

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ASİT/BAZ ÜRETİMİ İÇİN BİPOLAR MEMBRAN ÜRETİMİ

Aytekin ÇELİK

Doktora Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

ŞUBAT-2020

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Doktora Tezi

ASİT/BAZ ÜRETİMİ İÇİN BİPOLAR MEMBRAN ÜRETİMİ

Tez Yazarı

Aytekin ÇELİK

Danışman

Prof. Dr. Halil HASAR

ŞUBAT 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Başlığı: Asit/Baz Üretimi İçin Bipolar Membran Üretimi
Yazarı: Aytekin ÇELİK
İlk Teslim Tarihi: 3.1.2020
Savunma Tarihi: 13.2.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Halil HASAR
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza
Onayladım

Başkan: Prof. Dr. Nusret ŞEKERDAĞ
Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Prof. Dr. Nusret ŞEKERDAĞ
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Doç. Dr. Mehtap TANYOL
Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Doç. Dr. Necati KAYAALP
Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Engin GÜRTEKİN
Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Asit/Baz Üretimi için Bipolar Membran Üretimi” Başlıklı Doktora Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

15.01.2020

Aytekin ÇELİK

ÖNSÖZ

Bipolar membranlar ilk olarak 1950' li yıllarda ortaya konulmuş, iyon seçici membranların bir çeşididir. Bipolar membranın temel çalışma prensibi su moleküllerinin elektriksel alan altında ayrıştırılmasıdır. Bipolar membran elektrodializ sistemine benzer şekilde iki elektrot arasındaki bir anyon ve bir katyon seçici membran arasına paralel olarak ayarlanır. Elektriksel alan etkisiyle yeterli elektrolit çözeltisi sayesinde membran suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayrıştırır. Bipolar membranlar ile ikincil bir tuz kirliliği olmaksızın tuzdan asit ve baz üretimi mümkündür. Bu yüzden ekonomik ve çevresel yarar sağlayan bir teknolojidir. Sağlamış olduğu yararlar sebebiyle elektrodializ bipolar membran sistemler (EDBM) kimya, gıda, biyokimya endüstrisi ve çevre koruma alanlarında kullanılmaktadır. Bipolar membran teknolojisinin endüstriyel ekolojiye ne gibi katkılarının olduğunun tam olarak bilinmemesi, membran maliyetlerinin yüksek olması, bu konu üzerine literatürde yeterli çalışma bulunmaması ve işletme deneyiminin az olması gelişimi kısıtlayıcı etmenlerdir. Ayrıca bipolar membranların elektiriksel direnç açısından neyin daha etkin olduğu tam olarak çalışmalarda ortaya konmamış olup, bu çalışmada amin çeşidinin, membran kalınlığının, arafaz içeriğinin ve polimer oranının elektiriksel direnç üzerinde etkisinin olduğu öngörülmüştür.

Bana bu nimetleri nasip eden Allah azze ve celleye sonsuz hamdüsenaalar olsun. Allah (c.c)' ın emirlerini birebir uygulayan ve bize öğreten Hz. Muhammed Mustafa'ya (s.a.v), İslam'ın bugüne gelmesinde öncü takım olan pak ashabına ve yolundakilere salat ve selam olsun. Doktora programım boyunca ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken bana göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Halil HASAR' a teşekkürlerimi sunarım. Çalışma süresince bana gösterdiği sabırdan dolayı da değerli arkadaşım Çevre Yük. Müh. Ekrem AYDIN ve eşim Derya ÇELİK' e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda FÜBAP MF-1747 nolu proje kapsamında maddi destek veren FIRAT ÜNİVERSİTESİ'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
EKLER LİSTESİ	xii
KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
2. LİTERATÜR	3
2.1. Asit ve Baz Üretimi.....	4
2.1.1. Elektrodializ Sistemleri ile Asit ve Baz Üretim Denemeleri	4
2.1.2. Diğer Yollarla Asit Üretimi	6
2.2. İyonik Membranlar	9
2.2.1. Anyon ve Katyon Değiştirici Membranlar	10
2.2.2. Bipolar Membranlar	13
2.2.3. Bipolar Membranların Kullanıldığı Bazı Çalışmalar.....	14
2.3. Elektrodializ (ED) Proses	16
2.4. EDİ Prosesinin Avantajları;	18
2.5. Elektrodializ Sürecinde Tümlayıcı Unsurlar	19
2.6. Membranların Kirlenmesi ve Temizleme Yolları	19
2.6.1. Fiziksel Temizleme:	21
2.6.2. Kimyasal Temizleme.....	22
2.6.3. Elektriksel temizleme	23
2.7. Elektrodializ Bipolar Membran Sistemlerde Tıkanma Mekanizması ve Kontrolü Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	23
2.8. ED Prosesinin Tasarım ve İşletimi	24
3. MATERYAL VE METOD.....	27
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Teçhizatlar	27
3.1.1. Teçhizatlar	27
3.1.2. Kimyasallar	28

3.1.3. Polimerlerin Sülfonizasyonu ve Klorometilasyonu	28
3.2. Bipolar Membran Üretimi	29
3.3. Katyon Değiştirici Membran Üretimi	33
3.4. Anyon Değiştirici Membran Üretimi	34
3.5. Elektrodializ Sistemi	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Çözücüsü Kloroform Olan BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri	39
4.1.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi	43
4.1.2. Amin Çeşidi Etkisi	44
4.1.3. Membran Kalınlığı Etkisi	45
4.2. Çözücüsü Kloroform Olan ve FeCl ₃ ile Adsorplanan BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri	46
4.2.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi	49
4.2.2. FeCl ₃ Etkisi	50
4.2.3. Membran Kalınlığı Etkisi	51
4.3. Çözücüsü DMF Olan BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri	52
4.3.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi	55
4.3.2. Amin Çeşidi Etkisi	56
4.3.3. Membran Kalınlığı Etkisi	56
4.3.4. Çözücü Cinsi Etkisi	57
4.4. Çözücüsü DMF Olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri	58
4.4.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi	61
4.4.2. Amin Çeşidi Etkisi	62
4.4.3. Membran Kalınlığı Etkisi	63
4.4.4. Üretilen PKMS Etkisi	63
4.5. Anyon Değiştirici Membranların Bazı Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri	64
4.6. Katyon Değiştirici Membranların Bazı Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri	65
4.7. Bipolar Membranlardan EDBPM Hücresinde H ₂ SO ₄ Üretimi	66
4.7.1. Çözücüsü Kloroform Olan Bipolar Membranlarda Na ₂ SO ₄ 'ten H ₂ SO ₄ Üretimi	66
4.7.2. Çözücüsü kloroform ve FeCl ₃ ile Adsorplanan Bipolar Membranlarda Na ₂ SO ₄ 'ten H ₂ SO ₄ Üretimi	68
4.7.3. Çözücüsü Dimetilformamid Olan Bipolar Membranlarında Na ₂ SO ₄ 'ten H ₂ SO ₄ Üretimi	71
4.7.4. Çözücüsü Dimetilformamid ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranlarda Na ₂ SO ₄ 'ten H ₂ SO ₄ Üretimi	74
4.8. Bipolar Membranlardan EDBPM Hücresinde NaOH Üretimi	79
4.8.1. Çözücüsü Dimetilformamid Olan Bipolar Membranlarında Na ₂ SO ₄ 'ten NaOH Üretimi	79

4.8.2. Çözücüsü Dimetilformamid ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranlarda Na ₂ SO ₄ 'ten NaOH Üretimi	80
4.9. Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri	80
4.9.1. Çözücüsü Kloroform Olan Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri	80
4.9.2. Çözücüsü Kloroform Olan ve FeCl ₃ ile Adsorplanan Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri	82
4.9.3. Çözücüsü Dimetilformamid Olan Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri	84
4.9.4. Çözücüsü Dimetilformamid Olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri	86
4.10. Anyon değiştirici membranların SEM görüntüleri	88
4.11. Katyon değiştirici membranların SEM görüntüleri	90
4.12. Bipolar Membranların FTIR-ATR Analiz Sonuçları	92
4.12.1. Çözücüsü Kloroform Olan Bipolar Membranların FTIR-ATR Verileri	92
4.12.2. Çözücüsü Kloroform Olan ve FeCl ₃ İle Adsorplanan Bipolar Membranların FTIR-ATR Verileri	93
4.12.3. Çözücüsü Dimetilformamid Olan-Çözücüsü Dimetilformamid Olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranların FTIR-ATR Verileri	94
4.13. Anyon ve katyon değiştirici membranların FTIR-ATR grafikleri	94
5. SONUÇLAR	96
ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	99
EKLER	104
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Asit/Baz Üretimi İçin Bipolar Membran Üretimi

Aytekin ÇELİK

Doktora Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2020, Sayfa xiii+103

Bipolar membranlar arafazları vasıtası ile suyu elektrik ortamında OH^- ve H^+ iyonlarına dönüştüren iyonik membranlar olarak adlandırılırlar. Bu tezin amacı asit ve baz geri kazanımında kullanılacak bipolar membranı üretmek ve bu membranları elektrodializ hücresinde kullanmaktır. Bu çalışmada toplam 5 uygulama sunulmuştur. Birinci uygulamada (**çözücüsü kloroform olan BPM**) çeşitli anyon değiştirici ve kalınlıklar denenerek döküm yapılmıştır. İkinci uygulamada (**Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan**) ise birinci uygulama şartlarına ilave olarak FeCl_3 ile muamele edilmiştir. Üçüncü uygulamada, birinci uygulamadan farklı olarak katyon ve anyon değiştirici tabakalar belli oranda karıştırılıp ara tabaka olarak dökülmüştür. Dördüncü uygulamada (**Çözücüsü dimetilformamid olan**) ise birinci uygulamadan farklı olarak çözücüsü dimetilformamid olan membranlar üretilmiştir. Son olarak beşinci uygulamada (**Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden elde edilen PKMS'li**), laboratuvar şartlarında polistrin'den poliklorometilstrin üretilip bipolar membranlar dökülmüştür. **Çözücüsü kloroform** olan bipolar membranların en düşük elektiriksel direnci 4.77 ohm ile 5 nolu membran, en yüksek membran direnci ise 290 ohm ile 2 nolu membran olmuştur. Benzer ölçümler diğer uygulama şartları için de belirlenmiştir. **Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan** en düşük bipolar membran direnci ise 9.24 ohm (17 nolu membran) en yüksek membran direnci ise 34 ohm (15 nolu membran) olarak hesaplanmıştır. Üçüncü uygulamada üretilen membranlar elektriği iletmemiştir. **Çözücüsü dimetilformamid olan** en düşük bipolar membran direnci 0.36 ohm (28 nolu membran), en yüksek membran direnci ise 4,32 ohm (36 nolu membran) olarak belirlenmiştir. **Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden elde edilen PKMS'li** bipolar membranların en düşük bipolar membran direnci 1,5 ohm (37 nolu membran), en yüksek membran direnci ise 9 ohm (45 nolu membran) olarak belirlenmiştir.

Ayrıca çözücüsü kloroform olan bipolar membranların Na_2SO_4 tuzundan H_2SO_4 üretiminde pH 3.84'den 3.81'e ancak çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarda ise pH 3,7'den 2.57'e düşürüldüğü tespit edilmiştir. Aynı şekilde çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden elde edilen PKMS'li bipolar membranlarda pH 3.95'den 2.55'e düşürülmüşken, çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan membranlarının kullanıldığı asit üretimi performansında pH 3.84' den 3.12'ye düşürülmüştür. Ayrıca tez kapsamında baz üretimi denemeleride yapılmıştır. Bu kapsamda çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlar pH'yı 10.96 dan 11.62'ye yükseltmiştir. Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrin'den elde edilen PKMS'li bipolar membranlar ise baz üretiminde pH'yı 9.15'den 10.35'e yükseltmiştir.

Anahtar kelimeler: Bipolar membran, elektrodializ, klorometilasyon, elektiriksel direnç

ABSTRACT

Manufacture of Bipolar Membrane for Recovery of Acide/Base

Aytekın CELİK

Doctorate Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

January 2020, Pages xiii+103

Bipolar membranes are called ionic membranes that convert water into OH^- and H^+ ions by using intermediate phases in the electrical system. The aim of this thesis is to produce bipolar membrane for acid and base recovery and to use these membranes in electrodialysis cell. In this study, five application have been investigated. In the first application, different anion exchanger and thicknesses were studied and in the second application, the anion exchange layer was absorbed with FeCl_3 after pouring cation exchange layer. In the third application, mixing of anion exchange layer and cation exchange layer solution were poured as intermediate layer in contrast to the first application. In the fourth application, dimethylformamide was used as solvent in contrast to the first application. In the fifth application, polychloromethylstyrene which produced from polystyrene to use for bipolar membrane in laboratuar condition. **In the bipolar membranes (BPM) with chloroform solvent**, the lowest bipolar membrane resistance was measured as 4.77 ohms (membrane 5) and the highest membrane resistance as 290 ohms (membrane 2). **In the BPMs with chloroform solvent+ FeCl_3 adsorbent**, the lowest bipolar membrane resistance was 9.24 ohm (membrane 17) and the highest membrane resistance was 34 ohm (membrane 15). Membranes of third applications didn't conduct electricity. **In the BPMs with dimethylformamide solvent**, the lowest bipolar membrane resistance was determined as 0.36 ohms (membrane 28) and the highest membrane resistance was as 4.32 ohms (membrane 36). **In the BPMs with dimethylformamide solvent+produced polychloromethylstyrene(PKMS)**, the lowest bipolar membrane resistance was determined as 1.5 ohm (37th membrane) and the highest membrane resistance was 9 ohm (45th membrane).

In addition, performance of production of H_2SO_4 from the Na_2SO_4 salt was also investigated. In the bipolar membranes with chloroform solvent, pH decreased from 3.84 to 3.81, while the pH reduced from 3.7 to 2.57 in the bipolar membranes with dimethylformamide solvent. In the same way, In the bipolar membranes with dimethylformamide solvent+produced PKMS, pH decreased from 3.95 to 2.55 and the pH decreased from 3.84 to 3.12 in the bipolar membranes with chloroform solvent+ FeCl_3 adsorbent.

In addition, base production tests were performed. In this context, **bipolar membranes with solvent dimethylformamide** increased pH from 10.96 to 11.62 and **BPM with dimethylformamide solvent+produced PKMS** increased pH from 9.15 to 10.35 in base production.

Keywords: Bipolar membrane, electrodialysis, chlorometilation, electrical resistance

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	İyon seçici membranların tarihsel gelişim süreci	10
Şekil 2.2.	Katyon değiştirici membran polimerinin iyon geçişini ifade eden şematik görüntüsü	12
Şekil 2.3.	EDBM sistemlerin gelişim kronolojisi	13
Şekil 2.4.	Elektrodiyalizin temel çalışma prensibi	17
Şekil 2.5.	Elektrodeiyonizasyonun temel çalışma prensibi	18
Şekil 2.6.	Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri	20
Şekil 2.7.	Katyon değiştirici membranda katyon miktarının membran boyunca değişimi	24
Şekil 3.1.	Bipolar flat sheet membran dökme sistemi	28
Şekil 3.2.	Çözücüsü kloroform olan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması	30
Şekil 3.3.	Çözücüsü kloroform olan ve $FeCl_3$ ile adsorplanan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması	31
Şekil 3.4.	Çözücüsü kloroform olan ve ara tabakası karışım polimeri olan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması	32
Şekil 3.5.	Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması	32
Şekil 3.6.	Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranların döküm ve oluşum şeması	33
Şekil 3.7.	Üretilen bipolar membranların elektrodiyaliz hücresinde asit eldesi denemelerinin şematik görünümü	35
Şekil 3.8.	Elektrodiyalizde çözelti dağıtıcı iki spacer	36
Şekil 3.9.	Elektrodiyaliz hücresinde kullanılan membranın şematik görünümü	36
Şekil 3.10.	Na_2SO_4 çözeltisinden H_2SO_4 eldesi için elektrodiyaliz hücresindeki membran sıralaması	37
Şekil 3.11.	Membran ve spacerların elektrodiyaliz hücresine yerleştirilmiş halinin çizilmiş hali	37
Şekil 3.12.	Bipolar membranların direnç ölçme düzeneği	38
Şekil 3.13.	Membran ve spacerların ED sistemlerine yerleştirilme şekli	38
Şekil 4.14.	a) Polisülfon anyon değiştirici membranın elektiriksel direnci, b) Polistrien anyon değiştirici membranın elektiriksel direnci	64
Şekil 4.15.	a) Polibütadien-co-strin katyon değiştirici membranın elektiriksel direnci, b) polisülfon katyon değiştirici membranın elektiriksel direnci	65
Şekil 4.16.	Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarında 0.2 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	66
Şekil 4.17.	Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarında 0.4M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	67
Şekil 4.18.	Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarında 0.6 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	68
Şekil 4.19.	Çözücüsü kloroform olan ve $FeCl_3$ ile adsorplanan bipolar membranlarında 0.2 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	69
Şekil 4.20.	Çözücüsü kloroform olan ve $FeCl_3$ ile adsorplanan bipolar membranlarında 0.4 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	70

Şekil 4.21. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranlarında 0.6M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	71
Şekil 4.22. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,2 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	72
Şekil 4.23. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,4 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	73
Şekil 4.24. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,6 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	74
Şekil 4.25. Çözücüsü dimetilformamid ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranlarda 0.2M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	75
Şekil 4.26. Çözücüsü dimetilformamid ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranlarda 0.4M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	76
Şekil 4.27. Çözücüsü dimetilformamid ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranlarda 0.6M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi	77
Şekil 4.28. 3 Nolu Membranin Sem Görüntüsü	81
Şekil 4.29. 3 Nolu Membranin EDX sonuçları	81
Şekil 4.30. 14 Nolu Membranin Sem Görüntüsü	83
Şekil 4.31. 14 Nolu Membranin EDX sonuçları	83
Şekil 4.32. 25 Nolu Membranin Sem Görüntüsü	85
Şekil 4.33. 25 Nolu Membranin EDX sonuçları	85
Şekil 4.34. 37 Nolu Membranin Sem Görüntüsü	87
Şekil 4.35. 37 Nolu Membranin EDX sonuçları	87
Şekil 4.36. Anyon değiştirici polisülfon membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri	88
Şekil 4.37. Anyon değiştirici polistrien membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri	89
Şekil 4.38. Katyon değiştirici Poly(butadiene-co-styrene) membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri	90
Şekil 4.39. Katyon değiştirici polisülfon membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri	91
Şekil 4.40. 1. Strateji 5 ve 8 nolu membranların FTIR-ATR verileri	92
Şekil 4.41. 2 ve 23 nolu membranların FTIR-ATR verileri	93
Şekil 4.42. 34 ve 39 nolu membranların FTIR-ATR verileri	94
Şekil 4.43. Aminleştirilmiş polisülfon ve polistrinin FTIR-ATR sonuçları	95
Şekil 4.44. Sülfonlanmış polisülfone ve poly(butadiene-co-styrene)'nin FT-IR-ATR sonuçları	95

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Membran temizleme için kullanılan kimyasallar	22
Tablo 4.1. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranların özellikleri	41
Tablo 4.2. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranların özellikleri	47
Tablo 4.3. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranların özellikleri	53
Tablo 4.4. Çözücüsü dimetilformamid olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li bipolar membranların özellikleri	59
Tablo.4.5. BMED sistemlerinde üretilen H_2SO_4 'un başlangıç ve son konsantrasyon.....	78
Tablo.4.6. BMED sistemlerinde üretilen NaOH 'un başlangıç ve son konsantrasyonu.....	79

EKLER LİSTESİ

	Sayfa
EK 1. Çözücüsü kloroform olan BPM'lerin SEM ve EDX Görüntüleri	104
EK 2. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl ₃ ile adsorplanan BPM'ların SEM ve EDX Görüntüleri	109
EK 3. Çözücüsü dimetilformamid olan BPM ların SEM ve EDX Görüntüleri	112
EK 4. Çözücüsü Dimetilformamid ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri	117



KISALTMALAR LİSTESİ

BM	: Birleşmiş Milletler
DMF	: Dimetilformamid
ED	: Elektrodiyaliz
EDR	: Ters elektrodiyaliz
EDI	: Elektrodeiyonizasyon
EDBPM	: Bipolar membranlı elektrodiyaliz
EDX	: Enerji dağıtıcı X-Ray
EPS	: Hücre dışı polimer
FTIR-ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma - Fourier Dönüşümü Kızılötesi
GS	: Gaz ayırma
İO	: İleri osmoz
MF	: Mikrofiltrasyon
MWCO	: Moleküler ağırlık engelleme sınırı
MBR	: Membran biyoreaktör
MD	: Membran distilasyonu
NF	: Nanofiltrasyon
OECD	: Ekonomik işbirliği ve kalkınma örgütü
PV	: Pervaporasyon
PVDF	: Polivinilidin iki florid
PVA	: Polivinil alkol
PKMS	: Poliklorometilstrin
RO	: Ters osmoz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMP	: Çözünmüş moleküler ürün
UF	: Ultrafiltrasyon
PKMS	: Poliklorometilstrin

1. GİRİŞ

Arıtım teknolojileri gün geçtikçe değişmekte ve gelişmektedir. Klasik biyolojik ve kimyasal arıtmıdan membran sistemlere kadar birçok arıtım alternatifi literatürde mevcuttur. Son zamanların membran sistemlerinin pilot ve gerçek ölçekli tesisleri kurulmaya başlanmış ve işletilmektedir. Günümüzde membran sistemleri daha ziyade arıtım ve geri kazanma üzerine odaklanmıştır. Membran sistemleri olarak, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, diyaliz ve elektrodializ gibi birçok sistemler kullanılmıştır. Membran sistemlerin kirletici ayırma prensibi, genelde fiziksel arıtım olarak bilinmektedir.

