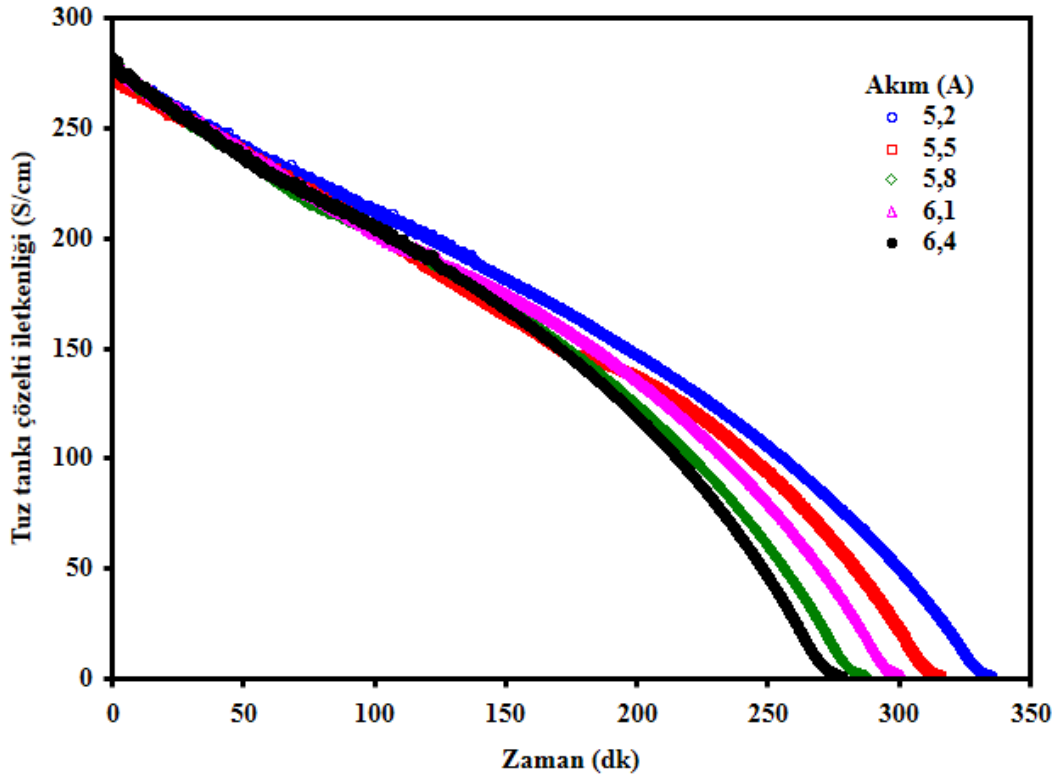
amonyak bileşiklerinden arındırılmış amonyum klorür ve sodyum klorür ve bir miktarda kirletici içermektedir. Fabrikadan temin edilen çözeltilerin içerikleri Tablo 34’de verilmiştir. Tablo’dan filtrat çözeltisinin yaklaşık 255 g/L $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}$ ve RH çözeltisinin ise yaklaşık 210 g/L $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}$ içerdiği görülmektedir. Ön denemeler sırasında filtrasyon sıvısı ile yapılan deneylerde tuz ve baz tanklarından gaz çıkışı gözlenmiştir. Bu gaz çıkışı BMED hücresinden akım geçişinde ve otomatik ölçüm sistemlerinde (iletkenlik, sıcaklık ve pH) kararsızlıklara sebebiyet verdiği için fabrika çözeltileri ile yapılan çalışmalarda sadece RH çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 35. Filtrasyon sıvısı filtreleme ve buharlaştırma işlemlerinden sonra kalan sıvının içeriği

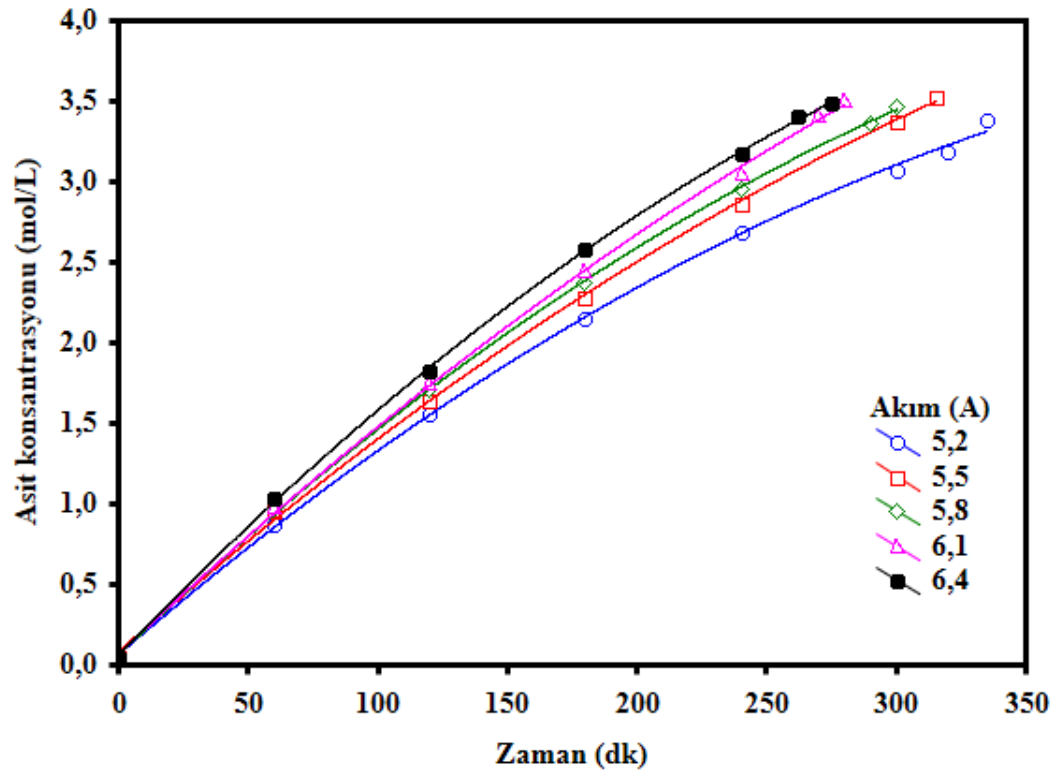
<u>Filtrasyon çözeltisi</u>		<u>RH çözeltisi</u>	
Askıda katı	(g/L)	Askıda katı	(g/L)
NaHCO_3^-	0,36	Na^+	26
NH_4HCO_3 ve NH_4Cl	0,04	Cl^-	140
Na^+	31	NH_4^+	50
Cl^-	170	HCO_3^-	0,5
NH_4^+	93	Ca^{+2} (mg/L)	3,25
Toplam HCO_3^-	54	Mg^{+2} (mg/L)	4,62
Ca^{+2} (mg/L) Maksimum sınır	6		
Mg^{+2} (mg/L) Maksimum sınır	6		

Yüksek akım şiddetlerinin proses parametreleri üzerine etkisi

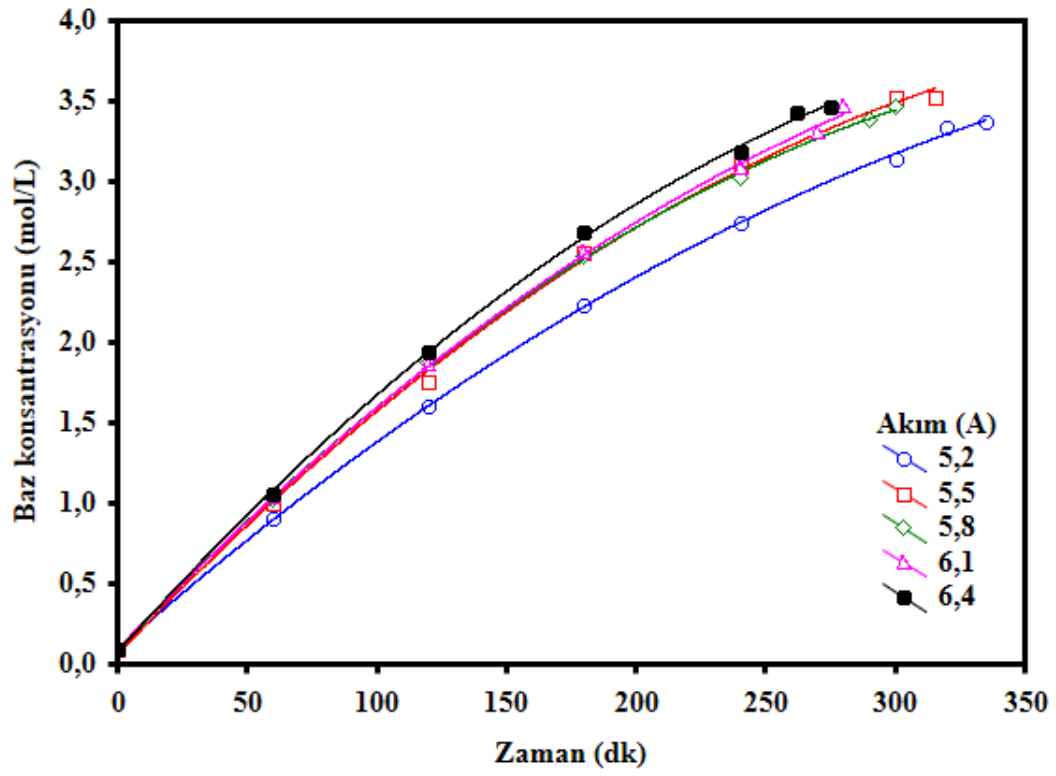
Yüksek akım şiddetlerinin desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için labaratuvar ölçekli BMED sisteminde 6 farklı (5,2, 5,5, 5,8, 6,1, 6,4 A) akım değerinde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde besleme çözeltisi olarak Mersin Soda Fabrikasından temin edilen RH çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,05M), elektrolit konsantrasyonu (0,05M), asit ve baz tankları çözelti hacimleri (1+1,8 L), sıcaklık (25°C) ve akış hızı (10 L.h^{-1}) parametreleri sabit tutularak sadece yüksek başlangıç akım değerleri değiştirilmiştir. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm^{-1} ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.