Elektrodializ sistemleri elektrik akımı altında iyonik ve bipolar membranlar vasıtasıyla iyonların istenilen yere toplanmasını ve ayrışmasını sağlayan bir membran prosesidir. Elektrodializ sistemlerde kullanılan iyonik membranlar katyon ve anyon değiştirici membranlardır. Ayrıca bu sistemlerde bipolar membranda kullanılmaktadır. Bipolar membranlar elektrik akımı altında suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayıran bir çeşit membrandır. Bipolar ve iyonik membranların kullanıldığı elektrodializ sistemlerinde çeşitli tuzlardan asit ve baz eldesi yapılmıştır. Ayrıca bu membranlar, sürücü kuvvetin sadece konsantrasyon farkı olduğu diyaliz sistemlerinde de kullanılmıştır. Kaynak sularının azalması, geri kazanılması istenilen ürünlerin artması gibi çeşitli nedenlerden dolayı elektrodializ sistemi ile iyonik ve bipolar membranların önemi artmıştır.

Elektrodializ ve elektroliz ile birlikte kullanılan bipolar membranlar, aynı zamanda geri kazanım sektörü açısından önemli bir yer teşkil etmektedir. Asit ve baz geri kazanımında bu sistemler endüstriler için vazgeçilmezdir. Bipolar membranların kullanılmadığı elektrodializ ve elektroliz sistemlerine kıyasla, asit ve baz geri kazanımının yanı sıra, sistemde H_2 ve O_2 gibi gazlarının oluşmaması da bipolar membranlı elektrodializ sistemlerinin önemli bir üstünlüğüdür. Bipolar membran üretiminde anyonik ve katyonik tabakalar, bir su ayırıştırıcı tabaka ile birlikte tek parça halinde bulunmaktadır. Bipolar membranların ülkemizde üretilmemesi nedeniyle bu tez çalışmasının önemi Üniversite-Sanayi İşbirliği açısından oldukça yüksektir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu tezin ana amacı, elektrodializ sisteminde asit ve baz geri kazanım potansiyeline sahip bipolar membranı üretmektir. Bu kapsamda, farklı polimer, çözücü ve koagülant bileşiklerinden oluşan çeşitli kompozisyonlar denenerek aşağıdaki çıktılar belirlenmiştir.

1. Uygun polimer film kalınlığı

2. En uygun polimer oranı
3. En uygun fonksiyonel grup
4. Bipolar membran tabakalarının (anyon/kasyon) oranı
5. Elde edilecek bipolar membranda; en düşük direnç ve maksimum elektirik yoğunluğu
6. Sentetik olarak hazırlanan asit-tuz karışımında asit geri kazanımı ve baz-tuz karışımından baz geri kazanımı



2. LİTERATÜR

Dünya yüzeyinin neredeyse üçte ikisi suyla kaplı olmasına rağmen, sadece % 0,3'lük bir kısmı içilebilir sudur. İnsan vücudunun %60'ı sudan oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, diğer canlıların da yaşamak için temiz suya ihtiyacı bulunmaktadır. Su temel olarak insani tüketim amaçlı kullanılabildiği gibi ayrıca tarım ve endüstride de önemli bir yere sahiptir. Birleşmiş milletler (BM), suya erişim ile ülkelerin refah düzeyini doğrudan bağdaştırmakla kalmayıp, temiz suya erişim ile küresel sağlık, gıda güvenliği, eğitim ve küresel ısınmayı da ilişkilendirmiştir (OECD raporu, 2009; OECD istatistikleri, 2017).

İçilebilir suya erişim yıllardır küresel bir problem olarak görülmektedir. BM istatistiklerine göre 1990 yılında dünya nüfusunun %76'sı sağlıklı su kaynağına sahip iken, 2015 yılında bu değer %91'e ulaşmıştır. Fakat bu haliyle bile bu yaklaşık olarak 700 milyon kişinin içilebilir su kaynaklarına ulaşamadığı anlamına gelmektedir. 2050 yılına gelindiğinde bu rakamın 240 milyonlara gerileyeceği tahmin edilmektedir. 2011 ile 2050 yılları arasında dünya nüfusunun %33 oranında artıp 7 milyardan 9,3 milyara ulaşması ve bu süreç boyunca gıda malzemelerine olan ihtiyacın da %60 oranında artması beklenmektedir. Ayrıca şehirlerde yaşayan nüfusun da 2050 yılına kadar ikiye katlanıp 3,6 milyardan 6,3 milyara ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Su kaynaklarını en çok tüketen faaliyetlerden biri toplam tüketimin yaklaşık olarak %70'ini oluşturan tarımsal sulama alanlarıdır. Elektrik üretimi ve buhar bazlı elektrik tüketimi için gerekli olan soğutma suyu ikinci sırada gelmektedir. Ülkemizde yaşanan su stresi günümüzde düşük seviyede görülse de, 2050'li yıllara gelindiğinde su kıtlığı çeken ülkelere biri olacağımız ön görülmektedir (OECD raporu, 2009; OECD istatistikleri, 2017). Küresel su ihtiyacı 2000 yılında 3500 km³ iken 2050 yılına gelindiğinde yaklaşık % 55 artış göstererek 5500 km³'ye ulaşması beklenmektedir. Bu artış başlıca endüstri, elektrik ve evsel tüketimdeki artışlara bağlanmaktadır.

Bir diğer problem ise nehir yataklarında oluşacak olan su stresidir. Bu bölgelerde 2000 yılında nüfus 1,6 milyar iken, 2050 yılına gelindiğinde bu rakamın 3,9 milyar olması beklenmektedir. Bu da yaklaşık olarak dünya nüfusunun %40'ından fazlası anlamına gelmektedir. 2050 yılına gelindiği zaman BRIICS ülkeleri (Brezilya, Rusya, Hindistan, Endonezya, Çin ve Güney Afrika), Güney Asya, Orta Doğu'nun büyük bir su krizi ile yüz yüze kalacağı tahmin edilmektedir. Bu durumun günlük hayata etkisi bilinmemekle birlikte, su yönetimi stratejilerinin ne kadar iyi yapılacağına bağlı olarak oluşacak etkinin azaltılabileceği düşünülmektedir (OECD raporu, 2009; OECD istatistikleri, 2017).

Sonuç olarak, yakın zamanda temiz su kaynaklarının nüfus artışına bağlı olarak ihtiyacı karşılayamama olasılığı, evsel ve endüstriyel alanlarda oluşan atıksuyun alternatif bir su kaynağı olarak

değerlendirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Bu nedenle, varolan temiz su kaynaklarımızın stratejik yönetimi; atıksu arıtımı, geri kazanımı ve yeniden kullanımını kapsayacak nitelikte olmalıdır. Ancak, atıksuların birçok farklı yeniden kullanım faaliyetleri ele alındığında, hâlihazırda yaygın biçimde kullanılan konvansiyonel arıtma teknolojilerinin yetersiz kalacağı aşîkârdır. Yüksek kalitede su eldesi ve geri kazanımdaki üstünlüklerinden dolayı membran prosesler su ve madde geri kazanımında en önemli teknolojilerin başında gelmektedir.

2.1. Asit ve Baz Üretimi

2.1.1. Elektrodializ Sistemleri ile Asit ve Baz Üretim Denemeleri

Elektrodializ sistemleriyle pek çok asit ve baz üretim denemeleri literatürde yapılmıştır. Bipolar membran elektrodializ (BMED), benzersiz avantajları olan önemli bir membran teknolojisidir. Bipolar membran, uygulanan elektrik alanı altındaki suyu OH^- ve H^+ iyonlarına ayırır ve dolayısıyla BMED, herhangi bir başka madde eklenmeden ilgili asit çözeltilerinden belirli asit ve alkalileri geri dönüştürmek için bir çok denemede kullanılmıştır (Chuan vd., 2017). Bu özelliğe dayanarak, çevre dostu bir teknoloji olarak BMED, organik tuzlardan organik asitler ve NaOH üretmek için geleneksel üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında avantajlı olmakla beraber ekonomik yeterliliği gösteren bir teknoloji olmuştur (Chuan vd., 2017). Bu sistemlerde sitrik asit (192.1 g/mol), Vitamin-C (askorbik asit, 176.1 g/mol) ve metansülfonik asit (96.1 g/mol) gibi nispeten düşük moleküler ağırlıklara sahip bazı yaygın organik asitler ve laktobiyonik asit, lignosülfonik asit, kolrojenik asit gibi yüksek moleküler ağırlığa sahip organik asitlerin üretilmesi de gerçekleştirilmiştir (Chuan vd., 2017).

Dursun vd. (2018) yaptıkları çalışmada üç odalı bir elektrodializ hücresinde anyon değıştirici, katyon değıştirici ve bipolar membranlar kullanılarak amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum klorür (NaCl) çözeltilisinden amonyak (NH_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) ürettiklerini rapor etmişlerdir. Buna benzer şekilde, Erkmen vd. (2013) bipolar membranlı ED sistemlerinde ürün saflığı %99 olan borik asit ve sodyum hidroksit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Öner vd. (2014) amonyum klorürden bipolar membranlı bir hücrede elektrodializ ile hidroklorik asit ve amonyak üretmişlerdir. Ayrıca, Yu vd. (2012) seyreltik atıksudan bipolar membranlar ile %40 akım verimi ile asetik asit kazanımını sağladıklarını rapor etmişlerdir. Eisaman vd. (2012) bipolar membran elektrodializini kullanarak deniz suyundan %60 oranında CO_2 ekstraksiyonu sağlamışlardır.

Anyon değıştirici membran-bipolar membran konfigürasyonu ile iki odacıklı elektrodializ (EDBM) su çözeltilerinden alfa-ketoglutarik asit (AKG) üretimi gerçekleştirilmiş, optimum koşullar altında 4,83 g/L AKG derişiminde 1 kg AKG elde etmek için % 71,8 yüksek akım verimliliğinde 3,72

kWs/kg'a eşit düşük enerji tüketimini elde etmiştir (Mateus vd., 2017). Bu sistemde tuz konsantrasyonu akım verimini etkileyen önemli bir parametredir. Amino asit ve CO₂ alımında, tuz konsantrasyonuna göre %50-%80 arasında akım verimi elde edilmiştir (Chenixiao vd., 2017).

Kuaterner amonyumhidroksit, sodyum hidroksit veya potasyum hidroksitten daha fazla alkali olan organik bir alkali bileşiğidir. Kuaterner amonyum hidroksit, zeolitlerin veya moleküllerin sentezi için bir şablon ajanı olarak faz transfer katalizörü olarak kullanılması yanında organik asit sentezi için endüstriyel uygulamalara da sahiptir. Geleneksel olarak, kuaterner amonyum hidroksitin hazırlanması esas olarak iyon değiştirme yöntemine dayanmaktadır. Elektrodializ prosesiyle kuaterner amonyum hidroksit eldesinde yaklaşık %75 akım verimlik elde edilmiştir (Jiangnan vd., 2017). Bir başka çalışmada ise, tuz çözeltisinden asit ve baz üretiminde, konvansiyonel iyon değişim metodu bipolar membranlı elektrodializ metodu ile karşılaştırılmış ve çalışma sonucunda enerji tüketiminin 10-12 mA/cm² akım yoğunluğunda 1 kWh/kg'a kadar düştüğü belirlenmiştir (Xu, 2002). Xu ve Yang (2002) yaptıkları çalışmada polipropilen oksit (PPO)'dan hazırlanan bipolar membranlar kullanarak sodyum sitrat'tan sitrik asit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu prosesin uygulanabilirliğini 20 cm² etkin alanına sahip bir elektrodializ hücresi kullanılmıştır. Bipolar ve katyon değişim membranlarında, çeşitli sodyum sülfat ve sodyum sitrat konsantrasyonlarında sistem performansı karşılaştırılmıştır. Sonuçta enerji tüketimi, akım verimi ve asit konsantrasyonundan yola çıkılarak böyle bir operasyonda sodyum sitrat için optimum konsantrasyon aralığının 0,5–1,0 M ve sodyum sülfat 0,25–1,5 M olduğu belirlenmiştir.

Zhang vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada işletim koşullarının amonyum siplitin ile BMED çifti ile amonyum sülfat solüsyonundan amonyak ve sülfürik asit üretimi için tepki yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak optimizasyon amaçlanmıştır. Çalışmada üç faktörlü bir merkez kompozit RSM tasarımı kullanılarak şartların (akım yoğunluğu, akış oranı, başlangıç asit konsantrasyonu), ortalama akım verimi ve uygun değer çalışma koşulları üzerine etkisi analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda optimum çalışma koşullarında (akım yoğunluğu 23,8 mA/cm², akış oranı 27.3 L/h, ilk asit konsantrasyonu 0.09 mol/L) ACE %76,7± 2,2 olarak hesaplanmıştır. ACE tahmin etmek için belirli aralıklarda değişkenler kullanılarak elde edilen deney sonuçlarına göre uygun bir regresyon modeli geliştirilmiştir. RSM ile çalışma koşulları optimize edilmiş ve optimum operasyon şartlarında elde edilen ACE geçerliliği kanıtlanmış modelin (%78) regresyon analizi ile iyi bir uyum sağladığı görülmüştür. BMED sistemlerinin kullanılıp asit eldesi yapıldığı bir başka çalışma ise sodyum sebatat'dan suda çözünmeyen sebatik asit geri kazanımıdır. Bu çalışmada iki bölmeli bipolar membran elektrodializ yöntemi kullanılmıştır. Çalışma sonuçları BP-C (BP, bipolar membran; C, katyon-membran) yapılandırmanın diğer düzeneklerden daha iyi olduğunu göstermiştir. Bir BP-C

konfigürasyonlu membran yığnında sodyum sebatat %94 akım verimliliği ve 2,2 kWh/kg enerji tüketimi ile tamamen sebatik asite dönüştürülebilmıştır. Bunun yanında proses maliyeti tahmini olarak \$ 0,57/ kg hesaplanmıştır (Zhang vd., 2009).

Ayrıca BMED sistemlerinde geri kazanım adına çalışmalarda yapılmıştır. Bu kapsamda İpekçi vd. (2019) yaptıkları çalışmada bipolar membran elektrodializ (BMED) yöntemi ile sulu çözeltiilerden bor ve lityum'un ayrılması işlemini araştırmışlardır. Maksimum lityum ve bor geri kazanımları PC-Cell BMED sistemiyle sırasıyla %76 ve %49 olarak elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada ise bipolar membran elektrodializ yöntemi ile evsel atık suların geri kazanımı olmuştur. Çalışmada, % 90 NO₂⁻, NO₃⁻ ve % 62 PO₄³⁻ oranında giderildiğini bildirmişlerdir (Nur vd., 2019). Ayrıca, Yu vd. (2000) yaptıkları çalışmada % 0,2 (wt%) asetik asit içeren seyreltik atık sudan asetik asidi geri kazanmak için bipolar membranlı elektroliz sistemlerini kullanarak %70 civarında asetik asit geri kazanımı yapmıştır.

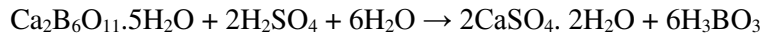
2.1.2. Diğer Yollarla Asit Üretimi

Klasik yollarla asit üretimi bir çok çalışmada gerçekleştirilmiş olup aşağıda bunlarla ilgili bazı çalışmalara yer verilmiştir. Bu kapsamda Mutlu vd. (2012) yaptıkları çalışmada pozitif regülatör clar geninin amplifikasyonu ile yabanil ve endüstriyel streptomyces clavuligerus suşlarında klavulanik asit üretimi sağladıklarını bildirmişleridir. Buna benzer bir şekilde Ayça vd. (2012) yaptıkları çalışmada atık arpadan Rhodobacter sphaeroides ile biyohidrojen ve aminolevulinik asit üretimini sağladıklarını bildirmişlerdir. Bu kapsamda yapılan diğer bir çalışma ise yarı-kesikli ve kesikli reaktörlerde peynir-altı suyundan organik asit üretimi olmuştur. Elde edilen bu organik asit %18.2 veriminde olmuştur (Türkmenoğlu vd., 2006). Ayrıca, Sercan vd. (2018) yaptıkları çalışmada üleksitin sulu ortamda yüksek basınçlı karbondioksit ile reaksiyonundan %92 verimle borik asit üretimini sağladıklarını belirtmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışma ise pancardan şeker üretimi sırasında bir yan ürün olarak elde edilen melastan A. niger kullanılarak fermentasyonla %23 verimle glukonik asit üretimi olmuştur (Gölebatmaz vd., 2017).

Diğer bazı asitler hakkında genel bilgi ve üretme metodları aşağıda sunulmuştur.

a) Borik Asit

Literatürde bor minerallerinden borik asit üretimi ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Türkiye'de borik asit, kolemanit'den üretilmektedir. Üretimi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü yapmaktadır. Üretim prosesi temelde, kolemanitin sülfirik asit ile reaksiyona sokulmasından ibarettir. Aşağıda gösterildiği gibi, reaksiyon sonucu jips ve borik asit oluşur. Üretim sırasında oluşan jips, çevre kirliliğine sebep olmaktadır (Jülide, 2013).



Üretimde öncelikle, kolemanitin boyutu <0,2 mm olacak şekilde, değirmenlerde öğütülür. Öğütülmüş kolemanit, sülfirik asitle reaksiyona sokularak çözeltiye alınır. Bu reaksiyon 80-100°C'de gerçekleşir (Erkmen, 2013). Bununla birlikte borik asit verimini arttırmak için mikro dalga, ultrasonik etki kullanımına kadar birçok yöntem araştırılmıştır. Borik asit, bor tuzları ve sülfirik asitin sulu ortamdaki reaksiyonu ile üretilmektedir. Genelde, borik asit üretiminde sodyum ve kalsiyum boratlar kullanılmaktadır (Budak, 2014).

Ayrıca, Yılmaz vd. (2011) tinkalin kalsinasyon yoluyla kil, dolomit gibi safsızlık oluşturan minerallerden ayrılarak zenginleştirilmesiyle yüksek tenörlü kalsine tinkal üretilmesinin yanında düşük B₂O₃ içerikli ve kuru atık elde ederek, atık göleti ve çevresel etki problemlerinin en az düzeye indirilmesi için bir çalışma yapmışlardır.

b) Fulvik ve Hümik Asit

Fulvik asitler tüm pH koşullarında çözünebilen bileşiklerdir. Dolayısıyla hem alkali hem de asidik ortamlarda ekstrakte edilebilirler. Yapılan pek çok araştırmada linyit, turba, leonardit gibi kaynaklar doğrudan alkali ekstraksiyona tabi tutulmuş, ardından elde edilen karışım asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüş ve fulvik asit sıvı fazda elde edilmiştir. Deneysel çalışma aşamasında hümik asitlerin asidik ortamda çözünürlüğü olmaması prensibinden yola çıkılarak numuneler alkali ekstraksiyondan önce nitrik asit (HNO₃) ile doğrudan asidik ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Böylece yalnızca fulvik asit üretimi gerçekleştirilmiştir. Hümik asitler alkali ortamlarda çözünürlüğü yüksek alkali tuzlarına dönüşmektedir. Hümik asit eldesi için gereken alkali ortam potasyum hidroksit (KOH) ile sağlanmıştır. Burada KOH, bir ana element olan potasyum kaynağı olması açısından önemlidir. Ayrıca potasyumun bitki fizyolojisi üzerinde sodyum hidroksitin aksine herhangi bir olumsuz etkisi olmaması sebebiyle de ekstraksiyonda KOH kullanılmıştır (Özdemir, 2011).

c) Laktik Asit

Laktik asit (LA), çeşitli alanlardaki önemli uygulamaları ve biyolojik olarak çözünebilir poli (laktik asit) (PLA) üretimi için monomer olarak kullanılması nedeniyle önemli bir platform kimyasaldır. Biyolojik olarak parçalanabilen PLA üretimi için gereken LA'nın kolayca saflaştırılmasına yol açacak olan nötr pH'da fermentasyon sırasında üretilen bir atık madde olan CaSO_4 'ten kurtulmak için ücretsiz LA üretimi gereklidir. Ek olarak, nötr fermentasyon sırasında üretilen kalsiyum laktattan serbest LA'yı serbest bırakmak için aşındırıcı asitler kullanmaya gerek yoktur. Bugüne kadar, maya suşlarında bilinen LA toleransı ve gen silme mekanizmalarına dayanan hem genom karıştırma yaklaşımları hem de rasyonel tasarım kullanılarak laktik asit bakterilerinin (LAB) asit toleransını geliştirmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Bununla birlikte, bilgi eksikliği ve asit tolerans mekanizmalarının karmaşıklığı, sadece birkaç hedef gen değiştirerek LA toleranslı suşlar üretilmesini zorlaştırmıştır. Günümüzde bireysel mühendislik suşlarının LA toleransını geliştirmek için etkili bir strateji olduğunu kanıtlamıştır (Singvi vd., 2018).

d) Amino Asit

Amino asitler, memeli metabolizma için çok önemli kaynaklardır ve iki kategoriye ayrılır: esansiyel olmayan amino asitler ve esansiyel amino asitler. Alanin, aspartik asit ve glisin gibi esansiyel olmayan amino asitler doğrudan in vivo olarak sentezlenebilir. Sonuç olarak, metiyonin, lisin ve triptofan gibi esansiyel amino asitler mikrobiyal fermentasyonla elde edilen protein hidrolizinden veya kimyasal sentez ile elde edilir. Örneğin, metiyonin ahidrasyon yönteminden, bir halka kapanma reaksiyonundan ve halka açma reaksiyonundan elde edilir. Üretim, kapasitenin geleneksel fermentasyon yöntemlerinden çok daha yüksek olduğu kimyasal tesislerde meydana gelir (Chenxiao vd., 2017).

e) Alfa-ketoglutarik Asit

Alfa-ketoglutarik asit (AKG), yapısında hem karboksil gruplarının hem de keton gruplarının bulunduğu bir keto asit veya oksoasit olarak sınıflandırılan düşük moleküllü bir organik bileşiktir. Alfa pozisyonunda bir karbonil grubuna sahip olan keto asitlerin, amino asit metabolizmasında ve trikarboksilik asit (TCA) döngüsünde keyinterimatlar olduğu belirtilmiştir. Ek olarak, bu bileşimin çok çeşitli uygulamaları; Gıda endüstrisinde, kimya endüstrisinde, tarımda ve özellikle de tıp ve eczacılıkta (diyet takviyesi, infüzyon çözeltilerinin bileşeni, yanık hastalarında azot dengesini artıran bir ajan vb.), sektörlerde kullanılmıştır. Bilindiği gibi, alfa-ketoglutarik asidin çoğunluğu dietil süksinat ve dietil oksalattan kimyasal sentez yoluyla üretilir. Bununla birlikte, bu sentez işlemi çok adımlıdır, düşük

verimlidir ve toksik atığı canlandırabilen siyanitler, toluen ve sodyum metal gibi tehlikeli substratlara ihtiyaç duyar. Bu nedenle, mikroorganizmalar kullanarak karbon kaynaklarının (gliserol, etanol, n-parafinler) organik bileşiklere dönüştürülmesi için biyoteknolojik-mantıksal yöntemlere olan ilginin artması, kıymetli hammaddelerin elde edilmesinin analitik ve çevre dostu bir yol olmuştur (Mateus vd., 2017).

f) Laktobionik Asit

Laktobiyonik asit (LBA), gıda, ilaç ve kimya endüstrilerinde sayısız potansiyel uygulama ile laktozun katma değeri yüksek bir oksidasyon üretimidir. Örnek olarak, solüsyonların içeriği, organ nakli öncesi organları stabilize etmek için kullanılmış ve ayrıca güçlü antioksidan, yara iyileşmesi, nemlendirici anti-aging ve keratinize edici özellikleri içeren cilt bakım ürünlerinde yeni bir bileşen olarak kullanılmıştır (Chuan vd., 2017).

2.2. İyonik Membranlar

İyon seçici membranların ve sürücü kuvvet olarak elektriksel potansiyel farkın kullanıldığı sistemlere elektromembran proses denilmektedir. Elektromembran prosesin temel prensibi iyon seçici membranların seçiciliği üzerinedir. Polimer matriksler ile fikslenmiş elektriksel yüklü grupları içeren bu membranlar elektriksel alan etkisi altında zıt yüklü iyonların geçişine izin vermektedir. Bu sistemlerde geçiş iyonlarına bağlı olarak katyon ve anyon seçici membranlar bulunmaktadır. Elektromembran prosesler;

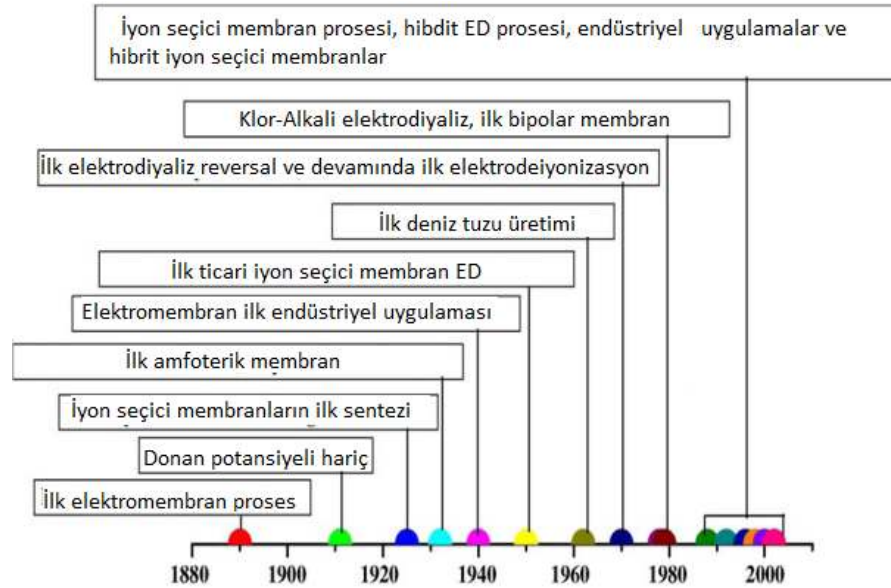
- Elektro-elektrodiyaliz
- Membran elektroliz
- Elektrodiyaliz

Şeklinde 3 farklı yapıya ayrılabilir. İyon seçici membranların kullanıldığı donan diyaliz ve difüzyon gibi sistemlerde sürücü kuvvet konsantrasyon farkıdır. Elektromembran proseslerde ise sürücü kuvvet elektriksel potansiyel farktır. Elektromembran prosesler birçok alanda uygulanarak çevrenin korunumu ile doğrudan alakalı olarak faydalar sağlamaktadır. Önemli uygulama alanları;

- Atık gazlardan ve atıklardan zararlı kimyasalların giderimi,
- Değerli bileşenlerin atıklardan geri kazanımı ve yeniden kullanımı,
- Daha düşük enerji gereksinimi ile çevre kirliliğini azaltan yeni üretim teknolojilerinin gelişimi olarak sıralanabilir (Koter ve Warszawski, 2000).

2.2.1. Anyon ve Katyon Değiştirici Membranlar

İyon seçici membranların tarihsel gelişim süreci Şekil 2.1’de gösterilmiştir. İlk olarak 1890 yılında Ostwald’ın yaptığı çalışma görülmektedir. Ostwald membranların seçici geçirgenliğini veya katyonları ya da anyonları geçirmediğini keşfetmiştir. 1911 yılında konsantrasyon eşitliğine bağlı olarak bir matematiksel denklem geliştirilerek “Donan Potansiyeli” ortaya konmuştur. İyon seçici membranlarla ilgili esas uygulamalar 1925 yılında Michaelis ve Fujita’nın homojen membranlarda yaptığı çalışmalarla başlamıştır. 1930 yılında Söller farklı yüklerle yüklenmiş membranları, hem pozitif hem negatif yüklerin iyon transferini ortaya koymuştur. Sentetik iyon seçici membranların gelişimi ile 1940 yıllarında endüstriyel uygulamalara geçilmiş ve elektrodializ prosesi ile katyon ve anyon seçiciliği gerçekleştirilmiştir. 1950’ li yıllarda elektrodializ prosesi ve iyon seçici membranların ticari gelişimi ile demineralizasyon işlemleri yayılmaya başlamıştır. Tek değerlikli iyonların seçiciliğini sağlayan membranların geliştirilmesi ile 1960’larda deniz suyundan tuz üretimi yapılmıştır. 1970’ ler de ise katyon seçici membranlar klor-alkali üretim endüstrisinde yer almış ve 1976’ da bipolar membranlar anyon ve katyon seçici membranlar ile eş zamanlı kullanılmaya başlamıştır. 1990’ lardan itibaren de hibrit ED ve hibrit iyon seçici sistemler üretilerek hızla kullanımı artmıştır (Xu, 2005).



Şekil 2.1 İyon seçici membranların tarihsel gelişim süreci (Xu, 2005).

İyon değiştirici membranların üretimi üzerine yapılan çalışmalar 1958 yılında ilk kez PVA ile olmuştur (Congjie, 2002). İlk zamanlar membran üzerine yapılan çalışmalar ve araştırmalar genellikle

hep heterojen iyonik membranlar üzerine olmuştur. 1970’de ise ilk defa homojen iyonik membranlar üzerine çalışmalar yapılmıştır (Cai, 2001). 1990’da ise Çin geniş ölçekte katyon değiştirici ve anyon değiştirici membranları üretmeye başlamıştır. Çinde üretilen bu membranlar elektrokimyasal ve mekanik açıdan çok kaliteli olmuştur. Genellikle heterojen ve homojen olmak üzere iki farklı iyon seçici membran tipi vardır.

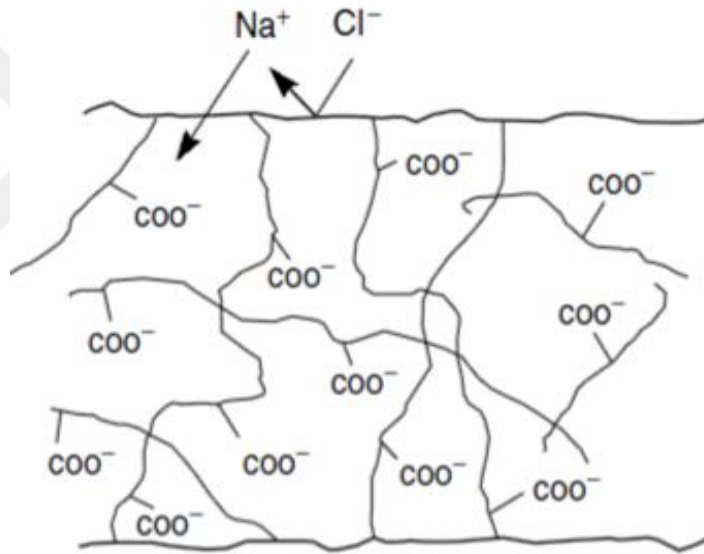
Heterojen membranlar, su ile yüksek oranda şişen özellikle düşük mekanik güç ve yüksek elektriksel direnç sağlayan iyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Homojen membranlar ise politetrafloroetilen, polistiren, poli(sülfol) florür-vinileter ve divinilbenzen gibi çapraz kopolimerleri içeren iyonik gruplardan meydana gelmektedir.

Ayrıca katyon seçici membranlar için iyon seçici gruplar sülfonik asit veya karboksilik asit grupları iken, anyon seçici membranlar için 4 değerlikli amonyum tuzları kullanılmıştır (Scott, 1996). Katyon seçici membranlar SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , PO_3H^- , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi negatif yüklü grupları içerirler ve katyonların geçişine izin verirken anyonları reddederler. Anyon seçici membranlar ise NH_3^+ , NR_3^+ , NR_2H^+ , NRH_2^+ , PR_3^+ gibi pozitif yüklü grupları içerirler ve anyonların geçişine izin verirken katyonların geçişini engellerler (Xu, 2005). İyon seçici membranların elektrodializ prosesinde bazı önemli etkileri vardır. İyon seçici membranlar sayesinde elektrodializ hücresinde katyon ve anyon transferinde kontrolü ve pH değerinin belirli oranlarda tutulmasını sağlamaktır. Örneğin anyon seçici membran ile anotta oksijen üretimi sırasında ortaya çıkan H^+ iyonlarının katot bölgesine geçişini engeller ve böylece hücreler arasında pH farkı elde edilir (Karabacakoglu, 2001).

Aynı zamanda iyon değiştirici membranlar yarı geçirgen iyonik grupların polimere bağlandığı membranlardır. Bu membranlar genelde elektrodializ ve dializ sistemlerinde ayırıcı, saflaştırıcı ve asit baz üretimi için kullanılmaktadır (Hao vd., 2000; Jaroszek vd., 2015; Dabroski vd., 2004; Soldatov vd., 2011). Ayrıca bu iyonik membranlar su/atıksu arıtmında meyve ve içecek, farmasotik, yarı iletken maddelerin üretimi ve enerji üretimi sektörlerinde elektrodializ (ED), ters elektrodializ (EDR), elektrodeiyonizasyon (EDI), bipolar elektrodializ (BMED) sektöründe yüksek kaliteli saf su elde edilmesinde (Marini vd., 2012; Varcoe vd., 2005; Ursua vd., 2012), inorganik asit/baz üretiminde, difüzyon dializ olarak geri kazanılmasında (Varcoe vd., 2005), donan dializ olarak su arıtımının zararlı kirleticilerini gidermede (Zeng vd., 2010), iyon değiştirici biyoreaktörlerde ve yüzeysel suların ıslahında (Leng vd., 2012; Antolini vd., 2010; Arges vd., 2010), asit bloğu içindeki sülfat iyonlarını azaltma amaçlı (Gonzales vd., 2017) ve yakıt hücrelerinde kullanılmıştır (Yang vd., 2018).

Bir diğer ifadeyle iyon değiştirici membranlar olarak bilinen yük membranları anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlardır. Anyon değiştirici membranlar için kullanılan en etkin fonksiyonel grup amin gruplarıdır. Bu membranlar elektiriksel ortamda eksi yüklü iyonları geçiren tiplerdendir.

Anyon değiştirici membranların iyon geçirme prensibi, elektrik ortamında negatif iyonlar hareket ederken membrandaki pozitif yüklerle yerdeğiştirip direnci yendikten sonra karşı tarafa geçme şeklinde (Koter vd., 2000; Varcoe vd., 2014; Xu, 2015). Bu iyonların membrandaki pozitif iyonlarla yerdeğiştirip karşı tarafa geçmesi için membrandaki elektiriksel direnci yenmesi gerekir. Ayrıca anyon değiştirici üretiminde kullanılan polimer olarak polistrien (Mo vd., 2018), poly(phenylene oxide (Pan vd., 2017; Zhu vd., 2018; Yang vd., 2017) olmuştur. Buna paralel olarak poly (arylene ether sulfone)s (Lee vd., 2017; Guo vd., 2016), polyvinylidene fluoride (PVDF), bromlaştırılmış poly (2, 6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (BPPO), poly vinyl alcohol (PVA) ve poly vinyl chloride (PVC) (İrfan vd., 2017; He vd., 2015; Cheng vd., 2015) kullanılmıştır.



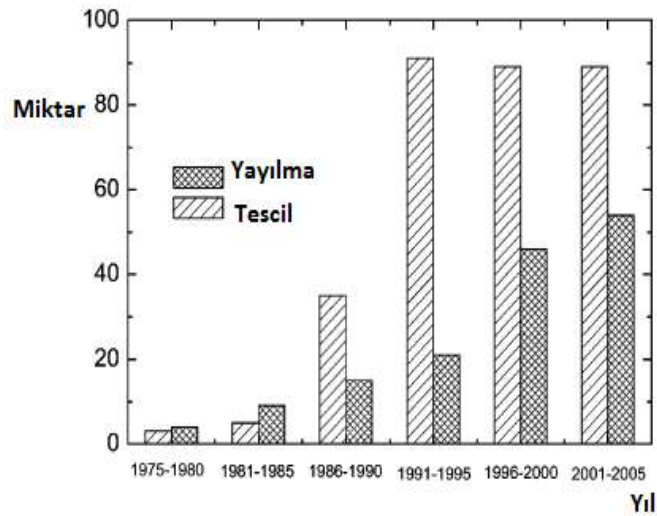
şekil 2.2. Katyon değiştirici membran polimerinin iyon geçişini ifade eden şematik görüntüsü (Yazıcı, 2012)

Katyon değiştirici membranlar için kullanılan en etkin fonksiyonel grup olarak sülfon grupları bilinmektedir. Bu membranlar elektiriksel ortamda pozitif yüklü iyonları geçiren tiplerdendir (Hosseini vd., 2018). Pozitif yüklü iyonun negatif yüklü katyon değiştirici membranlardan geçme prensibi, elektrik ortamında elektrotun eksi kutbuna doğru pozitif iyonlar hareket ederken membrandaki negatif yüklerle yer değiştirip karşı tarafa geçmesi şeklinde şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu iyonların membrandaki negatif iyonlarla yer değiştirip karşı tarafa geçmesi için membrandaki elektiriksel direnci yenmesi gerekir. Ayrıca katyon değiştirici üretiminde kullanılan polimer olarak poly(propylene), poly (vinylidene fluoride), poly (ethylene terephthalate), poly(sulfone) and poly(ethersulfone) kullanılmıştır

(Denge vd., 2009; Yamagishi vd., 1995; Kouwonov vd., 2008; Susanto vd., 2008; Choi vd., 2008. Liu vd., 2008; Liu vd., 2009; Makisamy vd., 2010; Ji, 2010).

2.2.2. Bipolar Membranlar

EDBM sistemlerinin gelişim kronolojisi Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Bipolar membranlar ilk olarak 1950’ li yıllarda ortaya konulmuş, iyon seçici membranların bir çeşididir (Koter ve Warszawski 2000). Bipolar membranın temel çalışma prensibi su moleküllerinin elektriksel alan altında ayrıştırılmasıdır (Shee vd., 2007). Bipolar membran elektrodializ sistemine benzer şekilde iki elektrot arasındaki bir anyon ve bir katyon seçici membran arasına paralel olarak ayarlanır (Noble vd., 1995). Elektriksel alan etkisiyle yeterli elektrolit çözeltisi sayesinde membran suyu hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayrıştırır (Amokrane vd., 1997). Bipolar membranlar ile ikincil bir tuz kirliliği olmaksızın tuzdan asit ve baz üretimi mümkündür. Bu yüzden ekonomik ve çevresel yarar sağlayan bir teknolojidir. Sağlamış olduğu yararlar sebebiyle elektrodializ bipolar membran sistemler (EDBM) kimya, gıda, biyokimya endüstrisi ve çevre koruma alanlarında kullanılmaktadır. Bipolar membran teknolojisinin endüstriyel ekolojiye ne gibi katkılarının olduğunu tam olarak bilinmemesi, membran maliyetlerinin yüksek olması, bu konu üzerine literatürde yeterli çalışma bulunmaması ve işletme deneyiminin az olması gelişimi kısıtlayıcı etmenlerdir (Huang vd., 2006).



Şekil 2.3. EDBM sistemlerin gelişim kronolojisi (Huang vd., 2006)

Diğer bir deyişle bipolar membran, en az bir katyon ve anyon seçici membran tabakasından oluşan bir membran kompozisyonudur (Xu, 2005). Özellikle elektrodializ proseslerde bipolar membranlar konsantre tuz çözeltisinden asit ve baz üretimini gerçekleştirmektedirler. Bipolar membranlar ile su ayırıştırıcı elektrodializ sistemlerde konvansiyonel elektrodializ prosesleri gibi 2 elektrot arasına yüzlerce hücre biriminin yığılması nedeniyle çok verimli bir enerji ile ilgili tuz konsantrasyonundan asit - baz oluşur (Xu, 2005). Ancak bipolar membran yapısının çok yüksek akım yoğunluklarında kararsızlık gibi bazı sorunları halen mevcuttur (Strathmann vd., 2000). Bu açıdan bakıldığında uygulanan sistemdeki kritik nokta bipolar membranlardır.

Birçok çalışma, BMED sistemlerin ekonomik uygulanabilir olduğunu ve sitrik asit (Pinacci vd., 2002; Tongwen vd., 2002), laktik asit (Bouchux vd., 2006; Wang vd., 2015; Wang vd., 2012), asetik asit (Trivedi vd., 1997), glukonik asit (Wang vd., 2011; Wang vd., 2010), tartarik asit (Zhang vd., 2009; Zhang vd., 2012) ve salisilik asit (Alvarez vd., 1997) gibi asitlerin üretiminde rahatça kullanılabildiğini göstermiştir.