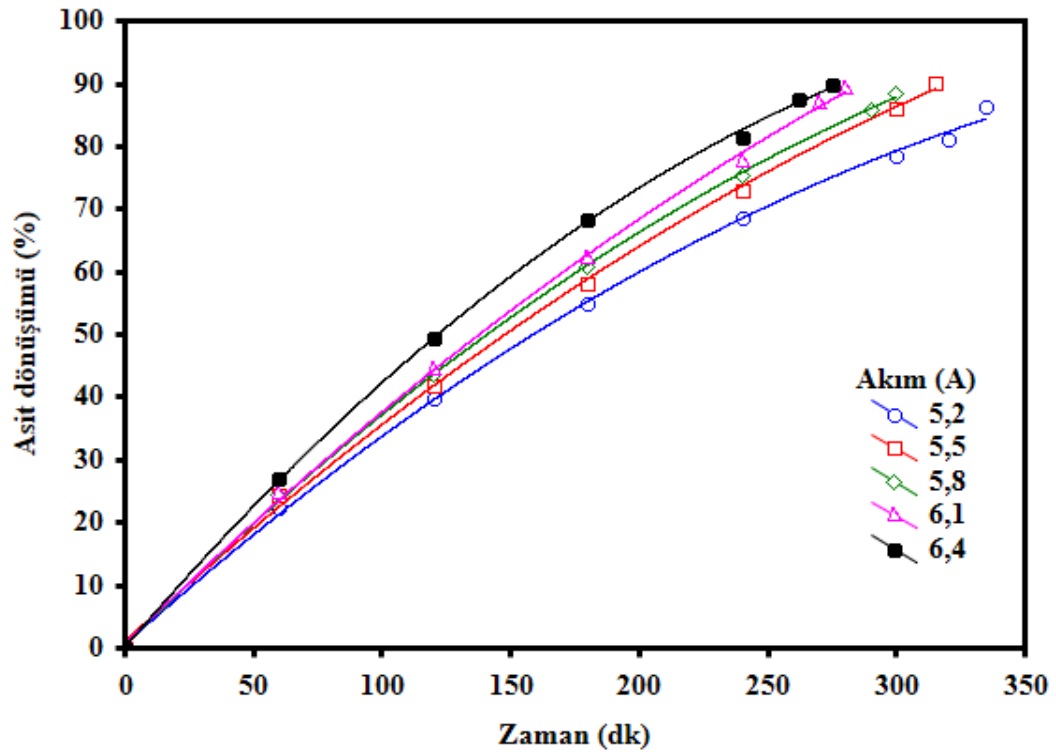
Şekil 68. Farklı yüksek akım değerlerinde RH çözeltisinin iletkenliğinin zamanla değişimi



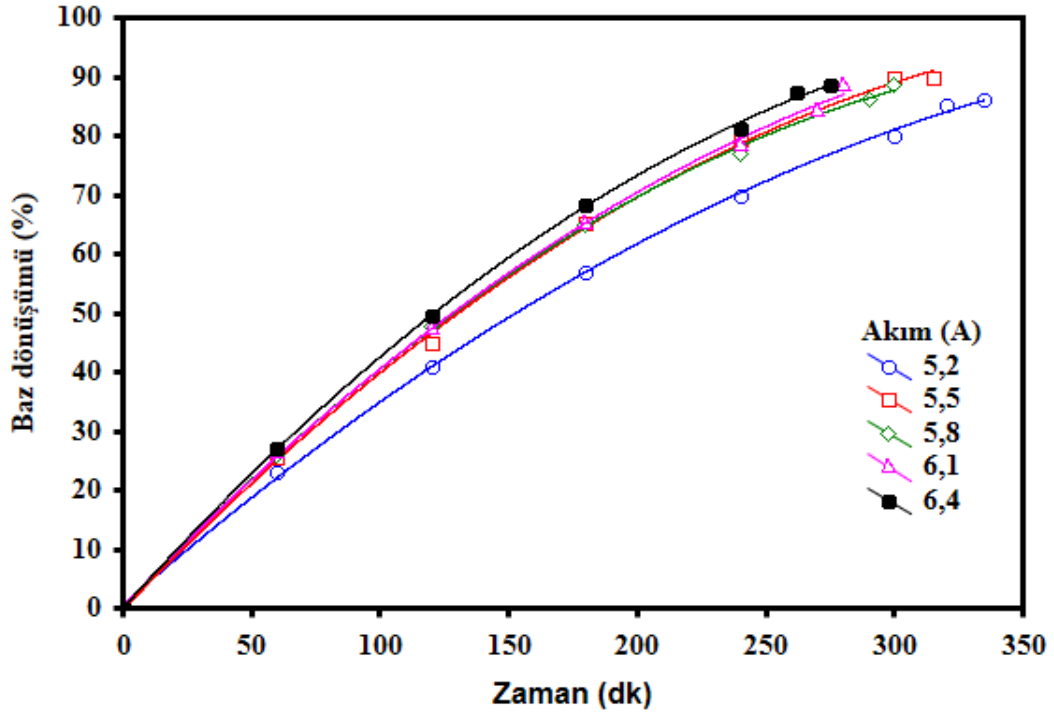
Şekil 69. Farklı yüksek akım değerlerinde asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



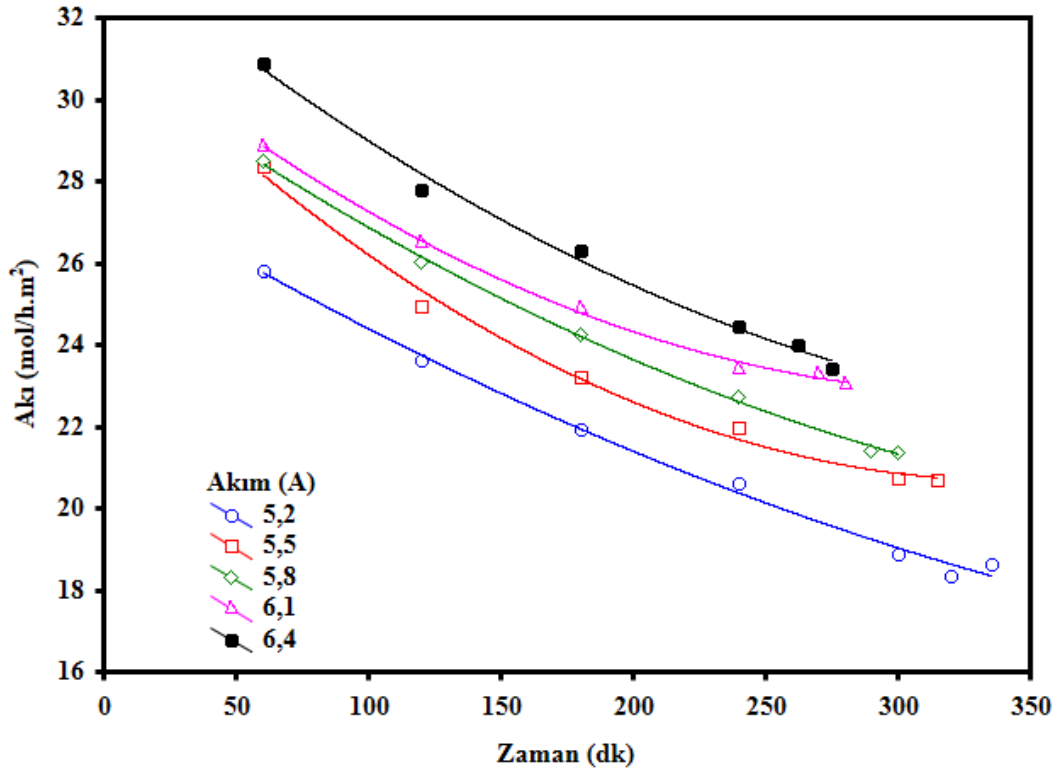
Şekil 70. Farklı yüksek akım değerlerinde baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 71. Farklı yüksek akım değerlerinde asit dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 72. Farklı yüksek akım değerlerinde baz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 73. Farklı yüksek akım değerlerinde membranlardan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi

Şekil 68, farklı yüksek akım değerlerinde gerçekleştirilen deneylerdeki tuz tankının iletkenliğini göstermektedir. Deneylerin tamamında besleme çözeltisindeki desalinasyon

işlemi tamamlanmıştır. BMED hücresine uygulanan akımın artması ile deney süreleri kısalmıştır. 5,2A akımlı deney ile 6,4A akımlı deney arasında yaklaşık 60 dakikalık bir fark oluşmuştur.

Şekil 69-73’de farklı yüksek akım değerlerinde fabrika RH çözeltisinin elde edilen asit ve bazın zamanla konsantrasyon değişimi, ürün bazlı tuz dönüşümleri ve Cl^- iyon akıları verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi akım artışı asit ve baz üretim hızının artmasını sağlarken nihai ürün miktarlarında çok bir değişim gerçekleşmemiştir. 5,2A akım uygulanan deney ile 6,4A akım uygulanan deney arasında hem asit hem de baz çözeltisi için yaklaşık 0,1M bir konsantrasyon farkı oluşmuş bu da yaklaşık %3’lük bir dönüşüm farkına tekabül etmiştir. Şekil 73’de görüldüğü gibi akım artışı ile Cl^- iyonları akısında paralel olarak artmıştır.

Tablo 35’de farklı yüksek akım değerlerinde yapılan deneylerde çözelti tanklarındaki safsızlık miktarları, desalinasyon verileri ve BMED hücresinin enerji tüketimleri verilmiştir. Tablo’da görüldüğü gibi deneylerin tamamında besleme tankındaki tuzun %99’dan fazlası giderilmiştir. BMED hücresinde tüketilen enerji miktarları arasında büyük bir fark bulunmamaktadır. Daha önce yaptığımız çalışmalarda proses sırasında uygulanan akım artırıldığında, genellikle enerji tüketiminin de biraz arttığı görülmüştür. Bu çalışmada da nispeten bir artış mevcuttur fakat yüksek akım değerlerinde proses zamanı azaldığı için bu oranı sistem dengelemiştir. Ayrıca, akım değeri yükseldikçe, en çok asit bölmesinde olmak üzere tüm bölmelerdeki sülfat kirliliği azalmıştır. Besleme tankında desalinasyon işlemine tabi tutulan çözelti içeriğinde de en düşük safsızlık seviyelerine 6,4A akımlı deneyde ulaşılmıştır.

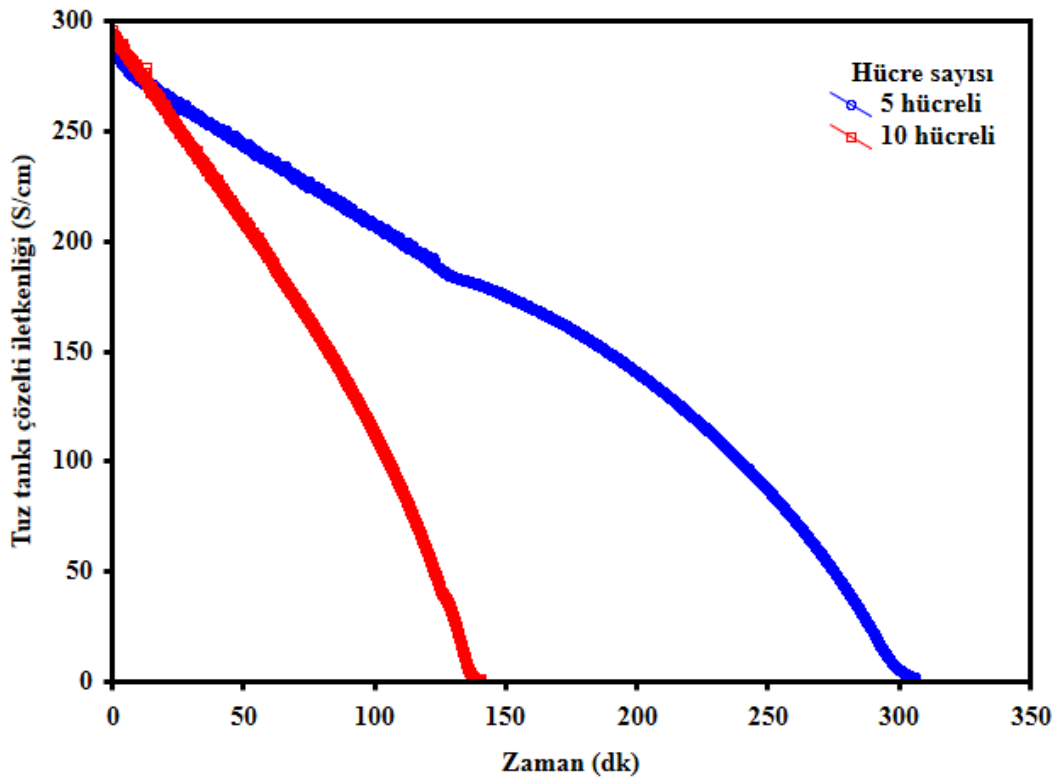
Tablo 36. Akım değişim deneylerinde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Akım	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	Base	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}		
(A)	(M)	(ppm)			(M)	(ppm)		(ppm)				(%)	
5,2	3,38	102	3696	745	3,37	1915	433	80	337	1205	72	99,5	2,25
5,5	3,53	90	3589	736	3,52	1801	430	43	223	897	84	99,4	2,25
5,8	3,47	135	3317	725	3,47	1862	418	63	298	1057	89	99,5	2,38
6,1	3,49	191	3256	726	3,47	1709	412	30	155	604	62	99,6	2,34
6,4	3,49	167	3223	712	3,47	1843	410	27	164	617	67	99,1	2,36