BMED klasik çöktürme yöntemi ile karşılaştırıldığında organik asit üretiminde yüksek geri kazanım, basit işlem, bilinen katı kirlilik olmadan, çevre koruma vb. gibi bazı doğal avantajlara sahiptir. Halen, laboratuvar ölçeğinde sadece sınırlı sayıda çalışma (Glassner vd., 1995), sodyum süksinattan süksinik asidin hazırlanması için BMED'in kullanılmasının fizibilitesine odaklanmıştır. Bununla birlikte, organik asitin BMED kullanılarak üretilmesi, yalnızca akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu gibi işlem parametreleriyle değil, aynı zamanda büyük ölçekte hücre konfigürasyonu ile ilgili işlem parametreleriyle de ilgilidir (Jaimeferrer vd., 2008; Jaimeferrer vd., 2009). Bu nedenle, hangi konfigürasyonun daha iyi bir performansa sahip olduğunu bulmak gerekir. Bu prosese alternatif olarak bir de bipolar membran elektrodializ sistemleri vardır (BPM-ED). Ve bu bipolar elektrodializ sistemler organik asit üretiminde küçük ölçekte zaten kullanılmaktadır. (Bailly, 2002; Pourcelly ve Gavach 2000; Strathmann, 2004)

2.2.3. Bipolar Membranların Kullanıldığı Bazı Çalışmalar

Koter ve Warszawski (2000) yaptıkları bir derlemede elektrodializ ve membran elektroliz gibi harici bir elektrik alanının, bir itici güç olarak uygulandığı ayırma membran teknikleri kısaca anlatılmış ve çevre koruma uygulaması sunulmuştur. Atıklardan ve atık gazlardan değerli kimyasalların kurtarılmasına dikkat çekilmiştir. Ara ve yan ürünlerin çevre kirliliğini ortadan kaldıran yeni üretim metodu örnekleri içerisinde bipolar membranların kullanımının mümkünlüğü, bipolar membranların yeşil güç kaynaklarında uygulanabilirliği vurgulanmıştır. Bunun yanında, Alcalaz vd. (2001) yaptıkları çalışmada bipolar membranların elektriksel özellikleri üzerinde tuz çözeltisinin konsantrasyonunun

etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar esnasında bipolar membranlar konusunda daha önceki analizleri ve yaklaşımları kıyaslayıp geçerliliklerini kıyaslamışlardır. Öncelikle düşük akım yoğunluğunda bipolar membranların I-V eğrilerini hazırlayıp, özellikle ölçüm kararlılığı ve veri tekrarlanabilirliklerini incelemişlerdir. Ayrıca sıcaklığın etkisi, tuz çözeltisi konsantrasyonu ve akış hızını da tartışmışlardır. Bu karşılaştırmaların ve deneylerin sonuçları tuz iyonlarının konsantrasyonunun bipolar membranların elektriksel özellikleri ve hatta suyu iyonlarına ayırma özellikleri üzerinde çok önemli bir rolü olduğunu ortaya koymuştur. BM'ların kullanıldığı başka bir çalışma ise asit baz ürünleri içerisindeki tuz kirliliğinin etkisini incelemek olmuştur. Deneylerde bipolar membranın anyon değişim ve katyon değişim tabakalarından birinin veya her iki tabakasının kalınlığı artırılmıştır. Artan tabaka kalınlığı ile akım-voltaj eğrileri azalır sınırlayıcı akım yoğunluğu gösteren pilot ölçekli bir modülde tekrar kaydedilmiş ve böylece bu düzenlemelerin membran seçiciliğini daha yüksek yaptığı görülmüştür. Ayrıca bu eğriler bazı membranların düzenlemeleri için su transferi sınırlamalarını da gösterdiği belirtilmiştir. Yüksek akım yoğunluğundaki bazı modüller ile elektrodializ deneyleri genel tuz iyon akışındaki azalmayı onaylamıştır (Wilhelm vd., 2002). Bu kapsamda yapılan bir başka çalışma ise bipolar membran ara yüzeyinde suyun ayrışması üzerine katalitik etki gösteren maddeler üzerindeki etkisi olmuştur. Araştırmaların sonucunda polietilen glikolün ve düşük konsantrasyon aralıklarında polyvinil alkol (PVA)'nın suyun ayrışması üzerine çok iyi bir etkiye sahipken, yüksek konsantrasyon aralıklarında geciktirici etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir (Fu vd., 2003; Fu vd., 2005). Bir başka çalışma kapsamında ise Turek vd. (2006) yaptıkları çalışmada içeriğinde 63,5-76,5 mg/L bor bulunan, atık sudan borun electrodiyalitik ayrışmasını laboratuarda incelemişlerdir. Membran'dan membrana mesafesi 19 mm olan AMX ve CMX Neosepta membranları ile akuple edilmiş bir tane ED ünitesi kullanılmıştır. Suyun süzülmesi esnasında oluşan sıvı iki aşamada işlenmiştir. Birinci aşamada, az bir miktar ön asitlendirilmiş çöp sızıntı suyu toplam tuzluluğun %80'ini almak için parçalı olarak desalinite edilmiştir. İkinci aşamada, alkali şartlar altında (pH=9-10), bor'un %97 oranına varan miktarı ayrılmıştır. Sonuçta bor'un akış verimi %25'e ve borun membrandan membrana akışı 150 µg/cm².saat'a ulaştırılmıştır. Çöp sızıntı suyu ıslah işleminin tahmini maliyeti önerilen iki aşamalı elektrodializ ile \$1,27/m³'e denk geldiğini belirtmişlerdir.

Ayrıca, Huang ve Xu (2006) yaptıkları çalışmada öncekilerden farklı bir BMED metodu üzerinde prepazini (Pz) yenilemek için çalışmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda elektrodializin yüksek akım verimliliği ve prepazın verimliliğine sahip olduğu ve daha az voltaj düşüşü ve enerji tüketimi gerektirdiği ortaya çıkmıştır. Prosesin maliyetinin BM için 0,96\$/ kg Pz ve normal elektrodializ için 1,14 \$/ kg Pz olduğu belirtilmiştir. Özellikle BMED daha fazla çevresel faydalarının olması ve ekonomik olarak ikincil tuz kirliliği kontrolü üzerindeki etkisinin güçlü olması bipolar

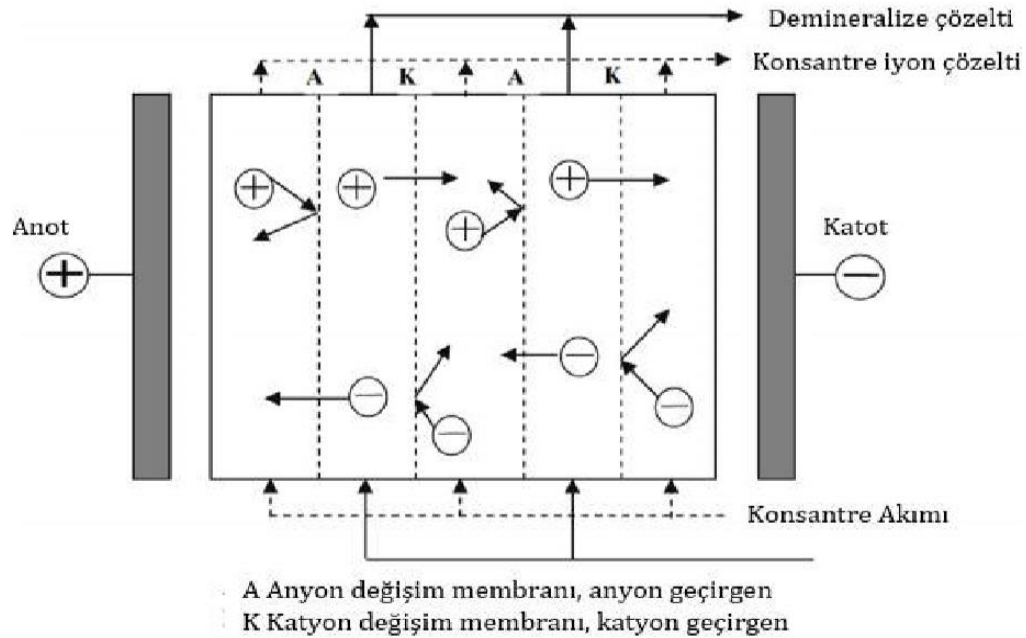
membranı maliyet azaltıcı olarak daha cazip kılacağı belirtilmiştir. BM'lerin kullanılarak araştırma yapıldığı diğer bir alan ise bipolar membranların seçiciliğini ve akım verimliliğini artırmak için tuz kaçakları azaltılmış yeni bir membran olmuştur. Bir bipolar membran boyunca tuz iyonlarının akışı söz konusu membranın ilgili tabakası boyunca eş iyon transferi ile belirlendiği, bipolar membran asimetrisi membran boyunca eş iyon taşınımını azalmada kullanılabileceği, bu tabaka kalınlığındaki değişimin ve eş iyon akışı ile ilgili değişim tabakasının yük yoğunluğunu belirlediği sonucuna varmışlardır. Ticari bir bipolar membran tipi olan BM-1 in katyon tarafına ince bir katyon değişim tabaka eklenerek yapılan modifikasyonu sonucunda % 47 daha düşük tuz kaçağı olduğu ve kalın tabakaların su difüzyon sınırlamalarına neden olabildiğini gözlemlemişlerdir. Su difüzyonu sınırlamalarını önlemek için membran içine su akışını artırmak amacıyla ince bir anyon değişim tabakası ilave edilerek tailor model bir bipolar membran hazırlamışlar ve bu çalışmanın sonucunda kalın bir katyon değişim tabaka ile membranın katyon tarafında %62'lik tuz kaçağı azalmasını gösteren bir BM hazırlanabileceğini belirlemişlerdir (Balster vd., 2007)

Diğer çalışmalardan farklı olarak yapılan bu çalışmada 2-Proton değişim (Nafyon-117), katyon değişim (Ultrex CMI7000), bir anyon değişim (Fumasep ADÖ) ve bipolar (FumasepFBM) membranlar iyon değişim membran ilkesine uygunluğu değerlendirmek için biyolojik yakıt hücrelerinin anot ve katot bölmeleri arasında ayırıcı olarak ele alınmıştır. Sonuçta bu membranların uygulanabilirliğinin genellikle elektrolit solüsyonlarının düşük iyonik kuvveti ve nötr pH ile ciddi etkilendiğini ve böylece mono polar membranların ohmik direncinin nötr pH ve azalan elektrolit konsantrasyonunda büyük ölçüde arttığı, çalışılan membranların hiçbirinin anodun asitleştirilebilmesini ve katodun alkalileşmesini (yakıt hücresi içerisinde oluşan) önleyemediği ve bipolar membranların anot ve katot bölmeleri arasında pH bölünmesi mümkün olmadan yüksek polarizasyon gösterdiklerinden dolayı biyo yakıt hücre uygulaması için uygun olduğu belirlenmiştir (Harnisch vd., 2008).

2.3. Elektrodializ (ED) Proses

Elektrodializ dünya çapında çok sayıda sistemde yer alan kanıtlanmış bir teknolojidir. Avrupa'da ise toplam tesis kapasitesi ile ters osmoz ve damıtma proseslerini tuzsuzlaştırma işlemlerinde geride bırakmaktadır. Genel anlamda ED, elektriksel alan etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı elektrokimyasal ayırma süreci olarak, diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir prosestir. Bu iki sürecin birlikte kullanımı ilk kez 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından şeker çözeltisinin demineralizasyonunda gerçekleştirilmiştir (Yazıcı, 2012)

Elektrodiyaliz’de sulu çözeltilerdeki iyonik bileşenler, iyon değiştirici membranları yardımıyla elektrik alanının sürücü kuvvet olarak kullanılmasıyla uzaklaştırılmaktadır. Membran, seçici ve yarı geçirgendir ve sadece anyonların veya katyonların geçişine izin vermektedir. Ayırma işlemi, molekül boyutundan ziyade elektrik yükü yardımıyla gerçekleşmektedir. Tuzsuzlaştırma prosesinde katyonlar ve anyonlar sırasıyla katot ve anot tarafından çekilir, iyon değiştirici membranlar ile tutulur ve daha sonra ortamdan çıkarılır (Şekil 2.4). Sonuç olarak, daha az iyonik madde taşır hale getirilmiş olmaktadır (Chen vd., 2011).



Şekil 2.4. Elektrodiyalizin temel çalışma prensibi (Chen vd., 2011)

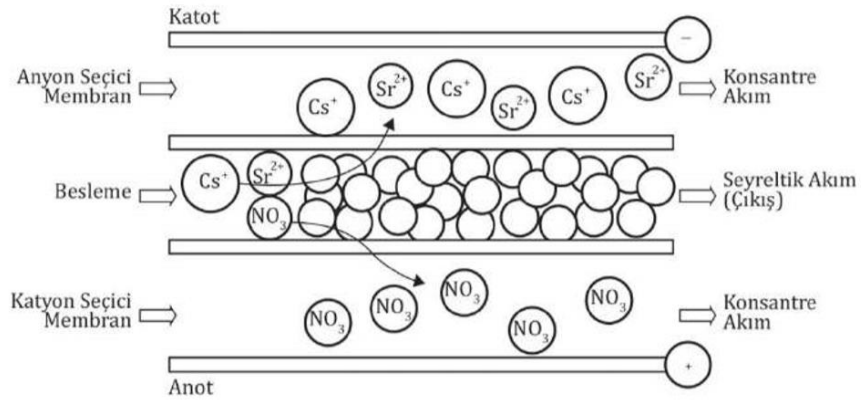
Tipik bir elektrodiyaliz tesisi, %90’ın üzerinde bir su geri kazanımına müsaade etmektedir. Bir ED sistemi, geniş bir sıcaklık aralığının (43°C'ye kadar) yanı sıra geniş bir pH aralığında (pH 1,0-13,0) işletilebilmektedir (Chen ve diğ. 2011). ED’in işletim ve bakım maliyeti, ters osmoza göre biraz daha yüksektir. Bu prosesin mahsuru, membran yüzeylerinin kolaylıkla tıkanabilmesidir. Bu yüzden modifiye bir ED prosesi olarak ters elektrodiyaliz (EDR) geliştirilmiştir. Aralıklı olarak elektriksel yük tersine çevrilerek membranların yüzeyleri temizlenebilmektedir. Standart bir EDR, her elektriksel yükte 15 dakika çalışmaktadır. ED prosesinde üretilen suyun kalitesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır (Chen vd., 2011):

- Su sıcaklığı
- Geçen elektrik akımı miktarı
- İyonların tipi ve miktarı
- Membranların seçici geçirgenliği (su kalitesine bağlı kirlenme ve tıkanma potansiyeli)
- Su akış hızı
- Kademelerin sayısı ve tertip tarzı

2.4. EDI Prosesinin Avantajları;

Bu proses özellikle ultra saf su üretimi için iyi bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (Chen vd., 2011).

EDI'nın işletme mekanizması Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Bu proses ön arıtma uygulanmış sudan iyonları uzaklaştırmak için iyon seçici membran ve iki elektrot (anot [+] ve katot [-]) arasına yerleştirilmiş iyon değiştirici reçinelerin kombinasyonu ile doğru akım potansiyeli ile birlikte kullanılmaktadır. Bölmelere, hücre çiftleri adı verilmektedir ve bir modüldeki temel öğeyi oluşturmaktadır. İyon seçici membranlar, iyon değiştirici reçineleri ile aynı prensip ve materyalleri kullanarak işletilmektedir. Anyon seçici membranlar, sadece anyonlara, katyon değiştirici membranlar ise sadece katyonlara geçirgendir (Chen vd., 2011).



Şekil 2.5. Elektrodeiyonizasyonun temel çalışma prensibi (Zahakifar vd., 2017)

2.5. Elektrodializ Sürecinde Tümlayıcı Unsurlar

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

Doğru Akım Kaynağı:

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

Elektrotlar:

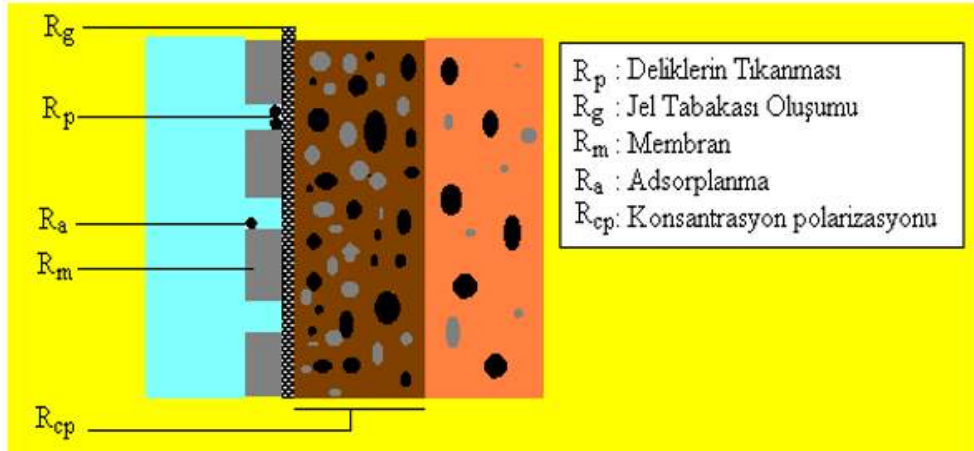
Katot ve anot üzerindeki yükseltgenme/indirgenme tepkimeleri, iyonik iletkenlikten elektronik iletkenliğe dönüşümü gerçekleştirir ve böylece iyon göçü için orijinal yürütücü gücü sağlar. Genellikle ED'de uygulanan elektrot inert ve madeni levha kaplı olmalıdır. Doğal olarak, çözücü ve elektrotun yüzeyinde gaz kabarcıkları oluşmaktadır (Örnek olarak suyun elektrolizinde H_2 ve O_2 , alkolün elektrolizinde H_2 , CO_2 , C_2H_6). Bir uyarı olarak metalik redoks tepkimelerinde, katot yüzeyi üzerinde metal tortuları meydana gelmektedir.

Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan sürece özeldir. Bununla beraber kullanılacak elektrotun seçimi yapılırken aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi önemlidir:

1. Yüksek fiziksel dayanıklılık, kimyasal kararlılık ve elektriksel iletkenlik 2. Uygun bir fiziksel biçime getirmek için işlem kolaylığı, 3. Uygun elektro katalitik özellikler, 4. Uzun kullanım ömrü, 5. Kirlilik oluşturmaması, 6. Düşük maliyet, 7. Güvenlik, 8. Kolayca elde edilebilir ve onarılabilir olması (Erkmen, 2013)

2.6. Membranların Kirlenmesi ve Temizleme Yolları

Membran kirlenme su geçirgenliğini azaltan, gözenekler, membran içinde veya membran yüzeyi üzerine çözünen veya partiküller tortudan meydana gelir. Birçok farklı mekanizma ile kirlenme gerçekleşmektedir. Bunlar membran yüzeyinde kek oluşumu, biyofilm oluşumu, jel oluşumu, gözenek tıkanması, adsorbsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu şeklinde gerçekleşir. Çoğu durumda kirlenme direncinde bunlarda biri, birkaçı veya hepsi önemli olabilir. Kirlenme mekanizması aşağıdaki Şekil 2.6'da verilmiştir. Dört tane temel kirlenme mekanizmaları vardır. Bunlar gözenek tıkanması, iç gözenek tıkanması, kısmi gözenek tıkanması ve kek oluşumu şeklindedir.



Şekil 2.6. Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri (Hasar, 2013 ders notları)

Kolloidal partiküller bir kirlenme tabakası meydana getirebilir ve makromoleküller membranlarda jel ya da kek bir tabaka oluşturabilir. pH veya konsantrasyon değişikliklerinden dolayı membran üzerinde tuz ve hidroksitler oluşabilmektedir. Partiküller membran gözenek boyutundan daha büyük olduğunda komple gözenek tıkanması veya blokajı oluşur ve membranların gözenekleri tamamen bloke olur. Bu durum geçirgenliği ve süzüntü için uygun aktif membran yüzey alanını azaltır. İçsel gözenek blokajı membran filtrasyon akışını kısıtlar. Partiküller membran gözenek boyutundan daha küçük olduğunda membran gözenekleri içine birikir ve absorbe edilir. Gözenek boyutu azalmasından dolayı içsel gözenek blokajı membran direncini artırır. Kısmi gözenek blokajı olduğu zaman partiküller membran yüzeyinde kısmen gözenek bloku veya gözenek köprü meydana getirir. Bu membran alanının azaltılmasına neden olur. Tüm kirlenme şekilleri membran yüzeylerini kaplayarak akı azalışını sağlayabilirler. Ancak kek ve jel ve biyofilm yapısına bağlı olarak bazen oluşan bu tabakalar ilave bir membran vazifesi de görebilirler. Membran yüzeyindeki adsorpsiyon ve gözeneklerdeki birikme kesin bir şekilde akıyı azaltır. Membran yüzeyi ve gözeneklerindeki oluşumlar aşağıda kısaca bahsedilecektir (Aslan, 2016)

Kek oluşumu; TMP'dan kaynaklanan membrana karşı sürüklenme kuvveti ile oluşan membran yüzeyindeki kirlenme tabakasıdır. Biyofilm; net ağını oluşturan polimerleri salgılayan organizmalar tarafından membran yüzeyinde biyopolimerlerin oluşturduğu bir ağıdır.

Jel oluşumu; membran yüzeyinde polimerik bir ağı oluşumunu ifade eder. Jeller polimerler tarafından oluşur ve bu yüzden mikroorganizmalar tarafından aktif değildir. Membran yüzeyinde jel oluşumu hem TMP hemde konsantrasyon polarizasyonu sonucu gerçekleşir.

Gözenek tıkanması; membran gözeneklerinde süzüntü sırasından maddelerin gözeneklere girip sıkışması sonucu oluşur. Adsorbsiyon; hem membranın gözeneklerinde hemde yüzeyinde gerçekleşir. Membran yüzeyi ve membrana yakın madde arasındaki çekici kuvvetler ile kontrol edilebilir. Konsantrasyon Polarizasyonu; membran yüzeyine yakın moleküllerin tutulması ile oluşur. Tutulan bu moleküller konsantrasyon polarizasyonu alanı içerisinde direnci artırarak membran içerisinde kütle transferinde etkili olur. Kirlenme çeşitli organik ve inorganik bileşenlerin ayrı ayrı veya birlikte oluşturduğu bir durumdur. Membran kirlenmesinde etkili bileşenler aşağıdaki verilmiştir. Biyokütle, Kolloidler, Çözünebilir organik maddeler, İnorganik madde ve çökelti, Hücre dışı polimerler (EPS), Çözünebilir mikrobiyal ürünler (SMP) gibi kirlenici maddeler kirlenici ve akı azaltıcı etkenler olarak tarif edilmektedir. Bu maddelerin her birinin nispi önemi kabul edilen işletme koşullarına bağlıdır. Kirlenici maddelerin yapısına bağlı olarak kirlenme şekli tanımlanabilir. Bunlar; organik kirlenme, inorganik kirlenme ve biyokirlenmedir.

Membran teknolojisi kullanıldığında, maddeler zaman içinde membran yüzeyi ve akış yolları üzerinde birikirler. Biriken maddeler membran yüzeyinde bir kirlilik tabakası, başka bir deyişle bir kek tabakası oluştururlar. Aynı zamanda membran gözeneklerini tıkayabilirler. Bu kek tabakası akı azalışına neden olur ve membran proseslerinin verimini düşürür. Bu nedenle, membran yüzeyinde ve gözenek boşluklarında biriken maddeleri uzaklaştırmak için düzenli temizlik işlemlerini yürütmek gerekir. Membran temizleme işlemi hem fiziksel ve kimyasal hem de elektriksel yöntemlerle yapılabilmektedir. Fiziksel temizleme sünger veya benzer bir ağıtla silme, su ile yıkama, gaz püskürtme gibi işlemlerle yapılmaktadır. Kimyasal temizleme işlemi ise uygun kimyasal çözeltilerle (alkol, seyreltik asit, NaOH vb.) yapılmaktadır. Her iki temizleme yönteminde membran kirlenme kontrolünde etkileri söz konusudur. Bu metodlar sırası ile detaylandırılacaktır (Aslan, 2016).

2.6.1. Fiziksel Temizleme:

Fiziksel temizleme bağımsız olarak veya kombine bir şekilde yapılmaktadır. Geri yıkama, hava ve/veya gaz püskürtme, silme ve su ile yıkama gibi uygulamalardan oluşmaktadır.

- A) Geri Yıkama: Geri yıkama hava veya suda ile yapılır. Membran yüzeyine yapışmış maddeleri uzaklaştırmak için filtrasyonla ters yönde beslenir. Özel bir pompa ya da basınçlı hava ile basınçlı su kullanılarak gerçekleştirilir. Bu işlemin uygulanabilmesi ve temizleme için basınç üst sınırı membranın malzeme ve şekline bağlıdır.
- B) Hava/ Gaz ile Temizleme ve Püskürtme: Bu süreç üfleme hava ile membran içindeki su, titreşen tarafından membran yüzeyi üzerine yapışmış maddeleri kaldırır. Bu bazen geri yıkama ile birlikte yapılır.

- C) Su ile Yıkama (Flashing): Bu işlem yüksek hızda membran yüzeyi boyunca filtrelenmiş su veya yıkama suyu ile membran yüzeyi üzerine yapışmış maddeleri kaldırır.

2.6.2. Kimyasal Temizleme:

Membran filtrasyonu devam ettikçe, tıkanan maddeler fiziksel temizleme ile tamamen uzaklaştırılmaz. Yüzeyde yada membran içinde birikmiş maddeler kalır. Çünkü membran yüzeyinde ve gözeneklerde biriken birçok bileşen fiziksel temizleme yöntemleriyle giderilemez. Kimyasal temizlik bu maddeleri uzaklaştırmak ve membran performansını geri kazanmak için kullanılır. Asitler ve benzeri diğer bazı kimyasallar gibi temizleme ajanları inorganik maddeleri uzaklaştırmak için kullanılırken, sodyum hipoklorit ve diğer ajanlar, organik maddeleri ve mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılır. Bir membran temizlenirken, geri yıkama ve kimyasal temizleme işlemi çoğunlukla bir arada kullanılmaktadır. Kimyasal temizleme için kullanılan yaygın kimyasal ve bileşikler aşağıda Tablo 2.1’de verilmiştir (Aslan, 2016)

Tablo 2.1. Membran temizleme için kullanılan kimyasallar

No	Kimyasallar	No	Kimyasallar
1	Toz Aktif karbon	16	Deterjanlar
2	Koagülanlar	17	EDTA/NaCl
3	EDTA/NaOH	18	SDS/EDTA
4	NaOH/SDS	19	NaOH
5	NaOCl	20	SDS/NaCl
6	NaCl	21	NaCl/SDS
7	NaCl/NaOH	22	NaCl
8	NaOH + SDS	23	EDTA/SDS
9	SDS (pH 11)	24	SDS
10	NaCl +EDTA	25	EDTA+SDS
11	NaOH/NaCl	26	HCl
12	H ₂ O ₂	27	SDS/NaOH
13	EDTA	28	NaOH/EDTA
14	NaCl+SDS	29	HNO ₃
15	EDTA (pH 11)		

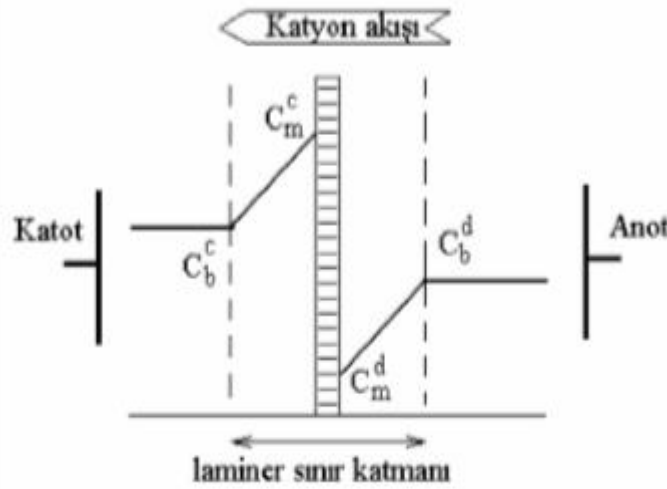
2.6.3. Elektriksel temizleme

Elektriksel temizleme işlemi, yüklü parçacık ve moleküllerin elektriksel alanın etkisi ile membran yüzeyinden ayrılmasıdır. Ara vermeksizin uygulanan bir temizleme yöntemidir. Bu temizleme yönteminde özel membran modül dizaynı ve elektriksel iletkenlik sağlayan membranlar (metal membran vb.) gerekmektedir. Başka bir elektriksel temizleme yöntemi de direkt membran temizliğidir. Direkt membran temizliği çapraz akışlı filtrasyon proses performansını arttıran bir tekniktir. Uygulamada, çapraz akışlı filtrasyon için katı ve koloidal maddeler membran yüzeyinde kirlenmeye neden olur ve bunun sonucunda akıda zamanla azalma olur. Geçirgen membran yüzeyinden elektroliz sayesinde H_2 ve O_2 gibi mikroskobik hava kabarcıkları geçirilerek kirlilikler yer değiştirir ve akı oranı yeniden düzenlenir. Böylece akı oranında kapsamlı bir artış olur ve daha düşük çapraz akış kullanımına izin verilir. Pompa enerjisinde önemli bir tasarruf sağlanır ve bununla birlikte membran alan gereksinimi azalır. Paslanmaz çelik filtrelerin kullanıldığı ünitelerde bu teknoloji kullanılır. Doğrudan membran temizliği yapılan ünitelerde, elektrik bağlantıları, elektrot sayıcı girişi ve malzeme tedarigi ilave maliyet gerektirmektedir. Bunlara ilaveten malzemeler işletme koşulları altında stabil olmalıdır (Yazıcı, 2012)

2.7. Elektrodializ Bipolar Membran Sistemlerde Tıkanma Mekanizması ve Kontrolü Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Wang vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada, endüstriyel glutamik asit tuzu üretim atıksuyundan amonyum ve sülfürik asit üretimi için elektrodializ bipolar membran sistem kullanmışlar. EDBM prosesinde 4 adet anyon, 4 adet katyon seçici membranlar ile 5 adet bipolar membran yapıları kullanmışlardır. Membranların efektif alanları 50 cm^2 olmuştur. EDBM prosesi kesikli olarak 30 V'luk sabit voltajda çalıştırılmıştır. EDBM prosesi tuz bölümünde iletkenlik 6 mS/cm 'ye düşene kadar işletilmiştir. Başlangıç iletkenliği arttırmak için asit bölümünde $0,05 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (300 mL) ve baz bölümünde $0,1 \text{ mol/L NaOH}$ (300 mL) uygulanmıştır. 5 kesikli set sonrasında katyon seçici membranlar üzerinde kirlilik tespiti için elektriksel direnç, iyon değişim kapasitesi ve kül bileşeni ölçülüp, kullanılmamış membran ile karşılaştırılmıştır. Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre membran yüzeyinde kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksitlerin yanında kalsiyum hidroksitler tanımlanmıştır. Membran yüzeyinde birikime neden olan bu türlerin giderimi için hidrolik temizleme, asitle yıkama, ultrasonik yıkama ve ultrasonik asit ile yıkama etkileri belirlenmiştir. Asit ile yıkama ve % 1'lik HCl çözeltisi ile 60 dakikalık ultrasonik arıtma sonucunda en etkili giderim sağlanmıştır. Temizleme sonrası membran yüzeyinde SEM analizleri yapılmış ve kimyasal kompozisyon olarak orjinal membrana yakın olduğu görülmüştür. Yapılan bir başka çalışmada ise Kore'deki bir evsel

atıksu arıtma tesisinin ikincil çökeltme tankından almış oldukları numuneleri elektrodiyaliz ile desalinasyonunu sağlamış olup kullanılan membranlar üzerinde birikime neden olan potansiyel kirleticileri tespit ve kontrol etmeyi amaçlamışlardır. Öncelikle koloidal parçacıkların giderimi için MF (0,45 μm) ile ön arıtma ve daha sonra ED sistemine besleme yapmışlar. ED sistemde 62 cm^2 efektif alana sahip 3 çift katyon ve anyon seçici membranlar ile elektrolit çözeltisi olarak da Na_2SO_4 kullanılmıştır. 200. dakikadan sonra iletkenlik giderimi tıkanmaya bağlı olarak düşmeye başlamıştır. Numunede bulunan (proteinler, polisakkaritler ve yağlar gibi) organik kirleticilerin daha yüksek oranda anyon seçici membran yüzeyinde bunun yanı sıra düşük miktarlarda katyon seçici membran yüzeyinde tıkanmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Tam tersi olarak Ca ve Mg gibi metallerin büyük oranda katyon seçici membran yüzeylerinde kirlenmeye bağlı olarak tıkanıklık oluşturduğu gözlenmiştir. Tersinir ve tersinmez kirleticileri belirlemek için ön arıtma uygulamadan ED prosesi ve demir oksit parçacıkları ile adsorpsiyon yöntemi ile ön arıtma sonrası ED prosesi karşılaştırılmıştır. Tek başına ED prosesi ile çözünmüş organik karbon giderimi sadece % 7,7 iken, adsorpsiyon ile ön arıtma sonucunda giderim %72,3'e çıkmıştır (Yazıcı, 2012). Ayrıca katyon değişimi Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Katyon değiştirici membranda katyon miktarının membran boyunca değişimi.

2.8. ED Prosesinin Tasarım ve İşletimi

Ticari uygulamada ED cihazları bir elektot ile her bir ucu üzerinde yerleştirilmiş dikdörtgen biçiminde membran prosesidir. Proses akışlarının akımını içerir ve membranları izleyen ayırıcılara

yönlendirilir. Membranlar alternatif katyon ve anyonlar ile ayarlanır. Membran ayırıcıların ve elektrodların montajı uç tabakaların bir kısmında sıkıştırma ile tuturulur. Aparatlar böylece bir düz ve çerçeve modüllü filtre presse benzer. Modüller pompalar, borular ve iç kontrol sistemleri, alternatif akım dönüştürücüler, ayarlanabilir DC enerji teminini ve alarmları içeren elektrik teçhizatlar ile tamamlanır. Membranda taşınan iyonların miktarı, elektriksel akım yoğunluğu ile orantılıdır. Elektriksel akım aşağıdaki 1 nolu eşitlikle ifade edilmiştir (Aslan, 2016).

$$I = z \times F \times q \times \Delta c_i \times \xi \quad (2.1)$$

I: Elektriksel akım

F: Faraday sabiti (1 Faraday = 96500 coulomb/mol veya amper – saniye/ mol)

z: Değerlilik q: Akış hızı Δc_i : Besleme ve sızıntı arasındaki derişim farkı (eq/l)

ξ : Akım

Akım kullanımı, karışım içerisindeki membranın sayısı ile ilişkilidir. Teorik olarak, 1 Faraday (96500 coulomb veya bir saatte uygulanan akımın 26,8 amperi) katyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin, sodyumun 23 g) katoda ve anyonun bir eşdeğer gramı veya eşdeğerini (örneğin klorun 35,5 g) anoda taşır. OHM kanununa göre (Denklem 2.2), elektriksel akım elektriksel potansiyel ile ilişkilidir.

$$E = I \times R \quad (2.2)$$

E: Elektriksel potansiyel

R: Uygulanan toplam direnç Membran yüzeyine uygulanan toplam direnç R ile ifade edilebilir. R'nin değeri membrandaki modül sayısı ile membran modül direncinin çarpımına eşittir (Denklem 2.3).

$$R = R_{cp} \times N \quad (2.3)$$

R_{cp} ; Birim alandaki membranın kek direnci R; Uygulanan toplam direnç Membranın direnci membran modülünde meydana gelen dört direncin toplamına eşittir (Denklem 2.4).

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (2.4)$$

R_{cp} ; Birim alanda membran direnci

R_{am} ; Anyon değiştirici membranın direnci

R_{pc} ; Sızıntı bölümünün direnci

R_{cm} ; Katyon değiştirici membranın direnci

R_{fc} ; Besleme bölümünün direnci

Bir elektrodializ tesisi birkaç unsurdan oluşur. Bunlar; bir besleme ön arıtım sistemi, Membran modül, Enerji temini ve proses kontrol ünitesi, çözelti pompalama sistemidir (Aslan, 2016).



3. MATERİYAL VE METOD

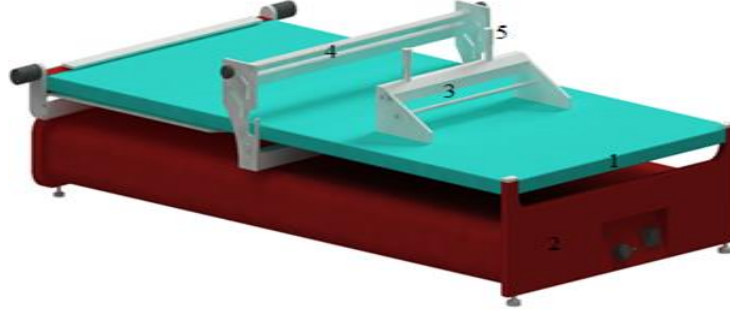
Bu çalışmanın materyal metod kısmı üç başlık altında incelenmiştir. Birincisi kullanılan kimyasal ve teçhizatlar, ikincisi bipolar membran üretimi, üçüncüsü de üretilen bu membranların elektrodializ hücresinde kullanılmasıdır.

3.1. Kullanılan Kimyasal ve Teçhizatlar

3.1.1. Teçhizatlar

Flat sheet membran döküm sistemi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu sistemde polimerin kalınlık ve döküm ayarını yapan Dr. BLADE bıçağı kullanılmıştır. Bu bıçağın markası SHEEN INSTRUMENTS kodu 096114/25, 1117/200 mm dir. Dökümün yapıldığı stand ise 3cm kalınlığındaki çekme düzeneğinin üzerine yerleştirilmiş camdan oluşmaktadır. Standın markası ZEHNTER ZAA 2300 dür. Ayrıca çalışmada polimerin çözünmesine yardımcı olan 6’lı manyetik karıştırıcı, çalkalayıcı ve belli sıcaklıkta çalışmayı sağlamak amaçlı etüv’de kullanılmıştır. Ayrıca membranların oluşumunu yani çözücünün polimerden uzaklaşıp suya karıştığı koagülasyon banyosu da 30l’lik plastikten oluşmaktadır.

Ayrıca karakterizasyon çalışmalarında SEM analizleri için EHT (kv olarak uygulanan elektron miktarı)’si 10000 kv, WD (numunenin detektöre olan uzaklığı)’si 8.5 mm özellikteki ZEİSS markalı cihazı kullanılmışken, FTIR-ATR analizleri için ise Thermo marka cihaz kullanılmıştır. DMA analizleri için SEIKO marka model SII EXSTAR 6100 DMS cihaz kullanılmışken, TEMAS AÇISI analizleri için ise ATTENTION marka cihaz kullanılmıştır.



- 1: Kalın cam tabaka
- 2: Stand
- 3: Dr. Blade bıçağı
- 4: Mekanik itme çekme düzenegi
- 5: Ayarlanabilir mikrometre

Şekil 3.1. Bipolar flat sheet membran dökme sistemi

3.1.2. Kimyasallar

Çalışma süresince kullanılan toplam kimyasallar aşağıdaki gibidir. Amin grubu olarak Trietilen amin (Cas-No: 121-44-8), N,N, N',N' Tetrametil-1,3-propandiamin (Cas-No: 110-95-2), Sülfon grubu olarak ise %97'lik klorosülfonik asit (Cas-No: 7790-94-5) ve %96'lık 306657 kodlu sülfirik asit kullanılmıştır. Bipolar membranı oluşturan anyon değiştirici membran için kullanılan polimerler, poliklorometilstrin (Cas-No: 9080-67-5) ve polistrien (Cas-No:9003-50-4), kation değiştirici membran için kullanılan polimer ise poli(bütadien-co- strien) (Cas-No: 9003-55-8)'dir. Çalışmada polimeri çözmek için kullanılan çözücüler ise kloroform (Cas-No: 67-66-3), N,N- Dimetilformamid (Cas-No:68-12-2)'dir. Çalışmada membranların esnekliğini arttırmak için de trietilen glikol (Cas-No: 112-27-4) plastikleştirici'si kullanılmıştır.

Klorometilasyon işlemi için de formaldehit (Product No: F 3402), hidroklorik asit (Cas-No: 7647-01-0) çinko sülfat (Cas-No: 7546-85-7) kullanılmıştır. Yıkama çözeltisi olarak da ayrıca metanol ve saf su da kullanılmıştır.

3.1.3. Polimerlerin Sülfonizasyonu ve Klorometilasyonu

Sülfonizasyon işlemindeki amaç polimere sülfon gruplarının bağlanmasını sağlamaktır. Bu tezde sülfonizasyon işlemi için %98'lik sülfirik asit kullanılmıştır. 10 gr poli (Bütadien-co-strien)'e 50 ml sülfirik asit direkt ilave edilip 1 saat boyunca 60 °C'de karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda beyaz

renkteki polimer kiremit rengine dönüşmüştür. Sülfonlanmış bu polimer bipolar membran üretiminde kullanılabilmesi için yıkama işlemlerinden geçirilmiş ve öncelikle, sülfonizasyondan çıkan polimer metanol ile yıkanıp polimer üzerindeki fazla olan sülfirik asit kabaca uzaklaştırılmıştır. Daha sonra dimetil formamid ile birkaç defa yıkanmış olup en son olarak da metanol ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra 80°C’de etüve atılarak polimerin kuruması beklenilmiştir. Böylelikle sülfonlanmış poli (Bütadien-co-strin) kloroformda çözünmesi için hazır hale getirilmiştir.

Klorometilasyon işlemi aşağıdaki gibi yapılmıştır

Önce belli bir miktar polistrin kloroformda çözünmüş olup daha sonra 20 gr polimere 50 ml formaldehit+50 ml HCl ve katalizör olarak 5 gr çinko sülfat eklenip 3 saat boyunca 70°C reaksiyonun gerçekleşmesi beklenilmiştir. Daha sonra bu karışım metanolün içine bırakılarak klorometilasyonlu gerçekleşmiş polimerin çöktürülmesi sağlanılmıştır. Daha sonra elde edilen bu polimer tekrar kloroformda çözülerek daha saf elde edilmiş olup son olarak saf su ile yıkanıp 80 °C de kurutulmaya bırakılmış ve böylelikle klorometilasyonlu polimer anyon gruplarının bağlanması için hazır hale getirilmiştir.