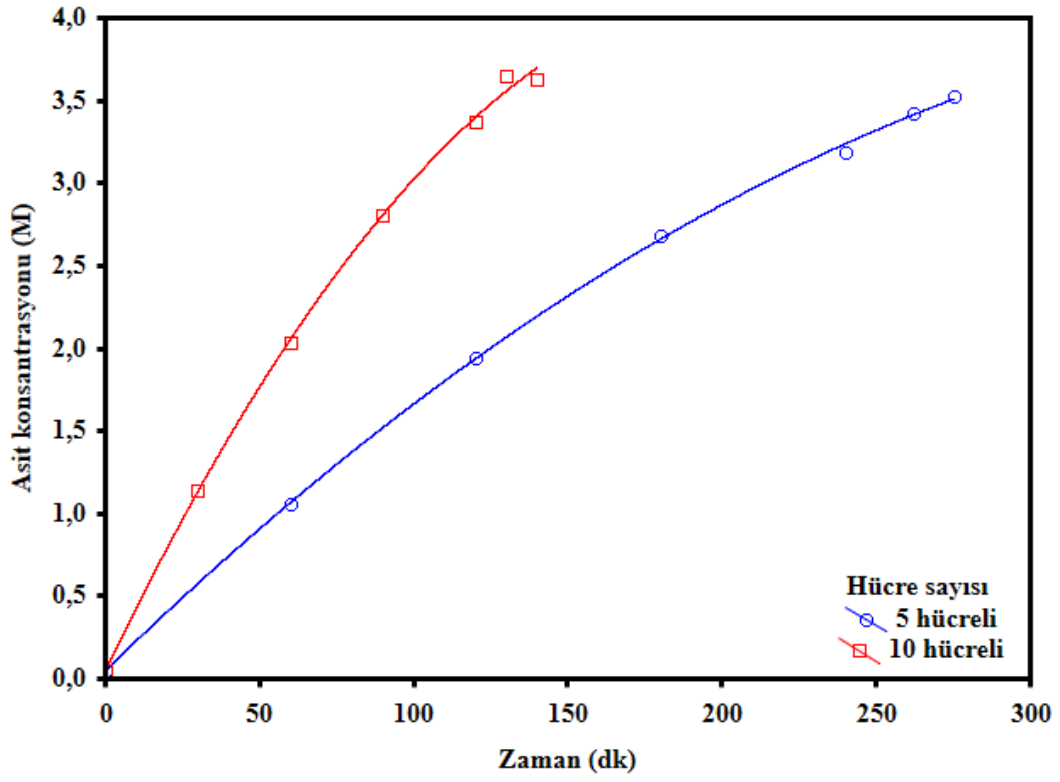
* kWh/kg tüketilen tuz.

Hücre sayısını artırmanın proses parametreleri üzerine etkisi

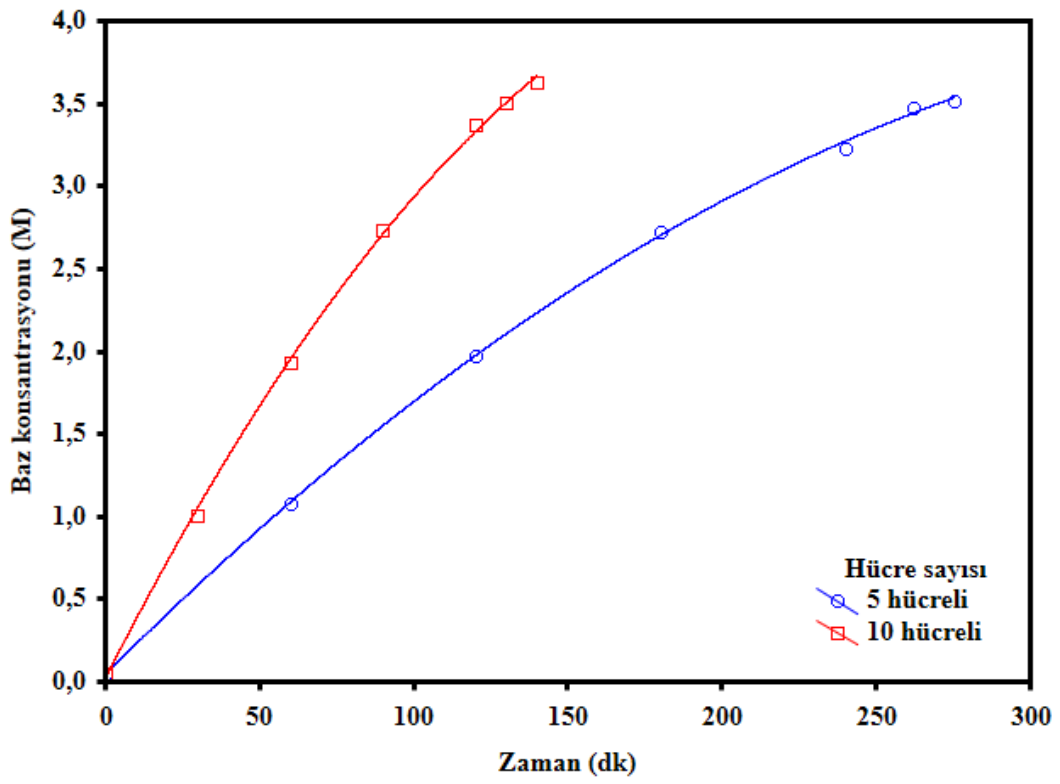
BMED sisteminde hücre sayısını iki katına artırmanın desalinasyon, asit ve baz konsantrasyonu, akı, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerine etkisini incelemek için 5 ve 10 hücreli sistemlerde deneyler yapılmıştır. Her bir deneyde besleme çözeltisi olarak Mersin Soda Fabrikasından temin edilen RH çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıç asit ve baz konsantrasyonu (0,05M), elektrolit konsantrasyonu (0,05M), asit ve baz tankları çözelti hacimleri (1+1,8 L), sıcaklık (25°C) ve akış hızı (5 hücreli deney için 10 L.h⁻¹, 10 hücreli deney için 40 L.h⁻¹) parametreleri sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Tuz tankı çözeltisinin iletkenlik değerinin 2 mS.cm⁻¹ ölçülmesiyle deneyler sonlandırılmıştır.



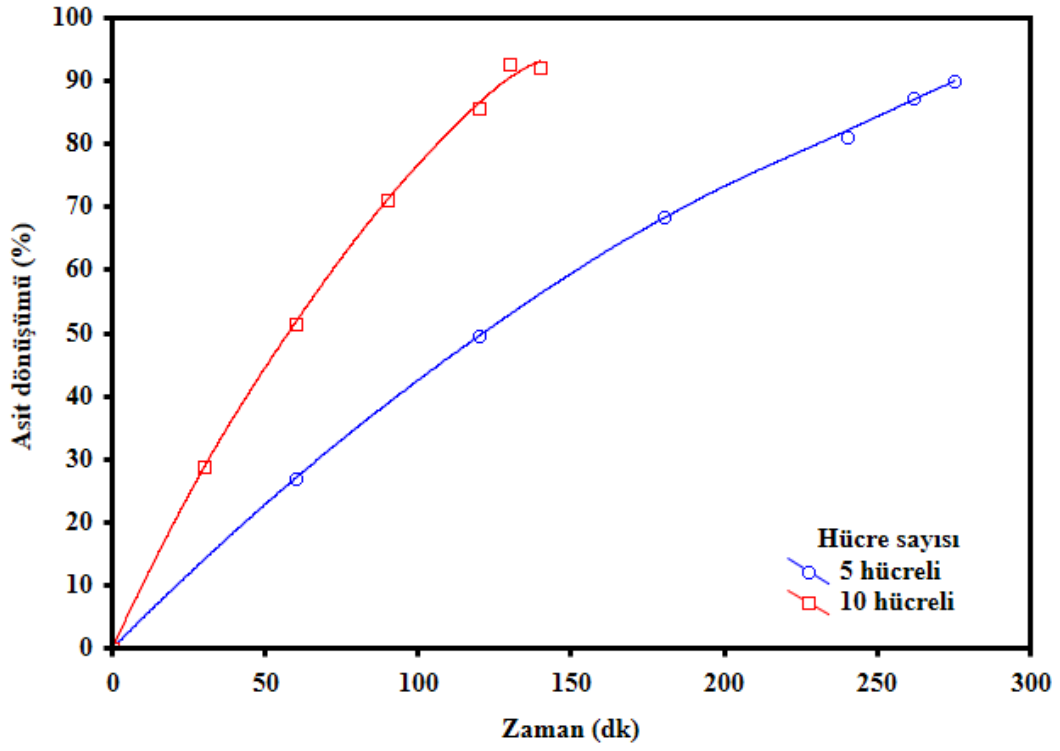
Şekil 74. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde RH çözeltisinin iletkenliğinin zamanla değişimi



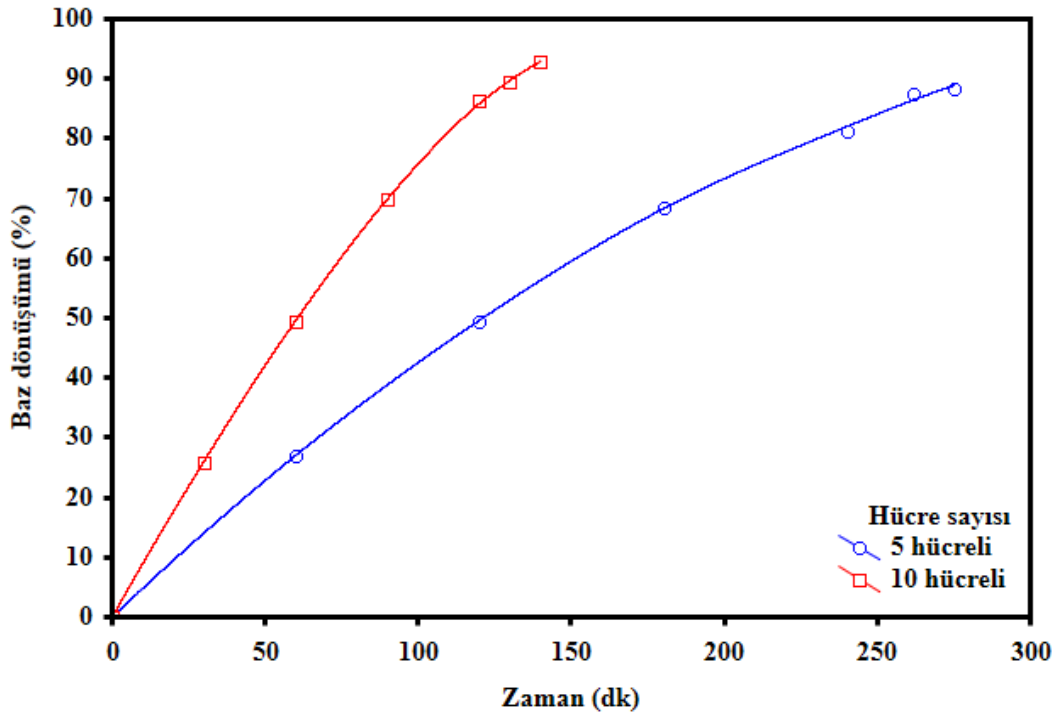
Şekil 75. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde asit konsantrasyonunun zamanla değişimi



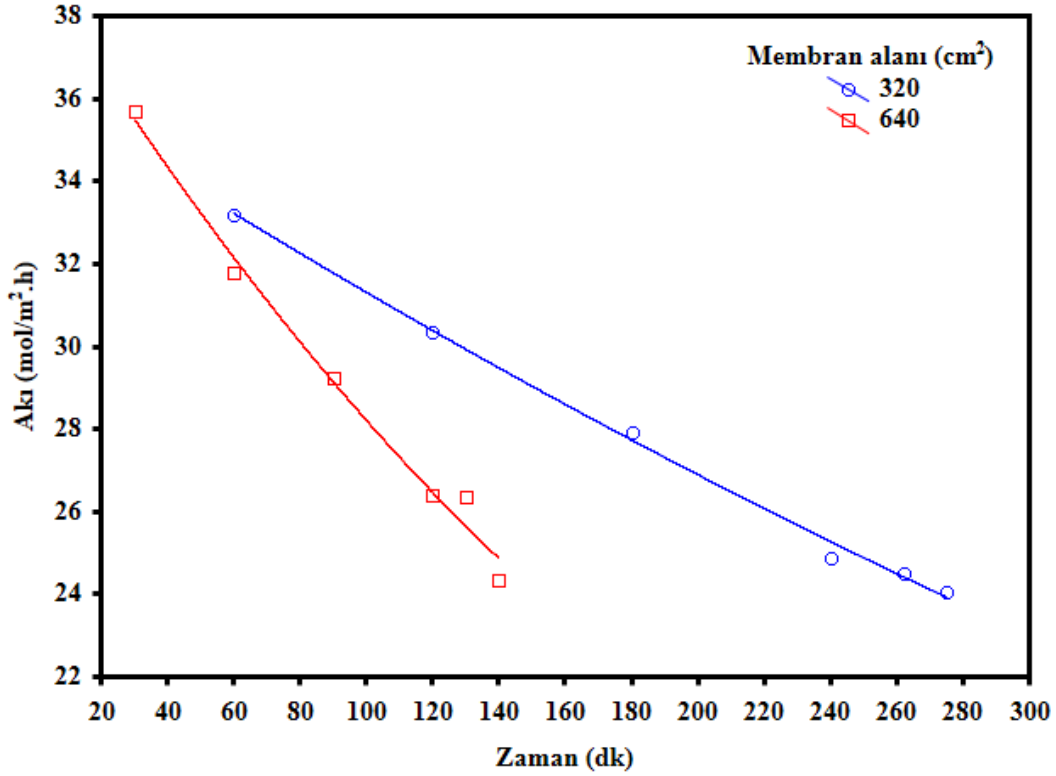
Şekil 76. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde baz konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 77. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde asit dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 78. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde baz dönüşümünün zamanla değişimi



Şekil 79. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde membranlardan transfer olan Cl^- iyon akısının zamanla değişimi

Şekil 74, 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde gerçekleştirilen deneylerdeki tuz tankının iletkenliğini göstermektedir. Deneylerin tümünde besleme çözeltisindeki desalinasyon işlemi tamamlanmıştır. Şekil incelendiğinde, BMED sistemindeki hücre sayısının artışı ile deney süresinin yarıdan daha fazla olacak şekilde kısaldığı görülmektedir. Hücre sayısındaki artış temelde iyonların transfer alanını artırmış ve bu sayede proses hızlanmıştır.

Şekil 75-79'da farklı hücre sayılarında fabrika RH çözeltisinden elde edilmiş olan asit ve bazın zamanla konsantrasyon değişimi, ürün bazlı tuz dönüşümleri ve Cl^- iyon akıları verilmiştir. Şekil 65 ve 66'da tuzların asit ve baza dönüşümünün yaklaşık %93 civarında olduğu görülmektedir. 10 hücreli deneyde 3,63 mol asit ve baz üretilirken, 5 hücreli deneyde 3,53 mol asit ve 3,526 mol baz üretilmiştir.

Tablo 36'da 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde yapılan deneylerde çözelti tanklarında bulunan safsızlık miktarları, desalinasyon verileri ve BMED hücresinin enerji tüketimleri verilmiştir. Tablo'da görüldüğü gibi her iki deney için de besleme tankındaki tuzun %99'dan fazlası desaline edilmiştir. 10 hücreli BMED sisteminde hücre sayısı artırıldığı için tüketilen enerji miktarı artırdı potansiyel fark fazlalaştırılmasına rağmen daha az olmuştur. Bu durumun proses süresinin iki katından daha çok kısalmış olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Asit, baz ve tuz tanklarındaki safsızlık miktarlarına

bakıldığında 10 hücreli deneydeki safsızlık miktarının 5 hücreli deneye göre daha fazla olduğu görülmektedir. İyonların transfer alanının iki katına çıkartılması eş iyon geçişini artırmış ve bu da 10 hücreli deneyde çözelti tanklarında safsızlıklara sebebiyet vermiştir.

Tablo 37. 5 ve 10 hücreli BMED sisteminde asit, baz, besleme çözeltilerinin içerikleri, desalinasyon ve enerji tüketim değerleri

Hücre sayısı	Asit Tankı				Baz Tankı			Tuz Tankı				Desalinasyon	Enerji tüketimi*
	HCl	Na ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁻²	Base	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²		
	(M)		(ppm)		(M)	(ppm)			(ppm)			(%)	
5	3,53	256	7488	2212	3,52	2348	667	160	80	770	76	99,5	2,30
10	3,63	117	11570	2357	3,63	4587	674	234	558	782	67	99,2	1,88

* kWh/kg tüketilen tuz

SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, Solvay prosesinde uygulanan distilasyonlu amonyak geri kazanım ünitesine bir alternatif olarak, çevre dostu ve sürdürülebilir bir proses geliştirilmesi ve proses performansı üzerine etkin faktörlerin belirlenerek uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, AEM, CEM ve bunların bileşiminden oluşan BM'lerin kullanıldığı üç odalı bir elektrodializ hücresinde, amonyum klorür ve sodyum klorür çözeltisinden amonyak, sodyum hidroksit, hidroklorik asit ve kullanılabilir su üretimi incelenmiştir. Ayrıca bu sistemde Solvay prosesinin en büyük atığı olan CaCl_2 ve reaksiyona girmemiş NaCl 'den oluşan distilasyon atığının oluşmaması sağlanmıştır. Bu çalışma üç aşamadan oluşmuştur.

Birinci aşamada BMED proses performansı üzerine etkili olabilecek parametreler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara dayalı olarak yapılan öneriler aşağıda verilmiştir.

Başlangıç tuz konsantrasyonunun artması ile oluşan asit ve baz miktarının arttığı ancak tuzun asit ve baza dönüşüm yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir. En düşük başlangıç tuz konsantrasyonu olan 15 g/L değerinde 0,59 M asit ve 0,60 M baz üretilirken 120 g/L tuz konsantrasyonunda 2,10 M asit ve 2,61 M baz üretilmiştir. Ayrıca artan başlangıç tuz konsantrasyonu artışı ile 120/60 gram tuz bulunduran deneye kadar enerji tüketiminin azaldığı bundan sonra ise artan tuz konsantrasyonu ile az da olsa enerji tüketiminin arttığı belirlenmiştir. Bunlara ilaveten, artan başlangıç tuz konsantrasyonunun prosesleme süresinin ve amonyağın buharlaşarak kaybının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, buharlaşan amonyağın büyük bir kısmı diğer kompartmanlara transfer olarak difüzyonla ortak iyon taşınımının artmasına ve oluşan asit ve baz miktarının azalmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu durum da oluşan ürünler içerisindeki safsızlık miktarını artırmıştır.

En düşük ve en yüksek akım/potansiyel farkı kıyaslandığında, deney süresinin en az iki kat azaldığı, membranlardan transfer olan iyon akılarının ve proses hızının ise ortalama iki kat arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca artan akım/potansiyel farkı, oluşan asit ve baz miktarının ve tuz gideriminin artmasını sağlamıştır. Komşu kompartmanlar arası amonyak ve ortak iyon taşınımını azaltmıştır. Buharlaşma ile amonyak kaybı miktarını düşmüş, proseste tüketilen enerji nispeten azalmıştır. Buharlaşan amonyağın azalması, oluşan asit ve baz miktarı arasındaki farkın azalmasına neden olmuştur. Yani, akım/potansiyel farkının prosesin tüm performansları üzerine olumlu etki yaptığı söylenebilir.

Başlangıç asit ve baz konsantrasyonlarının deney sürelerini etkilemediği gözlenmiştir. 0,5 M'dan 0,1 M değerine başlangıç asit ve baz konsantrasyonu düşürüldüğünde oluşan asit konsantrasyonunda 0,248 M, oluşan baz konsantrasyonunda 0,21 M artış sağlamıştır. Aynı şekilde tuzun ürüne dönüşmesinde yaklaşık %15 lik bir artış, membrandan transfer olan iyon akılarına ortalama $1,5 \text{ mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ 'lik bir artış sağladığı görülmüştür. Ayrıca azalan başlangıç asit ve baz konsantrasyonu enerji tüketiminin ve ürünler (asit, baz ve tuzu giderilmiş su) içerisindeki kirlilik miktarının önemli derecede azalmasını sağlamıştır.

Asit, baz ve tuz çözeltilerinin akış hızlarının oluşan ürün miktarı, dönüşüm yüzdesi, membrandan transfer olan iyon akıları ve proseste tüketilen enerji üzerine önemli bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca artan akış hızı ile komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımının arttığı, bu durumun da asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarını artırdığı belirlenmiştir.

Proseste kullanılan çözelti sıcaklıklarının artışı oluşan asit miktarını ve tuzun asit'e dönüşümünü nispeten artırmıştır. Ancak oluşan baz miktarının ve tuzun baza dönüşüm yüzdesinin azalmasına sebep olmuştur. Membranlardan transfer olan iyonların akı değerlerini etkilemediği ve ürünler içerisindeki safsızlık miktarının artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklık artışı BMED hücresindeki amonyakın hem buharlaşmasını hem de komşu kompartmanlar arasında geçişini artırmıştır. Komşu kompartmanlar arasında difüzyonla ortak iyon taşınımının artmasında neden olduğu tespit edilmiştir.

Bütün deneylerde elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. Artan elektrolit konsantrasyonunun deney süresi, oluşan asit ve baz konsantrasyonu, membranalardan transfer olan iyon akıları, tuzun asit ve baza dönüşümü ve proseste tüketilen enerji miktarına önemli bir etki oluşturmadığı belirlenmiştir. Ayrıca elektrolit konsantrasyonunun artışı ile üretilen asit, baz ve tuzu giderilmiş sulu çözelti içerisindeki sülfat kirliliği miktarının arttığı tespit edilmiştir. 0,1 M elektrolit konsantrasyonlu deneyde sülfat kirliliğinin minimum seviyelerde olduğu tespit edilmiştir.

Başlangıç baz hacmi iki katına çıkarıldığında buharlaşma ile amonyak kayıplarının minimum seviyeye indiği belirlenmiştir. Bundan dolayı oluşan asit ve baz miktarı arasındaki farkın azaldığı tespit edilmiştir.