3.2. Bipolar Membran Üretimi

Bu projede ürettiğimiz bipolar membran genel olarak anyon değiştirici veya katyon değiştirici membranların üzerine katyon ve anyon değiştirici grubunun olduğu çözücü polimer karışımlarının Dr. Blade cihazı ile dökme esasına dayanmaktadır. Üretim esnasındaki değişkenlerimiz; farklı fonksiyonel gruplar, farklı film kalınlıkları, farklı polimer konsantrasyonu ve ara faz için farklı uygulamalar olmuştur. Membran üretiminde 5 farklı strateji uygulanmıştır.

1. Strateji (Çözücüsü kloroform olan BPM): Dökülmüş bipolar membranın her bir tabaka kalınlığı başlangıç olarak 250, 500 µm olmuştur. Bu kalınlıktaki her bir membrana aşağıdaki işlemler uygulanmıştır. Bu stratejide öncelikle anyon değiştirici tabakanın çözeltisi hazırlanıp döküldükten sonra katyon değiştirici tabakanın çözeltisi dökülmüştür. **Çözücüsü kloroform olan BPM**’lerin döküm sistemi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

a- Çözeltinin ağırlıkça %17, %20 ve %25 (poliklorometilstrin/polistrin) olacak şekilde kloroform- polimer çözeltisi+ bu çözeltiye 3,4 ve 5ml sırasıyla trietil amin/ diamin karışımı dökülmüş ve yaklaşık 1 dk. iyice karıştırılmıştır. Yani polimer konsantrasyonu %17 olan membran üretimi için 8.3 ml kloroform+1.7 g polimer+3, 4 ve 5 ml N,N,N^I, N^I amin/trimetilamin grubu eklenerek 1 dakika iyice karıştırılmış ve Dr. Blade cihazından 250 ve 500 µm dökülmüştür. Polimer konsantrasyonu %20 olan membran üretimi için ise 8ml kloroform+2 g polimer+3, 4 ve 5 ml N,N,N^I,N^I diamin/trimetilamin grubu eklenerek 1 dk. iyice karıştırılmış ve Dr. Blade cihazından 250 ve 500 µm dökülmüştür. Polimer

konsantrasyonu %30 olan membran üretimi için ise 7 ml kloroform+3g polimer+3, 4 ve 5 ml N,N,N',N' amin/trimetilamin grubu eklenerek 1 dk. iyice karıştırılmış ve Dr. Blade cihazından 250 ve 500 µm dökülmüştür. Bu 1 dk. karıştırma süresi fonksiyonel gruplar eklendikten sonra olmuştur. Polimer ve çözücü 2 gün öncesinde sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra 105°C'de 5 dk. bekletilmiş ve daha sonra ise 2 dk. oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bundan sonra ise 8 ml kloroform'da 2 gr sülfonlanmış poli(bütadien-co-strin) sırasıyla 250, 500 µm kalınlığında anyon değiştirici tabakanın üzerine dökülmüştür. Daha sonra ise 10 dk. 105°C de bekletilmiş ve ardından döküm oda sıcaklığına kavuştuğunda 0.1 molar KCl çözeltisine daldırılmıştır. Dolayısıyla bu şekilde dengelenmesi için 24 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra koagülasyon banyosundan çıkartılarak bir kâğıt havlu ile kurutulmuş ve böylece bipolar membran karakterizasyon için hazır olmuştur.

b- Yukarıdaki işlemler fonksiyonel grup hariç hepsi aynı olmuştur. Farklı olarak ise bu kısımda fonksiyonel grup olarak sadece N,N,N', N' diamin grubu kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması

2. Strateji (Çözücüsü kloroform olan ve FeCl₃ ile adsorplanan BPM): 1.Stratejiden farklı olarak önce katyon değiştirici membran %20'lik sülfonlanmış polibütadien-co-strin polimer içeriği yani 8 ml kloroform+2 g sülfonlanmış polimer karıştırılarak yukarda bahsedilen kalınlıkta dökülmüş ve daha sonra 10 dk. 105°C bekletilip oda sıcaklığına geldiğinde 0,1 molarlık KCl içerisine daldırılıp 24 saat dengelenmesi için bekletilmiştir. Daha sonra her bir farklı kalınlıktaki membranı %2, %4, %6'

lık FeCl_3 çözeltisinin'de 1 saat 25°C derecede bekletilmiştir. Daha sonra kâğıt havlu ile kurutulmuş ve bunların üzerine 1. Stratejideki anyon değiştiricinin farklı çözelti derişimleri uygulanıp 8 dk. 105°C derecede bekletilmiş ve daha sonra 24 saat dengelenmesi için koagülasyon banyosuna bırakılmıştır. Aynı işlemler %25'lik sülfonlanmış polibütadien-co-strin için de yapıp toplamda 12 adet üretilmiştir. **Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan BPM'lerin döküm şekli Şekil 3.3'de gösterilmiştir.**



Şekil 3.3. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması

3. Strateji: 1. Stratejiden farklı olarak su ayrıştırma tabakasını ayrı dökmek olmuştur. Bunun için her bir farklı kalınlıktaki membranlar için ayrıca kation değiştirici çözelti ile anyon değiştirici çözelti karıştırılıp belli oranlarda dökülmüştür. Bu karışımın polimer yoğunluğu %15, %17, %19, %21, %23 ve %25'dir. Bu karışımı dimetil formamid çözücüsünde çözerek 1. Stratejideki anyon değiştirici tabakanın üzerine $100\ \mu\text{m}$ döküp 3 dk. 105°C de bekletilip daha sonra dimetil form amit'de çözünmüş sülfonlu polibütadien-co-strin karışımı 1. stratejideki gibi dökülüp 105°C 'de 10 dk bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına geldikten sonra 0,1molarlık KCl çözeltisine daldırılarak bipolar membran elde edilmiştir. **Çözücüsü kloroform olan ara tabakası karışım olan BPM'lerin döküm şekli Şekil 3.4'de gösterilmiştir.**



Şekil 3.4. Çözücüsü kloroform olan ve ara tabakası karışım polimeri olan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması

4.strateji (Çözücüsü Dimetilformamid olan BPM): 1. Stratejiden farklı olarak çözücüsü değiştirilmiş ve dimetilformamid kullanılmıştır. **Çözücüsü Dimetilformamid olan BPM'lerin** döküm şekli Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranların döküm ve oluşum şeması

5. strateji (Çözücüsü Dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li BPM): 1. Stratejiden farklı olarak anyon tabaka polimeri olan PKMS ticari olmayıp laboratuvar şartlarında üretilmiştir. **Çözücüsü Dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li BPM'lerin döküm şekli** Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranların döküm ve oluşum şeması

Ayrıca 2 adet katyon değiştirici membran 2 adette anyon değiştirici membran üretilmiştir. Toplam 48 adet 11*11cm farklı kalınlıklarda bipolar membran üretilmiştir.

3.3. Katyon Değiştirici Membran Üretimi

Katyon değiştirici membran hazırlamak için öncelikle polimere sülfon grubu bağlanmıştır. Bu çalışmada sülfonizasyon işlemi, 10 gr poli(Bütadien-co-strien)'e 50 ml sülfirik asit direkt ilave edilip 1 saat boyunca 60 °C'de karıştırılmıştır. Sülfonlanmış bu polimer katyon değiştirici membran üretiminde kullanılabilmesi için yıkama işlemlerinden geçirilmiş olup, sülfonizasyondan çıkan polimer ilk önce metanol ile yıkayıp polimer üzerindeki fazla olan sülfirik asit kabaca uzaklaştırılmıştır. Daha sonra dimetil formamid ile birkaç defa yıkayıp, en son olarak da metanol ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra 80 °C'de etüve atılarak polimerin kuruması beklenilmiştir. Böylelikle sülfonlanmış poli (bütadien-co-strien) kloroformda çözünmesi için hazır hale getirilmiştir. Daha sonra sülfonlanmış polimerler 2 gün boyunca kloroformda çözülüp karıştırılmış ve günün sonunda çözeltideki gazın uzaklaştırılması için ultrasonik banyoda yarım saat bekletilmiştir. Daha sonra 400 mikron kalınlığında dökülüp 75 derece sıcaklıkta etüvde 10 dk. katyon tabakanın oluşması için beklenilmiş ve daha sonra

oda sıcaklığında 5 dk. bekletilerek en son olarak da 10 saat boyunca 1M NaCl çözeltisinde bekletilerek katyon değiştirici tabaka elde edilmiştir.

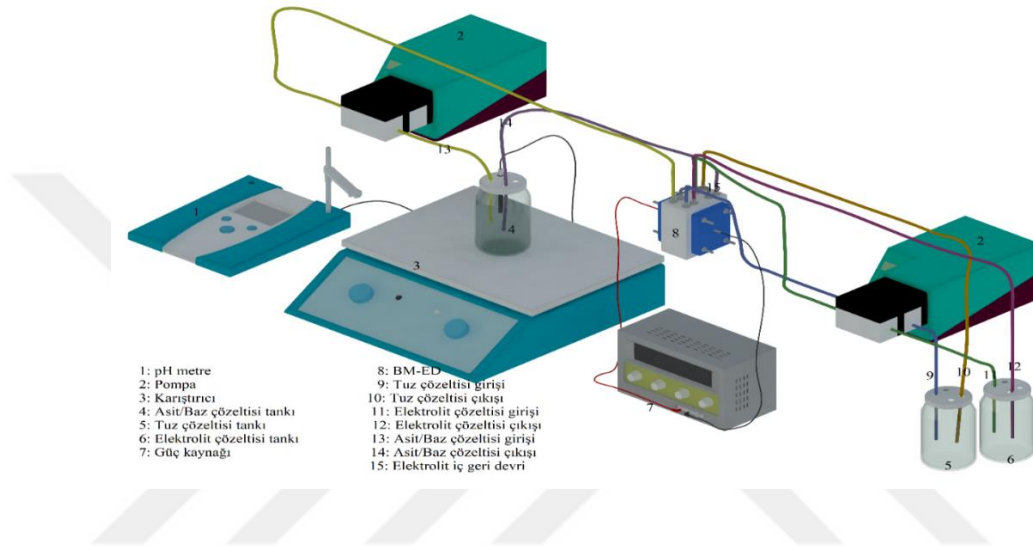
3.4. Anyon Değiştirici Membran Üretimi

Nötr bir polimeri anyon değiştirici grubu bağlamak için polimere ilk önce klorometilasyon işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada klorometilasyon işlemi polistrien ve polisülfon polimerlerine uygulanmıştır. Önce 20 gr polistrien kloroformda çözülüp daha sonra 50 ml formaldehit+50ml HCl ve katalizör olarak 5 gr çinko sülfat eklenip 3 saat boyunca oda sıcaklığında reaksiyonun gerçekleşmesi beklenilmiştir. Daha sonra bu karışım metanolün içine bırakılarak klorometilasyonu gerçekleşmiş polimerin çöktürülmesi sağlanmış olup, elde edilen bu polimer tekrar kloroformda çözülerek daha saf elde edilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanıp 80 °C de kurutulmaya bırakılmış ve böylelikle klorometilasyonlu polimer anyon gruplarının bağlanması için hazır hale getirilmiştir. Klorometilasyonlu polimerler 2 gün boyunca kloroformda çözülüp karıştırılmış ve günün sonunda çözeltideki gazın uzaklaştırılması için ultrasonik banyoda yarım saat bekletilmiştir. Daha sonra yukarıda belirtilen anyon grupları 2 ml eklenip 1 dakika kadar karıştırıldıktan sonra 400 mikron kalınlığında dökülmüştür. Daha sonra 75 derece sıcaklıkta etüvde 5 dk. anyon tabakanın oluşması için beklenilmiş ve oda sıcaklığında 5 dk. bekletildikten sonra en son olarak da 10 saat boyunca 1M NaCl çözeltisinde bekletilerek anyon değiştirici tabaka elde edilmiştir.

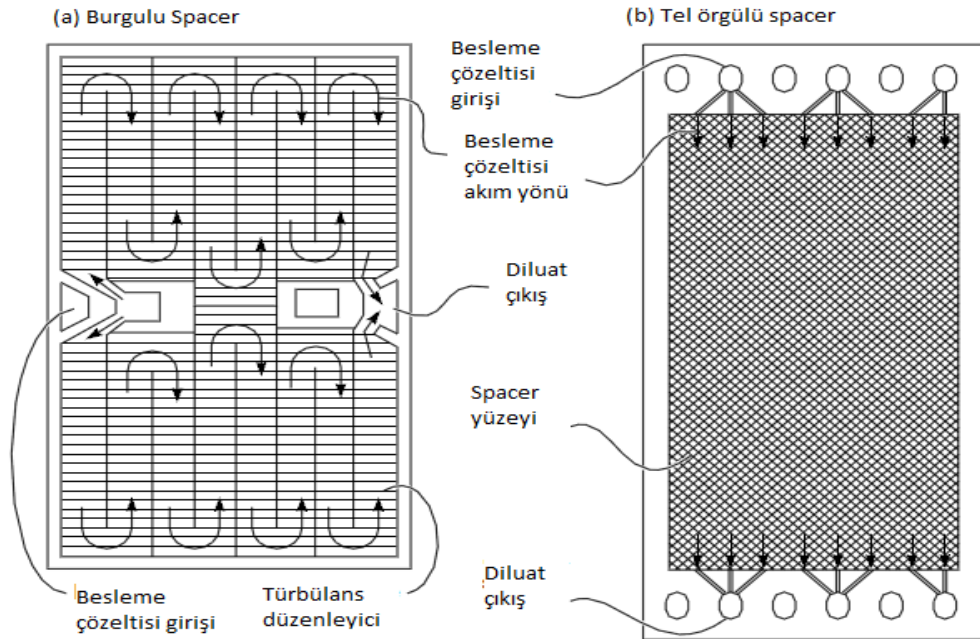
3.5. Elektrodializ Sistemi

Çalışmada kullanılan elektrodializ hücresi 2 bölmelidir. Aşağıda Şekil 3.7’de elektrodializ sistemi gösterilmiştir. Bu sistemde 1 numara pH metreyi, 2 numara pompayı, 3 numara manyetik karıştırıcıyı, 4 numara asit/baz çözelti tankını, 5 numara tuz çözeltisi tankını, 6 numara elektrolit çözeltisi tankını, 7 güç kaynağını, 8 bipolar membranlı elektrodializ hücresini, 9 tuz çözeltisi girişini, 10 tuz çözeltisi çıkışını, 11 elektrolit çözeltisi girişini, 12 elektrolit çözeltisi çıkışını, 13 asit/baz çözeltisi girişini, 14 asit /baz çözeltisi çıkışını ve 15 de elektrolit iç geri devrini göstermektedir. Bu çalışmada 0.2, 0.4 ve 0.6 M Na₂SO₄ konsantrasyonu her bir strateji membranları için uygulanmıştır. Ayrıca 10, 20 ve 30 V elektrik de bu membranlarda denenilen parametre olmuştur. Ayrıca bu sistemde kullanılan 8 nolu elektrodializ hücresi, platin kaplı titanyum elektrotlardan ve herbir membranın arasına yerleştirilen spacerlar’dan ve sisteme giriş ve çıkış yapılarından oluşmuştur. Bu spacerlar Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Elektrodializ hücresinde kullanılan membranın şematik görünümü Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Şekil 3.10’da asit üretimi için bipolar ve iyon değiştirici membranların dizilimini

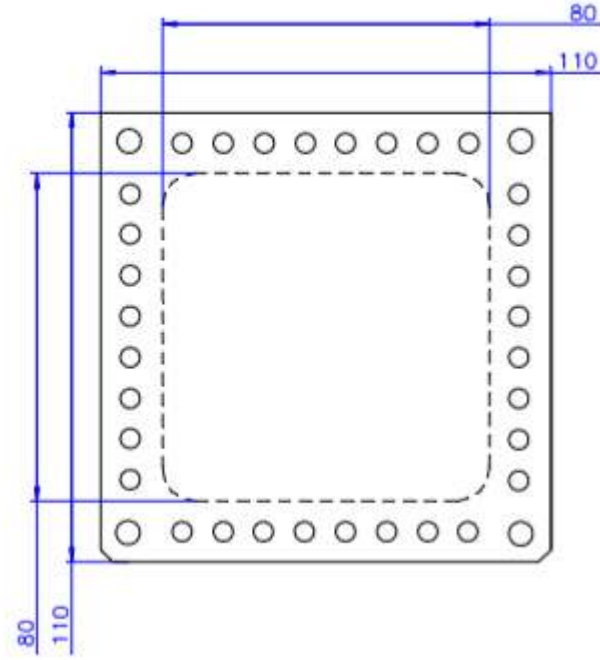
gösterilmiştir. Membran ve spacerların elektrodiyaliz hücresine yerleştirilmiş halinin çizilmiş hali Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Çalışmada elektriksiz denemelerin yapıldığı hücre Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.13’de Membran ve spacerların ED sistemlerine yerleştirilme şekli gösterilmiştir.



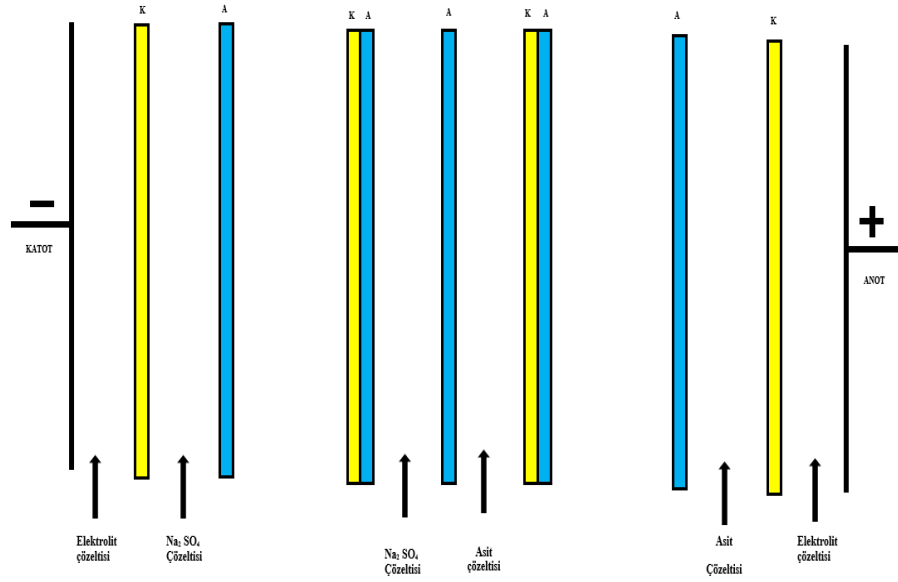
Şekil 3.7. Üretilen bipolar membranların elektrodiyaliz hücresinde asit eldesi denemelerinin şematik görünümü



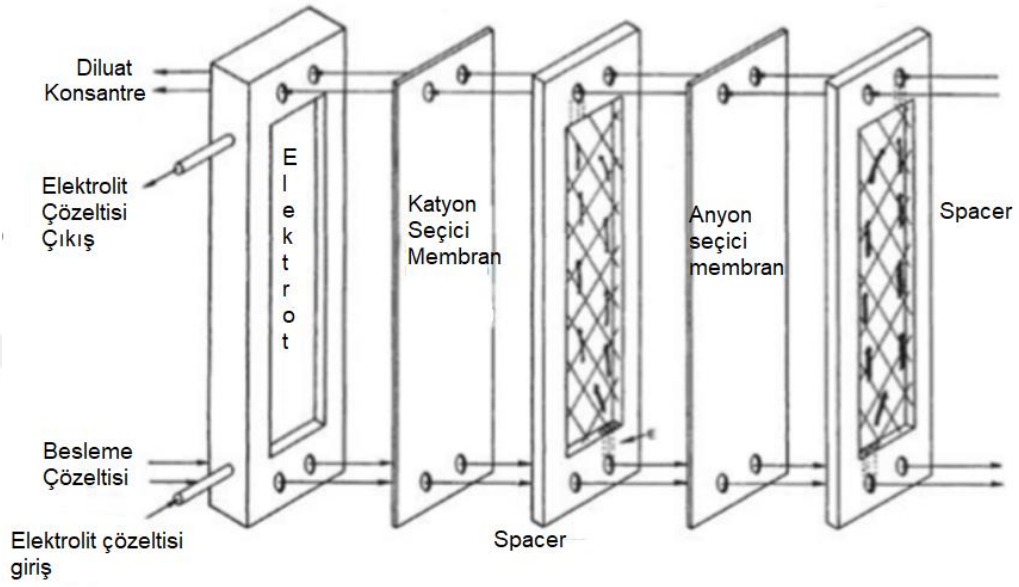
Şekil 3.8. Elektrodiyalizde çözelti dağıtıcı iki spacer [Baker, 2000]



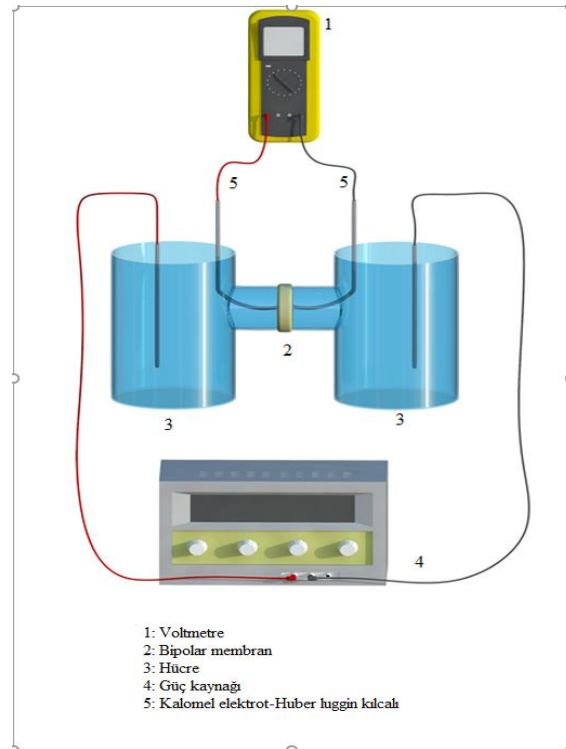
Şekil 3.9. Elektrodiyaliz hücresinde kullanılan membranın şematik görünümü



Şekil 3.10. Na_2SO_4 çözeltisinden H_2SO_4 eldesi için elektrodiyaliz hücresindeki membran sıralaması



Şekil 3.11. Membran ve spacerların elektrodializ hücresine yerleştirilmiş halinin çizilmiş hali



Şekil 3.12. Bipolar membranların direnç ölçme düzeneği



Şekil 3.13. Membran ve spacerların ED sistemlerine yerleştirilme şekli

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda çalışmayı kapsayacak şekilde ifade edilmiştir.