İkinci aşamada Taguchi temelli ÇKKV yöntemleri ile BMED prosesini etkileyen maksimizasyon ve minimizasyon yönlü parametreler belirlenmiştir. Bu parametrelerden oluşan asit ve baz konsantrasyonu, tuzun asit ve baza dönüşümü, membranalardan transfer

olan iyon akıları maksimizasyon yönlü seçilmiştir. Proseste tüketilen enerji ve ürünler içerisindeki safsızlık miktarı minimizasyon yönlü seçilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesine yönelik çalışmalar simüle çözeltiler ile incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar ve sonuçlar neticesinde sunulan öneriler aşağıda verilmiştir.

Asit ve baz oluşumu üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu, potansiyel fark ve başlangıç baz çözelti hacminin etkili olduğu belirlenmiştir. Başlangıç asit ve baz, elektrolit ve kirlenici konsantrasyon parametrelerinin çalışma aralığında etkili olmadığı tespit edilmiştir. Potansiyel fark, membranlardan transfer olan iyon akıları üzerine en büyük etkiyi yapmıştır. Başlangıç tuz konsantrasyonu ve başlangıç baz hacminin az da olsa etkin olduğu ve diğer parametrelerin etkin olmadığı tespit edilmiştir. Tüm proseste enerji tüketimi üzerine başlangıç tuz konsantrasyonu ve akım şiddetinin etkin olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneylerde asit içerisindeki safsızlık miktarı üzerine başlangıç asit ve baz konsantrasyonu dışındaki tüm parametrelerin etkin olduğu belirlenmiştir. Baz içerisindeki safsızlık miktarı üzerinde ise tüm parametrelerin etkili olduğu görülmüştür.

Taguchi optimizasyon çalışmasında belirlenen her bir amaç fonksiyonu için doğrulama deneyi yapılmış ve RH çözeltisine en yakın konsantrasyonda olan doğrulama deneyi için belirlenen optimum çalışma koşullarında tuzların aside dönüşümü %84,5 ve baz dönüşümü %76,3, dönüşen kg tuz başına hücrede tüketilen enerji 2,55 kwatt.h, oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı sırası ile yaklaşık 9,3 g/L ve 2,7 g/L olarak belirlenmiştir.

Optimizasyon çalışmasında 5 farklı amaç fonksiyonu 10 farklı performans göstergesine göre değerlendirilmiştir. Bunun neticesinde 5 farklı doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyleri neticesinde üretilen asit miktarı 3,78 ile 2,72 mol aralığında değişirken üretilen baz miktarı 3,63 ile 2,38 mol aralığında değiştiği belirlenmiştir. Her bir performan göstergesinde de benzer şekilde sonuçlar farklılık göstermiştir.

Taguchi optimizasyonunda çalışılan deneyler arasından en iyiyi seçmek için ÇKKV yöntemlerinden TOPSIS ve MOORA yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yönteme göre de 5. deney optimum deney olarak belirlenmiştir. Bu deneyde ise tuzların aside dönüşümü %88,8 ve baz dönüşümü %80,34, dönüşen kg tuz başına hücrede tüketilen enerji 2,73 kwatt.h, oluşan asit ve baz içerisindeki safsızlık miktarı sırası ile 10,3 g/L ve 1,86 g/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında Mersin Soda fabrikasından temin edilen gerçek çözeltiler için proses şartları belirlenmiş, elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara dayalı olarak yapılan öneriler aşağıda sunulmuştur.

RH çözeltisi için laboratuvar ölçekli 10 hücreli BMED prosesi işletme şartları belirlenmiştir. Şartlar; akım şiddeti 6,4 A; başlangıç baz hacmi/başlangıç asit hacmi 1,8 L; başlangıç asit ve baz konsantrasyonu 0,05 M; elektrolit konsantrasyonu 0,05 M Na_2SO_4 ; sıcaklık 25 °C, tuz, asit ve baz akış hızı 40 L/h; elektrolit akış hızı 100 L/h olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma koşullarında yapılan deneyde 1 L RH çözeltisi için 3,64 mol HCl ve 3,64 mol $\text{NaOH}+\text{NH}_4\text{OH}$ ve 430 mL kullanılabilir su elde edilmiştir. Ürün temelli tuz dönüşümü yaklaşık %93 olarak belirlenmiştir. Enerji tüketimi 1,88 kwatt.h/kg dönüşen tuz olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 1 L besleme başına yaklaşık 5 g amonyak kaybı oluşmuştur.

Solvay prosesinde distilasyon ünitesinde amonyağın geri kazanılması için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak amonyak gazı sıyrılırken üretilen her 1 ton Na_2CO_3 için, distilasyon kolonunda yaklaşık 1,1 ton kuru CaCl_2 a karşılık gelen ve içerisinden işlenmemiş NaCl bulunan 11 ton sıvı atık üretilmektedir. Fakat BMED prosesinde herhangi bir kimyasal kullanılmamaktadır. Solvay prosesinin en büyük dezavantajı olan distilasyon atığı geliştirilen proses ile tamamen giderilmiştir. Bu proses Solvay Prosesinin distilasyon ünitesi ile kıyaslandığında, enerji tüketimi ve amonyak kaybı açısından dezavantajlı fakat ikincil bir kirlilik oluşturmaması, amonyağın geri kazanılması, HCl, NaOH üretilmesi ve kullanılabilir su oluşması açısından avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Geliştirilen sistemin dezavantajlarının iyileştirilmesine yönelik iyon taşıma kapasitesi artırılmış seçiciliği daha yüksek, özellikle amonyak kaybını minimuma düşürebilecek bipolar ve katyon değiştirici membranların sentezlenmesi ve kullanılmasına yönelik araştırmalar yapılması sistem performansını distilasyon ünitesine göre avantajlı hale getirebilir. Bu çalışmada Solvay prosesinin distilasyon ünitesine alternatif bir ayırma yöntemi olarak BMED prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Süreci etkileyen performans kriterleri ve süreç parametreleri çalışmanın başında tanımlanmış ve bu sistemin uygulanabilirliğini belirlemek için kullanılmıştır. Deney sonuçları, BMED'in gelecek vaat eden bir ayırma teknolojisi olduğunu ortaya koymuştur.

KAYNAKÇA

- Abdur Rahman, M., Haque, S., Athikesavan, M.M. and Kamaludeen, M.B., 2023. A review of environmental friendly green composites: Production methods, current progresses, and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(7), 16905-16929.
- Al-Amshawee, S., Yunus, M.Y.B.M., Azoddein, A.A.M., Hassell, D.G., Dakhil, I.H. and Hasan, H.A., 2020. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122231.
- Alcaraz, A., Wilhelm, F.G., Wessling, M. and Ramírez, P., 2001. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. *Journal of electroanalytical chemistry*, 513(1), 36-44.
- Alhérière, C., Ernst, W.R. and Davis, T.A., 1998. Metathesis of magnesium and sodium salt systems by electrodialysis. *Desalination*, 115(2), 189-198.
- Allison, R.P., 1995. Electrodialysis reversal in water reuse applications. *Desalination*, 103(1-2), 11-18.
- Alola, A.A. and Adebayo, T.S., 2023. The potency of resource efficiency and environmental technologies in carbon neutrality target for finland. *Journal of Cleaner Production*, 389, 136127.
- Alvarado, L. and Chen, A., 2014. Electrodeionization: Principles, strategies and applications. *Electrochimica Acta*, 132, 583-597.
- Alvarez, F., Alvarez, R., Coca, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R. and Gavach, C., 1997. Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 123(1), 61-69.
- Amokrane, A., Comel, C. and Veron, J., 1997. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water research*, 31(11), 2775-2782.
- Anderson, M.A., Cudero, A.L. and Palma, J., 2010. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta*, 55(12), 3845-3856.
- Anonymous, 2023. Market value of soda ash worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030. *statista*.
- Aritomi, T., Van den Boomgaard, T. and Strathmann, H., 1996. Current-voltage curve of a bipolar membrane at high current density. *Desalination*, 104(1-2), 13-18.
- Badruzzaman, M., DeCarolis, J.F., Subramani, A., Pearce, W. and Jacangelo, J.G., 2009. Considering reverse osmosis and electrodialysis reversal for desalination of brackish groundwater containing high silica. *IDA Journal of Desalination and Water Reuse*, 1(1), 88-96.
- Baker, R.W., Lokhandwala, K.A., He, Z. and Pinnau, I., 2001. Process, including psa and membrane separation, for separating hydrogen from hydrocarbons. *Google Patents*.

- Balster, J., Sumbharaju, R., Srikantharajah, S., Pünt, I., Stamatialis, D., Jordan, V. and Wessling, M., 2007. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 246-256.
- Bazinet, L. and Geoffroy, T.R., 2020. Electrodialytic processes: Market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies. *Membranes*, 10(9), 221.
- Bazinet, L., Lamarche, F., Ippersiel, D. and Amiot, J., 1999. Bipolar membrane electroacidification to produce bovine milk casein isolate. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(12), 5291-5296.
- Béal, C., Arana-Agudelo, P., Farel, T., Moussa, M. and Athès, V., 2023. Lactic acid microbial production and recovery: Review and recent advances in bioprocess integration. *Lactic Acid Bacteria as Cell Factories*, 77-108.
- Belfort, G. and Guter, G.A., 1972. An experimental study of electrodialysis hydrodynamics. *Desalination*, 10(3), 221-262.
- Białowicz, K. and Kielkowska, U., 2014. Precipitation of calcium carbonate in the presence of urea at 293 K and 343 K. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(2), 95-98.
- Biesheuvel, P. and Van der Wal, A., 2010. Membrane capacitive deionization. *Journal of Membrane Science*, 346(2), 256-262.
- Bleha, M., Tishchenko, G., Šumberová, V. and Kúdela, V., 1992. Characteristic of the critical state of membranes in ED-desalination of milk whey. *Desalination*, 86(2), 173-186.
- Bond, R., Batchelor, B., Davis, T. and Klayman, B., 2011. Zero liquid discharge desalination of brackish water with an innovative form of electrodialysis: Electrodialysis metathesis. *Fla. Water Resour. J.*, 63(7).
- Camacho, L.M., Fox, J.A. and Ajedegba, J.O., 2017. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology. *Desalination*, 403, 136-143.
- Campione, A., Gurreri, L., Ciofalo, M., Micale, G., Tamburini, A. and Cipollina, A., 2018. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination*, 434, 121-160.
- Cassaro, C., Virruso, G., Culcasi, A., Cipollina, A., Tamburini, A. and Micale, G., 2023. Electrodialysis with bipolar membranes for the sustainable production of chemicals from seawater brines at pilot plant scale. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(7), 2989-3000.
- Chen, B., Jiang, C., Wang, Y., Fu, R., Liu, Z. and Xu, T., 2018. Selectrodialysis with bipolar membrane for the reclamation of concentrated brine from RO plant. *Desalination*, 442, 8-15.
- Chiapello, J.-M. and Bernard, M., 1993. Improved spacer design and cost reduction in an electrodialysis system. *Journal of Membrane Science*, 80(1), 251-256.