4.1. Çözücüsü Kloroform Olan BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri

Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarının bazı fiziksel ve elektriksel özellikleri Tablo 4.1' de gösterilmiştir. Bu bipolar membranların katyon tarafı, % 20'lik sülfonlu polibütadien-co-strin ve % 5'lik plastikleştiricilerin kloroformda çözünmesinden elde edilmiştir. Anyon tarafı ise 1-4 arasındaki membranlar için polimer yoğunluğu %17, 5-8 arasındaki membranlar için % 20 ve 9-12 arasındaki membranlar için % 25'lik polistrien ve poliklorometilstrin karışımının kloroformda çözünmesiyle elde edilmiştir.

1 nolu membran kalınlığı 0.13 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 8.4 V, membran su alma kapasitesi %18.4 membran dayanımı 786.52 Mpa ve temas açısı ise 68.93 ± 0.29 olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda, 1 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 2 nolu membran kalınlığı 0,29 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 31 V, membran su alma kapasitesi %24.4 membran dayanımı 1271.34 Mpa ve temas açısı ise 64.69 ± 0.93 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 2 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 3 nolu membran kalınlığı 0,12 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 2.9 V, membran su alma kapasitesi %17.5 membran dayanımı 1076.46 Mpa ve temas açısı ise 67.61 ± 0.23 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 3 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan'dan sağlanmıştır. 4 nolu membran kalınlığı 0.22 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 9,6 V, membran su alma kapasitesi %27 membran dayanımı 581.07 Mpa ve temas açısı ise 66.68 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda 4 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır.

5 nolu membran kalınlığı 0.17mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 14.8 V, membran su alma kapasitesi % 50.7 membran dayanımı 314.29 Mpa ve temas açısı ise 63.94 ± 0.16 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 5 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml NNNN diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 6 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi % 23.7 membran dayanımı 1066.77 Mpa ve temas açısı ise 70.67 ± 0.57 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca 6 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 7 nolu membran kalınlığı 0.32 mm, başlangıç su ayırma

potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi %23.9 membran dayanımı 758.86 Mpa ve temas açısı ise 61.57 ± 2.04 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 7 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da



Tablo 4.1. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranların özellikleri

Membran No	Katyonik Taraf	Anyonik Taraf	Anyon Grubu	Membran Kalınlığı (mm)	Başlangıç Su Ayırma Potansiyeli (V)	Elektiriksel Direnç Ω	Membran Su Alma Kapasitesi, (%)	Membran Dayanımı Mpa	Temas Açısı %
1	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir.	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.13	8.4	6.46	18.4	786.52	68.93±0.29
2	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.29	31	290	24.4	1271.34	64.69±0.93
3	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ¹ N ¹ diamin propan	0.12	2.9	8.7	17.5	1076.46	67.61±0.23
4	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ¹ N ¹ diamin propan	0.22	9.6	25.65	27	581.07	66.68±0.1
5	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%20'lik (3gr pkms+17gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.17	14.8	4.77	50.7	314.29	63.94±0.16
6	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%20'lik (3gr pkms+17gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.25	-	-	23.7	1066.77	70.67±0.57

Tablo 4.1. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranların özellikleri (devamı)

7	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%20'lik (3gr pkms+17gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ^l N ^l diamin propan	0.32	-	-	23.9	758.86	61.57±2.04
8	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%20'lik (3gr pkms+17gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ^l N ^l diamin propan	0.28	14.2	28.13	25	811.22	50.46±1.2
9	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%25'lik (5gr pkms+20gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ^l N ^l diamin propan	0.21	11	41.43	27.7	455.27	66.02±1.22
10	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%25'lik (5gr pkms+20gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ^l N ^l diamin propan	0.48	-	-	18.8	1291.87	75.42±0.37
11	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%25'lik (5gr pkms+20gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ^l N ^l diamin propan + 2ml trietilamin	0.25	-	-	17.4	832.95	75.87±0.38
12	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir	%25'lik (5gr pkms+20gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ^l N ^l diamin propan + 2ml trietilamin	0.27	-	-	19.4	664.45	72.3±0.7

4ml NNN^IN^I diamin propandan sağlanmıştır. 8 nolu membran kalınlığı 0.28 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 14.2 V, membran su alma kapasitesi % 25 membran dayanımı 811.22 Mpa ve temas açısı ise 50.46±1.2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 8 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml NNN^IN^I diamin propandan sağlanmıştır.

9 nolu membran kalınlığı 0.21mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 11 V, membran su alma kapasitesi %27.7 membran dayanımı 455.27 Mpa ve temas açısı ise 66.02±1.22 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 9 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4 ml NNN^IN^I diamin propan ile sağlanmıştır. 10 nolu membran kalınlığı 0.48 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi %18.8 membran dayanımı 1291.87 Mpa ve temas açısı ise 75.42±0.37 olarak belirlenmiştir. 10 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml NNN^IN^I diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 11 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi %17.4 membran dayanımı 832.95 Mpa ve temas açısı ise 75.87±0.38 olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda 11 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml NNN^IN^I diamin propan + 2ml trietilamin diamin propandan sağlanmıştır. 12 nolu membran kalınlığı 0.27 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi %19.4 membran dayanımı 664.45 Mpa ve temas açısı ise 72.3±0.7 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 12 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml NNN^IN^I diamin propan + 2ml trietilamin diamin propandan sağlanmıştır.

4.1.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi

Çözücüsü kloroform olan 1. strateji membranlarının özellikleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Bu membranları elektiriksel direnç açısından değerlendirdiğimizde, 5 nolu membranın elektiriksel direnci 4.77 ohm iken 6 nolu membranın elektiriksel direnci elektirik iletimi sağlamadığı için hesaplanamamış olduğu görölmüştür. 5 nolu membran ile 6 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 1.5 kat (0.17/0.25) artmasıyla elektiriksel direncin aşırı derecede artması kalınlığın ve ayrıca polimer yoğunluğuğun artması hem kalınlığın hemde polimer yoğunluğuğunun iyonik membranlarda çok mühim olduğunu göstermiştir. Ayrıca 11 ve 12 nolu membranlarda elektiriği iletmemiştir. 10 nolu membranın elektiriği iletememesi, direncin çok yüksek olması kalınlığın yaklaşık 0.48 mm olmasından kaynaklanmıştır. 11 ve 12 nolu membranın 9 nolu membrana göre kalınlığı çok fazla olmamasına rağmen elektiriği iletmemesi anyon değiştirici tabakanın polimer yoğunluğuğunun etkisinin az bir kalınlık farkı ile nasıl etkili olduğunu göstermiştir.

Polimer yoğunluğuğunun etkilediği diğer karakterizasyon parametreleri başlangıç su ayırma potansiyeli, membran dayanımı, temas açısı ve membran su alma kapasitesi olmuştur. Tablo 4.1

incelendiğinde 4 ve 9 nolu membranların polimer yoğunlukları (%17, %25 sırasıyla) hariç tüm özellikleri aynı olmasına rağmen 9 nolu membranın başlangıç su ayrıştırma potansiyeli (11V) ve membran su alma kapasitesi (%27.7) 4 nolu membrana göre (9.6 V, %27 sırasıyla) yüksek olmuştur. Aynı zamanda, 9 nolu membranın membran dayanımı (455.27 Mpa) ve temas açısı (66.02) olup, 4 nolu membrana göre (581.07Mpa ve 66.68 sırasıyla) düşük olmuştur. Polimer yoğunluğu arttıkça membran dayanımının düşmesi polimerin çözünmezliğinden dolayı oluşturduğu üniform olmayan yapıya dayandırılmıştır. Bu duruma örnek 2 ve 12 nolu membranda da rastlanılmıştır. Polimer yoğunluğu arttıkça başlangıç su ayrıştırma potansiyelinin artması da gözlenmiştir. Bu duruma sebep ise yoğunluk artışının iyonların hareketini azaltması olarak görülmüştür. Temas açısı sonuçları ile su alma kapasitesi parametreleri zaten birbirine tasdikleyen parametreler olmuştur.

4.1.2. Amin Çeşidi Etkisi

Membranların amin çeşidi etkisinin su alma kapasitesi ve temas açısı üzerine değerlendirildiğimizde temas açısı yüksek olanın su alma kapasitesinin daha düşük olduğu Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Ayrıca genel olarak başlangıç su ayırma potansiyelinin düşük olduğu membranların daha hidrofilik ve daha fazla su tutma kapasitesinin olduğu anlaşılmıştır. Membran dayanımı açısından değerlendirdiğimizde bu gruptaki membranların tek amin katılanları mesela 1 ve 3 nolu membranlar kalınlıkları birbirine yakın olmalarına rağmen diamin propanın tek başına katıldığı 3 nolu membranın kopma anındaki dayanımı daha büyük olmuştur. Bu duruma sebep olarak ise tek çeşit aminin polimer çözeltisinde daha etkili bağlar oluşturduğu söylenebilir. Ayrıca 3 nolu membranın elektriksel direnci 6.9 ohm iken 4 nolu membranın elektriksel direnci 25.65 ohm olmuştur. Burada da kalınlık farkı yaklaşık 1.8 kat olmasına rağmen 3 ve 4 nolu membranların dirençleri arasındaki fark 1 ile 2 nolu membranların arasındaki fark kadar olmamıştır. Bu duruma sebep NNN^IN^I diamin propan grubun tek başına NNN^IN^I diamin propan ve trietil amin karışımından direnç açısından daha az uygun olmasıdır. Bu durumun aksine 2 ve 4 nolu membranlarda tam tersi bir hal görülmüştür. Yani 2 ve 4 nolu membranların kalınlıklar arasında fazla fark olmamasına rağmen dirençleri arasında ki farkın yüksek olmasının bir sebebi de NNN^IN^I diamin propan grubu aminin, trietilamin+ NNN^IN^I diamin propan grubu aminden direnç açısından daha uygun olmasıdır. Bir diğer önemli hususta 11 ve 12 nolu membranların amin gruplarının 2ml NNN^IN^I diamin propan + 2ml trietilamin diamin propan dan sağlanmış olup 9 nolu membranın amin grubunun sadece NNN^IN^I diamin propan dan sağlanmış olmasıdır. Tek başına NNN^IN^I diamin propan trietil amin + NNN^IN^I diamin propan karışımından direnç açısından daha uygun olduğunu göstermiştir.

4.1.3. Membran Kalınlığı Etkisi

1 nolu membranın elektriksel direnci 8.32 ohm iken 2 nolu membranın elektriksel direnci 290 ohm olduğu Tablo 4.1’de görölmüştür. 1 nolu membran ile 2 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 2 kat ($0.13/0.29$) artmasıyla elektriksel direncin aşırı derecede artması kalınlığın iyonik membranlarda çok mühim olduğunun bir göstergesi olmuştur. Ayrıca 7 nolu membranın elektriksel direnci 6 nolu membran gibi hesaplanamamışken 8 nolu membranın elektriksel direnci 28.129 ohm olmuştur. 7 ve 8 nolu membranlarda kalınlık farkı pek fazla olmamasına rağmen 7 nolu membran elektiriği iletmemiş ama 8 nolu membran elektiriği iletmıştır. Burada kalınlık az da farketse direnci önemli ölçüde etkililediğini göstermiştir. Ayrıca polimer yoğunluğunun artmasıyla çözünmeyen mikron düzeydeki polimerler direnci daha da arttırdığı aşıkardır. 9 nolu membranın elektriksel direnci 41.43 ohm iken 10 nolu membran elektrik iletmemiştir. 9 nolu membran ile 10 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 2.3 kat ($0.21/0.48$) artmasıyla elektriksel direncin aşırı derecede artması kalınlığın iyonik membranlarda çok mühim olduğunu yine göstermiştir.

Tablo 4.1 membran kalınlığı, başlangıç su ayırma potansiyeli, membran dayanımı, temas açısı ve membran su alma kapasitesi açısından incelendiği zaman, membran dayanımı arttığında başlangıç su ayırıştırma potansiyelinin, su alma kapasitesinin arttığı fakat membran dayanımının uygulama koşullarındaki çok az bir farklılığın tesiri sonucu, bazen arttığı bazen de düştüğü görölmüştür. Bu duruma örnek olarak 1 ve 2 nolu, 3 ve 4 nolu, 5 ve 6 nolu membranlar gösterilebilir. Membran kalınlığın artmasıyla membran dayanımının artması beklenen bir sonuç olmuştur. Ayrıca membran kalınlığının su ayırıştırma potansiyeli ile de doğru orantılı bir ilişkisi olmuştur. Membran kalınlığını artması su alma kapasitesini artırmış ve dolaylı olarak temas açısını düşürmesi kalın membranın daha çok su adsorplama kapasitesinin olacağına dayandırılmıştır.

4.2. Çözücüsü Kloroform Olan ve FeCl₃ ile Adsorplanan BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri

Çözücüsü kloroform olan ve FeCl₃ ile adsorplanan membranlarının bazı fiziksel ve elektriksel özellikleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Bu bipolar membranların katyon tarafı % 20 ve % 25'lik sülfonlu polibütadien-co-strin ve %5'lik plastikleştiricilerin kloroformda çözünmesinden elde edilmiştir. Anyon tarafı ise %17'lik poliklorometilstrin ve polistrien karışımının kloroformda çözünmesi ile farklı amin gruplarının dahili ile elde edilmiştir. Ayrıca bu gruptaki bipolar membranların katyon değiştirici tabakası FeCl₃ ile temas ettirilip öylece üzerine anyon değiştirici tabaka dökülmüştür.

13 nolu membran kalınlığı 0,25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 10.5 V, membran su alma kapasitesi % 21.3 membran dayanımı 1043.3 Mpa ve temas açısı ise 44.95±0.45 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 13 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml NNN^IN^I diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 14 nolu membran kalınlığı 0,35 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi % 21.9 membran dayanımı 1137.67 Mpa ve temas açısı ise 59.45±0.83 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 14 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml NNN^IN^I diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 15 nolu membran kalınlığı 0.19 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 11.5 V, membran su alma kapasitesi %18.8 membran dayanımı 1165.43 Mpa ve temas açısı ise 69.7±0.46 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 15 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml NNN^IN^I diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 16 nolu membran kalınlığı 0.38 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi % 23.8 membran dayanımı 611.81 Mpa ve temas açısı ise 52.11±1.56 olarak belirlenmiştir.

17 nolu membran kalınlığı 0,30 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 9.9 V, membran su alma kapasitesi %25.4 membran dayanımı 402.52 Mpa ve temas açısı ise 61.62±0.6 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 17 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml NNN^IN^I diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 18 nolu membran kalınlığı 0.37 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 10.5 V, membran su alma kapasitesi %34.2 membran dayanımı 519.72 Mpa ve temas açısı ise 56.1±0.71 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 18 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml NNN^IN^I diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. Bunun yanında 13 ve 14 nolu membranlar %2'lik FeCl₃ ile muamele edilirken 15 ve 16 nolu membranlar %4'lük FeCl₃ ile muamele edilmiştir. 17 ve 18 nolu membranlar ise %6'luk FeCl₃ ile muamele edilmiştir.

Tablo 4.2. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl₃ ile adsorplanan bipolar membranların özellikleri

No	Katyonik Taraf	Anyonik Taraf	Anyon Grubu	Membran Kalinlığı mm	Başlangıç Su Ayırma Potansiyeli V	Elektiriksel Direnç Ω	Membran Su Alma Kapasitesi %	Membran Dayanımı Mpa	Temas Açısı %
13	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroform da çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %2'lik FeCl ₃ ile muamele edilmiştir.	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroform da çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.25	10.5	11.7	21.3	1043.3	44.95±0.45
14	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroform da çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %2lik FeCl ₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroform da çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.35	-	-	21.9	1137.67	59.45±0.83
15	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroform da çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %4lik FeCl ₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroform da çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.19	11.5	34.5	18.8	1165.43	69.7±0.46
16	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroform da çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %4lik FeCl ₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroform da çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.38	-	-	23.8	611.81	52.11±1.56
17	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroform da çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %6'lik FeCl ₃ ile muamele edilmiştir.	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroform da çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.30	9.9	9.24	25.4	402.52	61.62±0.6
18	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroform da çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %6lik FeCl ₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroform da çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.37	10.5	27.78	34.2	519.72	56.1±0.71

Tablo 4.2. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl₃ ile adsorplanan bipolar membranların özellikleri (devamı)

19	%25 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %2'lik FeCl₃ ile muamele edilmiştir.	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.25	-	-	24.93	903.32	55.52±0.31
20	%25'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %2lik FeCl₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.35	-	-	23.9	1001.4	68.33±0.39
21	%25 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %4'lik FeCl₃ ile muamele edilmiştir.	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.31	12.4	15.91	22.8	1304.15	64.14±0.89
22	%25'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %4'lik FeCl₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.37	15.2	25.7	20.5	721.41	70.88±0.15
23	%25'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %6lik FeCl₃ ile muamele edilmiştir	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.24	9.3	12.75	25	1039.52	66.74±0.16
24	%25'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştiricinin kloroformda çözünmesi ile elde edilmiştir. Ayrıca %6'lik FeCl₃ ile muamele edilmiştir.	%17'lik (2,5gr pkms+12,5gr p.strien)'nin kloroformda çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.3	-	-	20	427.87	66.17

19 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi % 24.93 membran dayanımı 903.32 Mpa ve temas açısı ise 55.52 ± 0.31 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 19 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 20 nolu membran kalınlığı 0,35 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi %23.9 membran dayanımı 1001.4 Mpa ve temas açısı ise 68.33 ± 0.39 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 20 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 21 nolu membran kalınlığı 0.31 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 12.4 V, membran su alma kapasitesi %22.8 membran dayanımı 1304.15 Mpa ve temas açısı ise 64.14 ± 0.89 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 21 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 22 nolu membran kalınlığı 0.37 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 15.2 V, membran su alma kapasitesi % 20.5 membran dayanımı 721.41 Mpa ve temas açısı ise 70.88 ± 0.15 olarak belirlenmiştir.

23 nolu membran kalınlığı 0.24 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 9.3 V, membran su alma kapasitesi %25 membran dayanımı 1039.52 Mpa ve temas açısı ise 66.74 ± 0.16 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 23 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 24 nolu membran kalınlığı 0.3 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli >31 V, membran su alma kapasitesi % 20 membran dayanımı 427.87 Mpa ve temas açısı ise 66.17 ± 0.00 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 24 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. Bunun yanında, 19 ve 20 nolu membranlar %2'lik FeCl_3 ile muamele edilirken 21 ve 22 nolu membranlar %4'lük FeCl_3 ile muamele edilmiştir. 23 ve 24 nolu membranlar ise %6'lık FeCl_3 ile muamele edilmiştir.