- Czaplicka, N. and Konopacka-Łyskawa, D., 2019. Studies on the utilization of post-distillation liquid from solvay process to carbon dioxide capture and storage. *SN Applied Sciences*, 1(5), 431.
- Datta, R. and Henry, M., 2006. Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(7), 1119-1129.
- De Gisi, S., Galasso, M. and De Feo, G., 2009. Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. *Desalination*, 249(1), 337-342.
- Demir, G.I., Mert, A.e.N. and Arar, O.z.r., 2023. Utilization of electrodeionization for lithium removal. *ACS omega*.
- Demircioglu, M., Kabay, N., Kurucaovali, I. and Ersoz, E., 2003. Demineralization by electrodialysis (ed)—separation performance and cost comparison for monovalent salts. *Desalination*, 153(1-3), 329-333.
- Deng, H., Zhang, Y., Kaczan, D., Qiao, Y., Wang, X., Chen, B. and Wang, Y., 2023. How has china's industrial eco-efficiency been improved? Evidence from multi-scale countrywide study. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(26), 69379-69392.
- Dévora-Isiordia, G.E., Ayala-Espinoza, A., Lares-Rangel, L.A., Encinas-Guzmán, M.I., Sánchez-Duarte, R.G., Álvarez-Sánchez, J. and Martínez-Macías, M.d.R., 2021. Effect of temperature on diluate water in batch electrodialysis reversal. *Separations*, 8(12), 229.
- Donnan, F.G., 1911. Theorie der membrangleichgewichte und membranpotentiale bei vorhandensein von nicht dialysierenden elektrolyten. Ein beitrag zur physikalisch-chemischen physiologie. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 17(14), 572-581.
- Dursun, D., OZKUL, S., YUKSEL, R. and UNALAN, H.E., 2017. Su aritimi İçİN etkİlİ bİr yöntem olarak kapasİtİf deİyonİzasyon teknolojİsİnİn geİİİtİrİlmesİ. *Dokuz Eylöl Üniversitesi Mühendislik Faköltesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(56), 633-643.
- Elyanow, D. and Persechino, J., 2012. Advances in nitrate removal by electrodialysis reversal. In *Conf. & on New Developments in the Treatment & Desalination of Effluents/Brackish and Other Marginal Waters*. pp: 167-178.
- Erbil, Ö., 2004. Endüstriyel anorganik kimya.pp., İzmir
- Erkmen, J. and Yapici, S., 2016. A environmentally friendly process for boric acid and sodium hydroxide production from borax; bipolar membrane electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20261-20269.
- Erkmen, J., Yapıcı, S., ArzuTuğ, M., Aydın, Ö., Ata, O. and Öner, M., 2016. Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20254-20260.

- Esmeray, E. and Yilmaz, M., 2017. The effects of chemical cleaning applications on the useful life of polyamide membranes in reverse osmosis systems. *International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES)*, 7(4), 697-702.
- Fang, Z., 2023. Assessing the impact of renewable energy investment, green technology innovation, and industrialization on sustainable development: A case study of china. *Renewable Energy*, 205, 772-782.
- Feng, H., Huang, C. and Xu, T., 2008. Production of tetramethyl ammonium hydroxide using bipolar membrane electrodialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(20), 7552-7557.
- Fernandez-Gonzalez, C., Dominguez-Ramos, A., Ibañez, R. and Irabien, A., 2016. Electrodialysis with bipolar membranes for valorization of brines. *Separation & Purification Reviews*, 45(4), 275-287.
- Ferry, J.D., 1936. Ultrafilter membranes and ultrafiltration. *Chemical reviews*, 18(3), 373-455.
- Forster, M., 2012. Investigations for the environmentally friendly production of Na_2CO_3 and HCl from exhaust CO_2 , NaCl and H_2O . *Journal of Cleaner Production*, 23(1), 195-208.
- Friedrich, C., Driancourt, A., Noel, C. and Monnerie, L., 1981. Asymmetric reverse osmosis and ultrafiltration membranes prepared from sulfonated polysulfone. *Desalination*, 36(1), 39-62.
- Frilette, V.J., 1956. Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(4), 435-439.
- Fu, R., Wang, H., Yan, J., Li, R., Jiang, C., Wang, Y. and Xu, T., 2023. Asymmetric bipolar membrane electrodialysis for acid and base production. *AIChE journal*, 69(3), e17957.
- Gabarrón, S., Gernjak, W., Valero, F., Barceló, A., Petrovic, M. and Rodríguez-Roda, I., 2016. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology. *Journal of hazardous materials*, 309, 192-201.
- Galama, A., Saakes, M., Bruning, H., Rijnaarts, H. and Post, J., 2014. Seawater pre-desalination with electrodialysis. *Desalination*, 342, 61-69.
- Garcia-Quismondo, E., Santos, C., Lado, J., Palma, J. and Anderson, M.A., 2013. Optimizing the energy efficiency of capacitive deionization reactors working under real-world conditions. *Environmental science & technology*, 47(20), 11866-11872.
- Ghamrawi, A., Saad, M. and Mougharbel, I., 2023. Voltage control for membrane capacitive de-ionization cell for higher energy efficiency in salt removal. *Cleaner Energy Systems*, 4, 100061.
- Ghyselbrecht, K., Huygebaert, M., Van der Bruggen, B., Ballet, R., Meesschaert, B. and Pinoy, L., 2013. Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 318, 9-18.

- Ghyselbrecht, K., Sansen, B., Monballiu, A., Ye, Z.-L., Pinoy, L. and Meesschaert, B., 2019. Cationic electrodialysis for magnesium recovery from seawater on lab and pilot scale. *Separation and purification technology*, 221, 12-22.
- Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B. and Pinoy, L., 2014. Desalination feasibility study of an industrial nacl stream by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of environmental management*, 140, 69-75.
- Gilery, B., Dr. Bailly, M. and Bar, D., 2002. Production of organic or amino acids by bipolar membrane electrodialysis. In the 16th International Forum on Applied Electrochemistry; Cleaner Technology -Challenges and Solutions. Amelia Island Plantation, FL.
- Grabowski, A., 2010. Electromembrane desalination processes for production of low conductivity water. Logos Verlag Berlin GmbH, pp.
- Graham, T., 2012. The "father" of dialysis. *Dialysis: History, Development and Promise*, 19.
- Grebenyuk, V. and Grebenyuk, O., 2002. Electrodialysis: From an idea to realization. *Russian journal of electrochemistry*, 38(8), 806-809.
- Grossman, G. and Sonin, A.A., 1972. Experimental study of the effects of hydrodynamics and membrane fouling in electrodialysis. *Desalination*, 10(2), 157-180.
- Gurreri, L., Cipollina, A., Tamburini, A. and Micale, G., 2020. Electrodialysis for wastewater treatment—part i: Fundamentals and municipal effluents. *Current trends and future developments on (bio-) membranes*. Elsevier: pp: 141-192.
- Haerens, K., De Vreese, P., Matthijs, E., Pinoy, L., Binnemans, K. and Van der Bruggen, B., 2012. Production of ionic liquids by electrodialysis. *Separation and purification technology*, 97, 90-95.
- Halkman, A.K., Atamer, M. and Ertaş, A.H., 2000. Endüstri ve çevre ilişkileri. *Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye*, 5, 1029-1047.
- Handojo, L., Wardani, A., Regina, D., Bella, C., Kresnowati, M. and Wenten, I., 2019. Electro-membrane processes for organic acid recovery. *RSC advances*, 9(14), 7854-7869.
- Hansima, M., Makehelwala, M., Jinadasa, K., Wei, Y., Nanayakkara, K., Herath, A.C. and Weerasooriya, R., 2021. Fouling of ion exchange membranes used in the electrodialysis reversal advanced water treatment: A review. *Chemosphere*, 263, 127951.
- Harrison, R.M., Sturges, W., Kitto, A.-M. and Li, Y., 1990. Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(7), 1883-1888.
- Hays, J., 2000. Iowa's first electrodialysis reversal water treatment plant. *Desalination*, 132(1-3), 161-165.
- Herrero-Gonzalez, M., López, J., Virruso, G., Cassaro, C., Tamburini, A., Cipollina, A., Cortina, J.L., Ibañez, R. and Micale, G., 2023. Analysis of operational parameters

- in acid and base production using an electrodialysis with bipolar membranes pilot plant. *Membranes*, 13(2), 200.
- Huang, C. and Xu, T., 2006. Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development. *Environmental science & technology*, 40(17), 5233-5243.
- Huang, H., Xiao, X. and Yan, B., 2009. Complex treatment of the ammonium nitrogen wastewater from rare-earth separation plant. *Desalination and Water Treatment*, 8(1-3), 109-117.
- Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A. and Ortiz, I., 2013. Acid and base recovery from softened reverse osmosis (ro) brines. Experimental assessment using model concentrates. *Desalination*, 309, 165-170.
- Jadeja, R. and Tewari, A., 2009. Effect of soda ash industry effluent on agarophytes, alginophytes and carrageenophyte of west coast of india. *Journal of hazardous materials*, 162(1), 498-502.
- Jiang, C., Wang, Q., Zhang, Y., Li, Y., Wang, Y. and Xu, T., 2016. Separation of methionine from the mixture with sodium carbonate using bipolar membrane electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 498, 48-56.
- Jin, X., Li, E., Lu, S., Qiu, Z. and Sui, Q., 2013. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. *Journal of Environmental Sciences*, 25(8), 1565-1574.
- Juda, W. and McRae, W.A., 1950. Coherent ion-exchange gels and membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 72(2), 1044-1044.
- Kabay, N., Arar, Ö. and Bunani, S., 2016. Water treatment by electromembrane processes. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 181-214.
- Kanca, A., Şenol, H., Adıgüzel, D., Medin, C. and Ata, O.N., 2022. Boric acid recovery in dilute during the desalination process in bmed system. *Desalination*, 538, 115920.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R. and Cichosz, M., 2008. Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products. *International Journal of Production Economics*, 112(2), 971-984.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R., Dejewski, B., Peszyńska-Białczyk, K., Lemanowska, E. and Igliński, B., 2004. Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing. *Journal of Cleaner Production*, 12(7), 759-769.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R. and Lemanowska, E., 2004. Cleaner production in the ammonia-soda industry: An ecological and economic study. *Journal of environmental management*, 73(4), 339-356.
- Katz, W.E., 1979. The electrodialysis reversal (edr) process. *Desalination*, 28(1), 31-40.
- Kedem, O., 1975. Reduction of polarization in electrodialysis by ion-conducting spacers. *Desalination*, 16(1), 105-118.

- Kedem, O. and Maoz, Y., 1976. Ion conducting spacer for improved ed. Desalination, 19(1-3), 465-470.
- Kim, K.-W., Hyun, J.-T., Lee, K.-Y., Lee, E.-H., Chung, D.-Y. and Moon, J.-K., 2013. Evaluation of recovery characteristic of acidic and alkaline solutions from nano₃ using conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes. Korean Journal of Chemical Engineering, 30(9), 1760-1769.
- Koter, S. and Warszawski, A., 2000. Electromembrane processes in environment protection. Polish Journal of Environmental Studies, 9(1), 45-56.
- Krol, J.J., 1997. Monopolar and bipolar ion exchange membranes.
- Kulkarni, T., Al Dhamen, A.M.I., Bhattacharya, D. and Arges, C.G., 2023. Bipolar membrane capacitive deionization for ph-assisted ionic separations. ACS ES&T Engineering.
- Lameloise, M.-L., Matinier, H. and Fargues, C., 2009. Concentration and purification of malate ion from a beverage industry waste water using electrodialysis with homopolar membranes. Journal of Membrane Science, 343(1), 73-81.
- Larchet, C., Zabolotsky, V., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Tskhay, A., Tastanov, K. and Pourcelly, G., 2008. Comparison of different ed stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters. Desalination, 222(1-3), 489-496.
- Li, Y., Shi, S., Cao, H., Wu, X., Zhao, Z. and Wang, L., 2016. Bipolar membrane electrodialysis for generation of hydrochloric acid and ammonia from simulated ammonium chloride wastewater. Water research, 89, 201-209.
- Li, Y., Song, X., Chen, G., Sun, Z., Xu, Y. and Yu, J., 2015. Preparation of calcium carbonate and hydrogen chloride from distiller waste based on reactive extraction–crystallization process. Chemical Engineering Journal, 278, 55-61.
- Li, Z., Song, B., Wu, Z., Lin, Z., Yao, Y., Moon, K.-S. and Wong, C., 2015. 3d porous graphene with ultrahigh surface area for microscale capacitive deionization. Nano Energy, 11, 711-718.
- Liang, C.-M., Wang, C.-C., Huang, K.-J. and Yang, C.-F., 2023. Production of biohydrogen and green platform compound 2, 5-furandicarboxylic acid using rice straw hydrolysate. Biochemical Engineering Journal, 108993.
- Lin Teng Shee, F., Angers, P. and Bazinet, L., 2007. Delipidation of a whey protein concentrate by electroacidification with bipolar membranes. Journal of agricultural and food chemistry, 55(10), 3985-3989.
- Linder, C. and Kedem, O., 2021. History of nanofiltration membranes from 1960 to 1990. Nanofiltration: Principles, Applications, and New Materials, 1, 1-34.
- Liu, Y., Lian, R., Wu, X., Dai, L., Ding, J., Wu, X., Ye, X., Chen, R., Ding, R. and Liu, J., 2023. Nickel recovery from electroplating sludge via bipolar membrane electrodialysis. Journal of colloid and interface science, 637, 431-440.

- Liu, Y., Lv, M., Wu, X., Ding, J., Dai, L., Xue, H., Ye, X., Chen, R., Ding, R. and Liu, J., 2023. Recovery of copper from electroplating sludge using integrated bipolar membrane electrodialysis and electrodeposition. *Journal of colloid and interface science*, 642, 29-40.
- Liu, Y., Zhu, H., Zhang, M., Chen, R., Chen, X., Zheng, X. and Jin, Y., 2018. Cr (vi) recovery from chromite ore processing residual using an enhanced electrokinetic process by bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 566, 190-196.
- Lozier, J., Smith, G., Chapman, J. and Gattis, D., 1992. Selection, design, and procurement of a demineralization system for a surface water treatment plant. *Desalination*, 88(1-3), 3-31.
- Luo, Y., Liu, Y., Shen, J. and Van der Bruggen, B., 2022. Application of bipolar membrane electrodialysis in environmental protection and resource recovery: A review. *Membranes*, 12(9), 829.
- Lv, Y., Yan, H., Yang, B., Wu, C., Zhang, X. and Wang, X., 2018. Bipolar membrane electrodialysis for the recycling of ammonium chloride wastewater: Membrane selection and process optimization. *Chemical Engineering Research and Design*, 138, 105-115.
- Manegold, E. and Kalauch, K., 1939. Über kapillarsysteme xxii: Die wirksamkeit verschiedener reinigungsmethoden (filtration, dialyse, elektrolyse und ihre kombinationen). *Kolloid-Zeitschrift*, 86, 93-101.
- Masindi, V., Osman, M.S. and Tekere, M., 2021. Mechanisms and approaches for the removal of heavy metals from acid mine drainage and other industrial effluents. *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals*, 513-537.
- Medina, V.F., Johnson, J.L., Waisner, S.A., Wade, R. and Mattei-Sosa, J., 2015. Development of a treatment process for electrodialysis reversal concentrate with intermediate softening and secondary reverse osmosis to approach 98-percent water recovery. *Journal of Environmental Engineering*, 141(7), 04015002.
- Merkel, A., Ashrafi, A.M. and Ečer, J., 2018. Bipolar membrane electrodialysis assisted ph correction of milk whey. *Journal of Membrane Science*, 555, 185-196.
- Michaels, A.S., 1977. Synthetic polymeric membranes: Practical applications—past, present and future. *Macromolecular chemistry—11*. Elsevier: pp: 193-204.
- Mikhailova, E., Panasenkov, V. and Markova, N., 2016. Calcium carbonate synthesis with prescribed properties based on liquid waste of soda production. *Праці Одеського політехнічного університету*(2), 122-128.
- Mohammadi, R., Tang, W. and Sillanpää, M., 2021. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis. *Desalination*, 498, 114626.
- Molnár, E., Nemestóthy, N. and Bélafi-Bakó, K., 2010. Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid. *Desalination*, 250(3), 1128-1131.
- Montaña, M., Camacho, A., Serrano, I., Devesa, R., Matia, L. and Vallés, I., 2013. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration,

- reverse osmosis and electrodialysis reversal. *Journal of environmental radioactivity*, 125, 86-92.
- Muduli, M., Chanchpara, A., Choudhary, M., Saravaia, H., Haldar, S. and Ray, S., 2022. Critical review on sustainable bioreactors for wastewater treatment and water reuse. *Sustainable Water Resources Management*, 8(5), 159.
- Mulder, M., 1996. *Basic principles of membrane technology*. Springer science & business media, pp.
- Nadirov, R.K., Syzdykova, L.I., Zhussupova, A.K. and Ussebaev, M.T., 2013. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 145-149.
- Nagarale, R., Gohil, G. and Shahi, V.K., 2006. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in colloid and interface science*, 119(2-3), 97-130.
- Nagasawa, H., Iizuka, A., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y., 2011. Utilization of bipolar membrane electrodialysis for the removal of boron from aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(10), 6325-6330.
- Nguyen, H.-P., Pham, V.-D. and Ngo, N.-V., 2018. Application of topos to taguchi method for multi-characteristic optimization of electrical discharge machining with titanium powder mixed into dielectric fluid. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-20.
- Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995. *Membrane separations technology: Principles and applications*. Elsevier, pp.
- Olabi, A., 2017. *Renewable energy and energy storage systems*. Elsevier: pp: 1-6.
- Oren, Y., 2008. Capacitive deionization (cdi) for desalination and water treatment—past, present and future (a review). *Desalination*, 228(1-3), 10-29.
- Öner, M., Ata, O. and Yapıcı, S., 2022. Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: Determination of optimum conditions by topos-based taguchi method. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-18.
- Öner, M.R., Kanca, A., Ata, O.N., Yapıcı, S. and Yaylalı, N.A., 2021. Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: Evaluation of parameters on process performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 105750.
- Özbek, A., 2017. Çok kriterli karar verme yöntemleri ve excel ile problem çözümü. 1. Baskı, Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- Özdağolu, A., 2013. Çok ölçütlü karar verme modellerinde normalizasyon tekniklerinin sonuçlara etkisi: Copras örneği. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 8(2).
- Özdağolu, A., 2014. Normalizasyon yöntemlerinin çok ölçütlü karar verme sürecine etkisi—moora yöntemi incelemesi. *Ege Akademik Bakış Dergisi*, 14(2), 283-294.

- Özkan, Ü., 2007. Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membran proseslerin uygulanması.
- Pan, S.-Y., Snyder, S.W., Ma, H.-W., Lin, Y.J. and Chiang, P.-C., 2017. Development of a resin wafer electrodeionization process for impaired water desalination with high energy efficiency and productivity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4), 2942-2948.
- Park, K.Y., Cha, H.Y., Chantrasakdakul, P., Lee, K., Kweon, J.H. and Bae, S., 2017. Removal of nitrate by electrodialysis: Effect of operation parameters. *Membr. Water Treat*, 8(2), 201-210.
- Pärnamäe, R., Gurreri, L., Post, J., van Egmond, W.J., Culcasi, A., Saakes, M., Cen, J., Goosen, E., Tamburini, A. and Vermaas, D.A., 2020. The acid–base flow battery: Sustainable energy storage via reversible water dissociation with bipolar membranes. *Membranes*, 10(12), 409.
- Pärnamäe, R., Mareev, S., Nikonenko, V., Melnikov, S., Sheldeshov, N., Zabolotskii, V., Hamelers, H. and Tedesco, M., 2021. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications. *Journal of Membrane Science*, 617, 118538.
- Parsi, E.J., 1976. Large electrodialysis stack development. *Desalination*, 19(1-3), 139-151.
- Peinemann, K.-V., Nunes, S.P. and Giorno, L., 2011. *Membranes for food applications*. John Wiley & Sons, pp.
- Peng, X., Jiang, Y., Chen, Z., Osman, A.I., Farghali, M., Rooney, D.W. and Yap, P.-S., 2023. Recycling municipal, agricultural and industrial waste into energy, fertilizers, food and construction materials, and economic feasibility: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(2), 765-801.
- Pierce, H.F., 1927. Nitrocellulose membranes of graded permeability. *Journal of Biological Chemistry*, 75(3), 795-815.
- Pisarska, B., 2008. Transport of co-ions across ion exchange membranes in electrodialytic metathesis $\text{mgso}_4 + 2\text{kcl} \rightarrow \text{k}_2\text{so}_4 + \text{mgcl}_2$. *Desalination*, 230(1-3), 298-304.
- Prato, T. and Parent, R.G., 1993. Nitrate and nitrite removal from municipal drinking water supplies with electrodialysis reversal. In *Proceedings, American Water Works Assoc. Membrane Conference*.
- Qiu, Y., Yao, L., Tang, C., Zhao, Y., Zhu, J. and Shen, J., 2019. Integration of selectrodialysis and electrodialysis with bipolar membrane to salt lake treatment for the production of lithium hydroxide. *Desalination*, 465, 1-12.
- Raissouni, I., Marraha, M. and Azmani, A., 2007. Effect of some parameters on the improvement of the bipolar membrane electrodialysis process. *Desalination*, 208(1-3), 62-72.
- Reahl, E., 2004. Half a century of desalination with electrodialysis, technical paper. Ionics Inc.
- Reahl, E.R., 1990. Reclaiming reverse osmosis blowdown with electrodialysis reversal. *Desalination*, 78(1), 77-89.

- Reahl, E.R., 2006. Half a century of desalination with electrodialysis. GE Water & Process Technologies, General Electric Company.
- Reig, M., Valderrama, C., Gibert, O. and Cortina, J.L., 2016. Selectrodialysis and bipolar membrane electrodialysis combination for industrial process brines treatment: Monovalent-divalent ions separation and acid and base production. *Desalination*, 399, 88-95.
- Reig, M., Vecino, X., Hermassi, M., López, J., Valderrama, C., Gibert, O. and Cortina, J., 2020. Selectrodialysis and ion-exchange resins as integration processes for copper and zinc recovery from metallurgical streams containing arsenic. In *Frontiers in Water-Energy-Nexus—Nature-Based Solutions, Advanced Technologies and Best Practices for Environmental Sustainability: Proceedings of the 2nd WaterEnergyNEXUS Conference, November 2018, Salerno, Italy*. Springer: pp: 379-381.
- Reig, M., Vecino, X., Hermassi, M., Valderrama, C., Gibert, O. and Cortina, J., 2019. Integration of selectrodialysis and solvent-impregnated resins for zn (ii) and cu (ii) recovery from hydrometallurgy effluents containing as (v). *Separation and purification technology*, 229, 115818.
- Roquebert, V., Booth, S., Cushing, R.S., Crozes, G. and Hansen, E., 2000. Electrodialysis reversal (edr) and ion exchange as polishing treatment for perchlorate treatment. *Desalination*, 131(1-3), 285-291.
- Sadrzadeh, M. and Mohammadi, T., 2009. Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation. *Desalination*, 249(1), 279-285.
- Sayed, E.T., Olabi, A.G., Alami, A.H., Radwan, A., Mdallal, A., Rezk, A. and Abdelkareem, M.A., 2023. Renewable energy and energy storage systems. *Energies*, 16(3), 1415.
- Scott, K., 1994. Membrane materials. *Transport and Electrodialysis, An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering*, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott, K., 1996. *Industrial membrane separation technology*, edited by scott k. And Hughen R., Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, Great Britain.
- Sessieq, P., Gruy, F. and Cournil, M., 2000. Study of ammonium chloride crystallization in a mixed vessel. *Journal of crystal growth*, 208(1-4), 555-568.
- Shaposhnik, V. and Kesore, K., 1997. An early history of electrodialysis with permselective membranes. *Journal of Membrane Science*, 136(1-2), 35-39.
- Sharma, S.K. and Sobti, R.C., 2012. Nitrate removal from ground water: A review. *E-Journal of Chemistry*, 9(4), 1667-1675.
- Shi, S., Lee, Y.-H., Yun, S.-H., Hung, P.V.X. and Moon, S.-H., 2010. Comparisons of fish meat extract desalination by electrodialysis using different configurations of membrane stack. *Journal of food engineering*, 101(4), 417-423.
- Simons, R., 1993. Preparation of a high performance bipolar membrane. *Journal of Membrane Science*, 78(1-2), 13-23.

- Simons, R.J.E.A., 1985. Water splitting in ion exchange membranes. 30(3), 275-282.
- Simons, R.J.N., 1979. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water. 280(5725), 824-826.
- Singh, D., 2023. Advances in industrial waste management. Waste management and resource recycling in the developing world. Elsevier: pp: 385-416.
- Singh, R., 2014. Membrane technology and engineering for water purification: Application, systems design and operation. Butterworth-Heinemann,pp.
- Souza, V. and Quadri, M., 2013. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: A 10-year review. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 30, 683-700.
- Soysüren, G., İpek, İ.Y., Arda, M. and Arar, Ö., 2023. Polymer-enhanced ultrafiltration–electrodeionization hybrid system for the removal of boron. Environmental Science: Water Research & Technology, 9(5), 1426-1435.
- Strathmann, H., 2004. Ion-exchange membrane separation processes. Elsevier,pp.
- Strathmann, H., 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. Desalination, 264(3), 268-288.
- Strathmann, H., Grabowski, A. and Eigenberger, G., 2013. Ion-exchange membranes in the chemical process industry. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(31), 10364-10379.
- Strathmann, H., Rapp, H.-J., Bauer, B. and Bell, C., 1993. Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes. Desalination, 90(1-3), 303-323.
- Sun, B.-C., Wang, X.-M., Chen, J.-M., Chu, G.-W., Chen, J.-F. and Shao, L., 2011. Synthesis of nano-caco₃ by simultaneous absorption of co₂ and nh₃ into cacl₂ solution in a rotating packed bed. Chemical Engineering Journal, 168(2), 731-736.
- Sun, X., Lu, H. and Wang, J., 2017. Recovery of citric acid from fermented liquid by bipolar membrane electrodialysis. Journal of Cleaner Production, 143, 250-256.
- Sun, Y., Gao, P., Tian, W. and Guan, W., 2023. Green innovation for resource efficiency and sustainability: Empirical analysis and policy. Resources Policy, 81, 103369.
- Şimşek, B., Ultav, G., Korucu, H. and Yartaşı, A., 2018. Improvement of the graphene oxide dispersion properties with the use of topsis based taguchi application. Periodica Polytechnica-Chemical Engineering, 62(3).
- Taguchi, G., 1987. System of experimental design: Engineering methods to optimize quality and minimize costs. UNIPUB/Kraus International Publications,pp.
- Tanaka, Y., 2007. Electrodialysis reversal. Membrane Science and Technology, 12, 383-404.
- Tanaka, Y., 2015. Ion exchange membranes: Fundamentals and applications. Elsevier,pp.

- Tansel İç, Y. and Yıldırım, S., 2013. Moora-based taguchi optimisation for improving product or process quality. *International Journal of Production Research*, 51(11), 3321-3341.
- Teorell, T., 1935. An attempt to formulate a quantitative theory of membrane permeability. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 33(2), 282-285.
- Ter Heijne, A., Hamelers, H.V., De Wilde, V., Rozendal, R.A. and Buisman, C.J., 2006. A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode system in microbial fuel cells. *Environmental science & technology*, 40(17), 5200-5205.
- Thampy, S., Joshi, B. and Govindan, K., 1985. Preparation of potassium carbonate by electrodialysis technique. *Indian Journal of Technology*, 23(12), 454-457.
- Tongwen, X., 2002. Electrodialysis processes with bipolar membranes (edbm) in environmental protection—a review. *Resources, conservation and recycling*, 37(1), 1-22.
- Tran, A.T., Zhang, Y., De Corte, D., Hannes, J.-B., Ye, W., Mondal, P., Jullok, N., Meesschaert, B., Pinoy, L. and Van der Bruggen, B., 2014. P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated selectrodialysis/crystallization process. *Journal of Cleaner Production*, 77, 140-151.
- Trypuć, M. and Białowicz, K., 2011. Caco3 production using liquid waste from solvay method. *Journal of Cleaner Production*, 19(6-7), 751-756.
- Turek, M., Mitko, K., Piotrowski, K., Dydo, P., Laskowska, E. and Jakóbik-Kolon, A., 2017. Prospects for high water recovery membrane desalination. *Desalination*, 401, 180-189.
- Van de Merbel, N., Hageman, J. and Brinkman, U.T., 1993. Membrane-based sample preparation for chromatography. *Journal of Chromatography A*, 634(1), 1-29.
- van Linden, N., Spanjers, H. and van Lier, J.B., 2019. Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electrodialysis. *Water research*, 163, 114856.
- Van Riper, C. and Geselbracht, J., 1996. Water reclamation and reuse. *Water environment research*, 68(4), 516-520.
- Vecino Bello, X., Reig i Amat, M., Valderrama Angel, C.A., Gibert Agulló, O. and Cortina Pallás, J.L., 2017. Selectrodialysis process for heavy metal separation and recovery from metallurgical process streams.
- Von Gottberg, A., 1998. New high-performance spacers in electrodialysis reversal (edr) systems. In *Proceedings, American Water Works Association Annual Conference*, Dallas, TX.
- Wagman, D., Evans, W., Parker, V., Halow, I., Bailey, S. and Schumm, R., 1968. Selected values of chemical thermodynamic properties. *Nbs technical notes 270-3 and 27w*. Washington, DC.

- Walters, W., Weiser, D. and Marek, L., 1955. Concentration of radioactive aqueous wastes. Electromigration through ion-exchange membranes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(1), 61-67.
- Wang, M., Wang, K.-k., Jia, Y.-x. and Ren, Q.-c., 2014. The reclamation of brine generated from desalination process by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 452, 54-61.
- Wang, Q., Yang, P. and Cong, W., 2011. Cation-exchange membrane fouling and cleaning in bipolar membrane electrodialysis of industrial glutamate production wastewater. *Separation and purification technology*, 79(1), 103-113.
- Wang, X.-b., Xiang, Y. and LI, X.-y., 2020. Environmental risk for application of ammonia-soda white mud in soils in china. *Journal of Integrative Agriculture*, 19(3), 601-611.
- Wang, Y., Yang, Z., Wu, L., Ge, L. and Xu, T., 2021. Ion exchange membrane “abc”—a key material for upgrading process industries. *Chinese Journal of Chemistry*, 39(4), 825-837.
- Wang, Y., Zhang, X. and Xu, T., 2010. Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids. *Journal of Membrane Science*, 365(1), 294-301.
- Wang, Z., He, P., Zhang, H., Zhang, N. and Lü, F., 2022. Desalination, nutrients recovery, or products extraction: Is electrodialysis an effective way to achieve high-value utilization of liquid digestate? *Chemical Engineering Journal*, 446, 136996.
- Wei, Y., Wang, Y., Zhang, X. and Xu, T., 2013. Comparative study on regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (bmed) and electro-electrodialysis (eed). *Separation and Purification Technology*, 118, 1-5.
- Welgemoed, T. and Schutte, C.F., 2005. Capacitive deionization technology™: An alternative desalination solution. *Desalination*, 183(1-3), 327-340.
- Wilhelm, F.G., Pünt, I., van der Vegt, N.F., Strathmann, H. and Wessling, M., 2002. Asymmetric bipolar membranes in acid– base electrodialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(3), 579-586.
- Wood, J., Gifford, J., Arba, J. and Shaw, M., 2010. Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. *Desalination*, 250(3), 973-976.
- Wu, Y., Xie, H., Liu, T., Wang, Y., Wang, F., Gao, X. and Liang, B., 2019. Soda ash production with low energy consumption using proton cycled membrane electrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(8), 3450-3458.
- Yan, H., Wu, L., Wang, Y., Shehzad, M.A. and Xu, T., 2018. Ammonia capture by water splitting and hollow fiber extraction. *Chemical Engineering Science*, 192, 211-217.
- Ye, W., Huang, J., Lin, J., Zhang, X., Shen, J., Luis, P. and Van der Bruggen, B., 2015. Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for naoh production from wastewater: Conditioning naoh as a co 2 absorbent. *Separation and purification technology*, 144, 206-214.

- Yu, L., Guo, Q., Hao, J. and Jiang, W., 2000. Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 129(3), 283-288.
- Yuan, Y., Lu, J., Gu, D., Lou, Y., Xue, N., Li, G., Liao, W. and Zhang, N., 2023. Deduction of carbon footprint for membrane desalination processes towards carbon neutrality: A case study on electrodeionization for ultrapure water preparation. *Desalination*, 559, 116648.
- Zabolotskii, V., Shel'Deshov, N. and Gnusin, N.J.R.C.R., 1988. Dissociation of water molecules in systems with ion-exchange membranes. 57(8), 801.
- Zabolotskii, V., Sheldeshov, N. and Melnikov, S.J.D., 2014. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis. 342, 183-203.
- Zardari, N.H., Ahmed, K., Shirazi, S.M. and Yusop, Z.B., 2015. Literature review. Weighting methods and their effects on multi-criteria decision making model outcomes in water resources management. Springer: pp: 7-67.
- Zhang, C., He, D., Ma, J., Tang, W. and Waite, T.D., 2018. Faradaic reactions in capacitive deionization (cdi)-problems and possibilities: A review. *Water research*, 128, 314-330.
- Zhang, Y., Paepen, S., Pinoy, L., Meesschaert, B. and Van der Bruggen, B., 2012. Selectrodialysis: Fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electrodialysis stack. *Separation and purification technology*, 88, 191-201.
- Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Pinoy, L. and Meesschaert, B., 2009. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in ro concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 332(1), 104-112.
- Zhongliang, T., 2003. Production situation of nano-calcium carbonate and its application process in china. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 22(4), 372-375.
- Zhuang, J.-X., Chen, Q., Wang, S., Zhang, W.-M., Song, W.-G., Wan, L.-J., Ma, K.-S. and Zhang, C.-N., 2013. Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 432, 90-96.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Muhammed Raşit ÖNER
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Pakize Narin Yabancı Dil Ağırlıklı Lise
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Öner, M. R., Kanca, A., Ata, O. N., Yapıcı, S., & Yaylalı, N. A. (2021). Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: Evaluation of parameters on process performance. <i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i>, 9(4), 105750. Öner, M. R., Ata, O. N., & Yapıcı, S. (2023). Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: determination of optimum conditions by topsis-based taguchi method. <i>International Journal of Environmental Science and Technology</i>, 20(1), 587-604.	