4.2.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi

Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan membranların elektriksel özellikleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan membranlara polimer yoğunluğunun elektriksel direnç etkisini 13 ve 19 nolu ile 17 ve 24 nolu membranlar üzerinden incelediğimizde, polimer yoğunluğunun artışı membran direncini arttırdığı aşikar bir şekilde ortaya çıkmıştır. 13 ve 19 nolu membranların kalınlıkları ve katılan amin grupları aynıyken 13 nolu membranın katyonik polimer yoğunluğu %20, 19 nolu membranın katyonik polimer yoğunluğu % 25 olmuştur. Aynı durum 17 ve 24 nolu membranlar için de geçerli olmuştur. 13 nolu membranın elektriksel direnci 11.7 ohm olarak ölçülmüşken, 19 nolu membran polimer yoğunluğunun artması ile

elektiriksel direnci hesaplanamamıştır. Bu durum polimer yoğunluğunun elektiriksel direnç üzerinde etkisini apaçık göstermiştir.

Ayrıca tablo 4.2 çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranların başlangıç su ayırma potansiyeli, membran su alma kapasitesi, membran dayanımı ve temas açısını göstermektedir. Tablo 4.2'yi polimer yoğunluğunun etkisinin bu parametrelere etkisini göstermek için incelediğimizde, polimer yoğunluğunun artması başlangıç su ayırıştırma potansiyelini ve su alma kapasitesini arttırmış olup membran dayanımı azaltmıştır. 13 nolu membranın başlangıç su ayırıştırma potansiyeli 10.5 V iken 19 nolu membranın elektiriksel direnci çok yüksek olması sebebiyle ölçülememiştir. Aynı durum 17 ve 24 nolu bipolar membranlar içinde gerçekleşmiştir. Genel olarak polimer yoğunluğunun artması ile membran dayanımı artmış olmasına rağmen 13 ve 19 nolu membranda tersi gerçekleşmiştir. Örneğin 13 nolu membranın çekme dayanımı 1043.3 Mpa iken 19 nolu membranın çekme dayanımı 903.32Mpa olmuştur. Çekme dayanımı açısından aynı durum 17 ve 24 nolu membranlar için gerçekleşmemiştir. Bu membranlarda polimer yoğunluğunun artması genel manada çekme dayanımını arttırmıştır.

4.2.2. FeCl_3 Etkisi

13 nolu membranın elektiriksel direnci 11.7 ohm iken 15 nolu membranın elektiriksel direnci 34.5 ohm olduğu Tablo 4.2'de ifade edilmiştir. 13 nolu membran %2'lik FeCl_3 ile muamele edilmişken 15 nolu membran %4'lük FeCl_3 ile muamele edilmiş ve 15 nolu membranın kalınlığı (0.19 mm) 13 nolu membrandan (0.25 mm) az olmasına rağmen 13 nolu membranın direncinin 15 nolu'dan yüksek olması 15 nolu membranın 13 noluya göre daha az yoğun olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda 15 nolu membranın daha yoğun FeCl_3 ile muamele edilmesi elektiriksel direncin daha az olmasını gerektirirken yüksek olması membranın döküm şartlarındaki farklılıktan kaynaklanmış olduğu düşünülmüştür. 14 nolu membranın kalınlığı 18 nolu membrana göre daha az olmasına rağmen 14 nolu membranın elektriği iletememesi aksine 18 nolu membranın elektiriği iletmesi, 18 nolu membranın %6'lık FeCl_3 ile muamele edilmiş olması ve 14 nolu membranın ise %2'lik FeCl_3 ile muamele edilmiş olmasından kaynaklandığını göstermiştir. Bu uygulamada FeCl_3 yoğunluğunun artması elektiriksel iletkenliği arttırdığını dolayısıyla elektiriksel direncin düşürdüğünü göstermiştir.

Tablo 4.2'deki parametreleri, adsorplanan FeCl_3 miktarının Etkisi olarak incelediğimizde, FeCl_3 miktarı arttıkça membran su alma kapasitesi artmış fakat membran dayanımı ve başlangıç su ayırıştırma potansiyeli azalmış olduğu anlaşılmıştır. Bu durumu 16 ve 18 ile 13 ve 17 nolu membranlarda da görebilmekteyiz. FeCl_3 'ün bu membranlar üzerine etkisi olumlu yönde olmuştur.

4.2.3. Membran Kalınlığı Etkisi

17 nolu membranın elektiriksel direnci 9.24 ohm iken 18 nolu membranın elektiriksel direnci 27.7 ohm olmuştur (Tablo 4.2). Burada da kalınlık farkı yaklaşık 1.23 kat olmuştur. Bu duruma sebep kalınlık ve döküm şartlarıdır. 14 ve 16 nolu membranlar kalınlık ve FeCl_3 yoğunluğu farkından dolayı elektiriğı iletememiştir. Şekil 4.5 de bu membranların elektiriksel dirençlerini ifade etmektedir 19 ve 20 nolu membranlar elektiriğı iletmemiştir. 21, 22 ve 23 nolu membranların sırasıyla elektiriksel dirençleri ise 15.92, 25.71 ve 12.75 ohm olarak ölçülmüştür. Burada bakıldığı zaman, 21 ve 22 nolu membranların adsorplanan FeCl_3 oranları %4 katılan amin grupları her ikisi için de diamin propan ve trietilamin yani bütün özellikleri aynı sadece 21 nolu membranın kalınlığı 0.31mm ve 22 nolu membranın kalınlığı ise 0.37 mm olmasından dolayı elektiriksel dirençler farklı olmuştur. 23 nolu membranın ise hem kalınlığı 0.24 mm olması hemde adsorplanan FeCl_3 oranının %6 olması sebebiyle elektiriksel direncin düşük olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.2 membran kalınlığının, çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranların başlangıç su ayırma potansiyeli, membran dayanımı, temas açısı ve membran su alma kapasitesi açısından incelendiği zaman membran kalınlığı arttığında başlangıç su ayırıştırma potansiyelinin, su alma kapasitesinin ve membran dayanımının arttığı görülmüştür. Bu duruma örnek olarak 13 ve 14 nolu, 15 ve 16 nolu, 23 ve 24 nolu membranlar gösterilebilmiştir. Membran kalınlığının artmasıyla membran dayanımının artması beklenen bir sonuç olmuştur. Membran kalınlığını artması su alma kapasitesini artırmış ve kalın membranın daha çok su adsorplama kapasitesinin olacağını bir daha göstermiştir.

4.3. Çözücüsü DMF Olan BPM'lerin Bazı Elektiriksel ve Fiziksel Özellikleri

Çözücüsü **dimetilformamid** olan bipolar membranların bazı fiziksel ve elektiriksel özellikleri Tablo 4.3'de gösterilmiştir. Bu bipolar membranların katyon tarafı, % 20'lik sülfonlu polibütadien-co-strin ve % 5'lik plastikleştiricilerin kloroformda çözünmesinden elde edilmiştir. Anyon tarafı ise 25-28 arasındaki membranlar için polimer yoğunluğu % 17, 29-32 arasındaki membranlar için % 20 ve 33-36 arasındaki membranlar için %25'lik polistrien ve poliklorometilstrin karışımının dimetilformamid'de çözünmesiyle elde edilmiştir. Tablo 4.3'teki membranların farklılığı amin grupları, membran kalınlığı ve çözücü cinsinden kaynaklanmaktadır.

25 nolu membran kalınlığı 0.15 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 2.1 V, membran su alma kapasitesi % 44.7 membran dayanımı 494.23 Mpa ve temas açısı ise 69.27 ± 0.13 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 25 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 26 nolu membran kalınlığı 0.10 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.5 V, membran su alma kapasitesi % 45.68 membran dayanımı 933.93 Mpa ve temas açısı ise 52.58 ± 0.76 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 26 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 27 nolu membran kalınlığı 0.3 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1 V, membran su alma kapasitesi % 44.3 membran dayanımı 130.72 Mpa ve temas açısı ise 50.23 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 27 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır. 28 nolu membran kalınlığı 0.2 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.1 V, membran su alma kapasitesi %33.7 membran dayanımı 630.04 Mpa ve temas açısı ise 78.60 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 28 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır.

29 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 4 V membran su alma kapasitesi % 49.1 membran dayanımı 133.07 Mpa ve temas açısı ise 72.89 ± 0.63 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 29 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 30 nolu membran kalınlığı 0.20 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.6 V, membran su alma kapasitesi % 27.6 membran dayanımı 283.17Mpa ve temas açısı ise 73.14 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 30 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 31 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 3.7 V, membran su alma kapasitesi %57.3 membran dayanımı 231.3 Mpa ve temas açısı ise 77.74 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Bunun yanında, 31 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır. 32 nolu membran kalınlığı 0.21 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.9 V, membran su alma kapasitesi %

Tablo 4.3. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranların özellikleri

Membran No	Katyonik Taraf	Anyonik Taraf	Anyon Grubu	Membran Kalınlığı mm	Başlangıç Su Ayırma Potansiyeli V	Elektriksel Direnç Ω	Membran Su Alma Kapasitesi %	Membran Dayanımı Mpa	Temas Açısı %
25	%20 'Lik Sülfonlu Polibütadien-Costrin Ve %5 Lik Plastikleştiricinin Dimetilformamidde Çözünmesiyle Elde Edilmiştir	%17'lik (3gr Pkms+12gr P.Strien)+%5 Plastikleştirici'nin Dimetilformamidde Çözünüp Amin Gruplarının Katılmasıyla Elde Edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml Trietilamin	0.15	2.1	1.44	44.7	494.23	69.27±0.13
26	%20 'Lik Sülfonlu Polibütadien-Costrin Ve %5 Lik Plastikleştiricinin Dimetilformamidde Çözünmesiyle Elde Edilmiştir	%17'lik (3gr Pkms+12gr P.Strien)+%5 Plastikleştirici'nin Dimetilformamidde Çözünüp Amin Gruplarının Katılmasıyla Elde Edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml Trietilamin	0.10	1.5	0.59	45.68	933.93	52.58±0.76
27	%20 'Lik Sülfonlu Polibütadien-Costrin Ve %5 Lik Plastikleştiricinin Dimetilformamidde Çözünmesiyle Elde Edilmiştir	%17'lik (3gr Pkms+12gr P.Strien)+%5 Plastikleştirici'nin Dimetilformamidde Çözünüp Amin Gruplarının Katılmasıyla Elde Edilmiştir	4ml NNN ¹ N ¹ diamin propan	0.2	1	0.52	44.3	130.72	50.23±0.1
28	%20 'Lik Sülfonlu Polibütadien-Costrin Ve %5 Lik Plastikleştiricinin Dimetilformamidde Çözünmesiyle Elde Edilmiştir	%17'lik (3gr Pkms+12gr P.Strien)+%5 Plastikleştirici'nin Dimetilformamidde Çözünüp Amin Gruplarının Katılmasıyla Elde Edilmiştir	4ml NNN ¹ N ¹ diamin propan	0.3	1.1	0.36	33.7	630.04	78.60±0.1
29	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici'nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.25	4.0	2.12	49.1	133.067	72.89±0.63
30	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici'nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ¹ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.20	1.6	1.11	27.6	283.17	73.14±0.1

Tablo 4.3. Çözütüsü dimetilformamid olan bipolar membranların özellikleri (devamı)

31	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici' nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN'N ¹ diamin propan	0.25	3.7	3.48	57.3	231.3	77.74±0.53
32	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici' nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN'N ¹ diamin propan	0.21	1.9	1.96	48.8	134.8	76.04±0.1
33	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici' nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN'N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.18	1.6	1.83	47.9	245.17	83.69±0.1
34	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici' nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN'N ¹ diamin propan	0.22	1.8	2.8	42.7	247.43	75.28±0.2
35	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici' nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN'N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.20	-	2.32	42.2	328.49	67.32±1.26
36	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %6 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25'lik (4gr pkms+16gr p.strien)+%5 plastikleştirici' nin ve silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN'N ¹ diamin propan	0.25	3.1	4.32	47.8	248.8	84.63±0.13

48.8 membran dayanımı 134.8 Mpa ve temas açısı ise 76.04 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 32 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır.

33 nolu membran kalınlığı 0.18 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.6V membran su alma kapasitesi % 47.9 membran dayanımı 245.17 Mpa ve temas açısı ise 83.69 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 33 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 34 nolu membran kalınlığı 0.22 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.8 V, membran su alma kapasitesi % 42.7 membran dayanımı 247.43 Mpa ve temas açısı ise 75.28 ± 0.2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 33 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan dan sağlanmıştır. 35 nolu membran kalınlığı 0.20 mm, membran su alma kapasitesi % 42.2 membran dayanımı 328.49 Mpa ve temas açısı ise 67.32 ± 1.26 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 35 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 36 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 3.1V, membran su alma kapasitesi %47.8 membran dayanımı 248.8 Mpa ve temas açısı ise 84.63 ± 0.13 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 36 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır.

4.3.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi

31 nolu membranın elektiriksel direnci 3.48 ohm iken 32 nolu membranın elektiriksel direnci 1.96 ohm olduğu görülmüştür (Tablo 4.3). 29 nolu membran ile 31 nolu membranın kalınlıkları 0.25 mm olup aynı olmasına rağmen 29 nolu membranın amin grubu diamin propan+trietilamin ve 31 nolu membranın amin grubu sadece diamin propan olmuş olup önceki durumların aksine karışık olan amin grubu direnci daha fazla düşürmüştür. Bu duruma diğer bir sebepte anyon grubunun polimer yoğunluğunun % 17 den % 20 ye çıkartılmış olmasıdır. Aynı zamanda bu tabloya göre 36 nolu membranın elektiriksel direnci 4.32 ohm olmuştur. Diğerlerine göre 36 nolu membranın direncinin yüksek çıkması amin grubu ve kalınlıktan bir de anyon değiştirici tabakanın polimer yoğunluğu %20'den %25'e çıkmasından kaynaklanmıştır.

Tablo 4.3 ayrıca, çözücüsü dimetiformamid olan membranların başlangıç su ayırma potansiyeli, membran su alma kapasitesi, membran dayanımı ve temas açısını da göstermektedir. Polimer yoğunluğunun artmasıyla başlangıç su potansiyeli genelde artmıştır. Örneğin polimer yoğunluğu % 17 olan 28 nolu membranın başlangıç su ayırma potansiyeli 1.1V iken, polimer yoğunluğu % 20 olan 32 nolu membranın başlangıç su ayırma potansiyeli 1.9 V olmuştur. Aksine polimer yoğunluğu % 20 olan 30 nolu membranın su ayırma potansiyeli 2.2 V iken polimer

yoğunluğu % 25 olan 35 nolu membranın başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 1.9 V olmuştur. Bu durumun sebebinin yüksek ihtimalle polimer konsantrasyonu % 20 olan 30 nolu membranın polimerinin yeterince çözünmemiş olmasıdır. Ayrıca polimer yoğunluğunun artması membranın su alma kapasitesini ve membran dayanımını genel anlamda arttırmıştır.

4.3.2. Amin Çeşidi Etkisi

Çözücüsü dimetilformamid olan 4. Strateji membranlarının amin çeşidi etkisi Tabl 4.3'de gösterilmiştir. Bu tabloya göre 27 nolu membranın elektiriksel direnci 0.51ohm iken 28 nolu membranın elektiriksel direnci 0.36 ohm olmuştur. Burda da kalınlık farkı yaklaşık 1.5 kat olmasına rağmen 27 ve 28 nolu membranların dirençleri arasındaki fark 1.8 kat olmuş olup 25 ile 26 nolu membranların arasındaki fark kadar olmamıştır. Bu duruma sebep N^IN^IN^I diamin propan grubun tek başına N^IN^IN^I diamin propan ve trietil amin karışımından direnç açısından daha uygun olmasıdır. Bu tabloya göre 33 nolu membranın elektiriksel direnci 1.83 ohm iken 34 nolu membranın elektiriksel direnci 2.8 ohm olmuştur. 33 nolu membran ile 34 nolu membran kalınlık ve amin grubu yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 1.22 kat (0.18/0.22) artmasıyla elektiriksel direncin yaklaşık 1ohm kadar artması kalınlığın ve amin grubunun iyonik membranlarda mühim olduğunun burdada bir göstergesi olmuştur.

4.3.3. Membran Kalınlığı Etkisi

Membran kalınlığı etkisi açısından incelendiğinde, 25 nolu membranın elektiriksel direnci 1.44 ohm iken 26 nolu membranın elektiriksel direnci 0.59 ohm olmuştur. 25 nolu membran ile 26 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 1.5 kat (0.10/0.15) artmasıyla elektiriksel direncin yaklaşık 3 kat artması kalınlığın iyonik membranlarda çok mühim olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca 29 nolu membranın elektiriksel direnci 2.12 ohm iken 30 nolu membranın elektiriksel direnci 1.11 ohm olmuştur. 29 nolu membran ile 30 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 1.25 kat (0.2/0.25) artmasıyla elektiriksel direncin yaklaşık 2 kat artması kalınlığın önemini göstermiştir. 33 nolu membranın elektiriksel direnci 1.83 ohm iken 34 nolu membranın elektiriksel direnci 2.8 ohm olmuştur. 33 nolu membran ile 34 nolu membran kalınlık amin grubu yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 1.22 kat (0.18/0.22) artmasıyla elektiriksel direncin yaklaşık 1ohm kadar artması kalınlığın ve amin grubunun iyonik membranlarda mühim olduğunun burada da bir göstergesi olmuştur (Tablo 4.3).

Tablo 4.3 membran kalınlığının çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranların başlangıç su ayırma potansiyeli, membran dayanımı, temas açısı ve membran su alma kapasitesi açısından incelendiği zaman membran kalınlığı arttığında başlangıç su ayrıştırma potansiyelinin, su alma kapasitesinin ve membran dayanımının arttığı görülmüştür. Bu duruma örnek olarak 29 ve 30 nolu 31 ve 32 nolu, 35 ve 36 nolu membranlar gösterilebilir. Membran kalınlığının artmasıyla membran dayanımının artması beklenen bir sonuç olmuştur. Membran kalınlığının artması su alma kapasitesini artırmış ve kalın membranın daha çok su adsorplama kapasitesinin olacağını bir daha göstermiştir. Örneğin 29 nolu membranın kalınlığı 0.25 mm olmuşken 30 nolu membranın kalınlığı 0,20 mm olmuştur. Buna karşılık 29 nolu membranın su alma kapasitesi % 49.1 iken 30 nolu membranın su alma kapasitesi % 27.6 olmuştur.

4.3.4. Çözücü Cinsi Etkisi

Çözücülerini farklı iki stratejinin özellikleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.3’de gösterilmiştir. Bu kapsamda Çözücü farkı hariç diğer özellikleri hemen hemen aynı olan çözücüsü kloroform olan membranların (0-12 no arası membranlar) elektriksel dirençleri ile çözücüsü dimetilformamid olan membranların (24-36 no arası membranlar) elektriksel dirençleri arasında büyük bir fark olması çözücü cinsinin önemini göstermektedir. 0-12 arasındaki membranlar kloroformda çözünürken 24-36 no arasındaki membranlar ise dimetil formamidde çözünmüştür. Kloroformda çözünen 0-12 arası membranların elektriksel dirençleri yaklaşık olarak 5-40 ohm arasında değişirken dimetil formamidde çözünen 24-36 nolu membranların elektriksel dirençleri ise 0.3-4 ohm arasında olmuştur. Bu duruma sebep olarak çözücüsü kloroform olan membranların çözücüsü dimetilformamid olan membranlara nazaran koagülasyon banyosunda daha geç oluşmasıdır.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.3’ün verileri kıyaslandığında çözücü farkının büyük bir etkisinin olduğu ortaya çıkmıştır. Örneğin çözücüsü kloroform olan 1 nolu membranın kalınlığı 0.13 mm, başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 8.4 V, su alma kapasitesi % 18.4 ve membran dayanımı 786 Mpa iken çözücüsü dimetilformamid olan 25 nolu membranın kalınlığı 0.15 mm, başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 2.1V, su alma kapasitesi % 44.7 ve membran dayanımı 494.23 Mpa olmuştur. Yukarıdaki verileri dikkate aldığımızda çözücü cinsinin etkisi açık görülmüştür. Çözücü cinsinin etkisinin bu kadar farklı olmasının temel sebebi çözücünün koagülasyon banyosundaki suya geçme süresinin farklı olmasıdır.

4.4. Çözücüsü DMF Olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li BPM'lerin Bazı Elektriksel ve Fiziksel Özellikleri

Çözücüsü **dimetilformamid olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li** bipolar membranların bazı fiziksel ve elektrikli özellikleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Bu bipolar membranların katyon tarafı, % 20'lik sülfonlu polibütadien-co-strin ve % 5'lik plastikleştiricilerin kloroformda çözünmesinden elde edilmiştir. Anyon tarafı ise 25 ve 28 nolu arasındaki membranlar için polimer yoğunluğu % 17, 29 ve 32 nolu arasındaki membranlar için % 20 ve 33 ve 36 nolu arasındaki membranlar için % 25'lik laboratuvar şartlarında polistrienden üretilen poliklorometilstrin dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir.

37 nolu membran kalınlığı 0,19 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 2.3 V, membran su alma kapasitesi % 61.6 membran dayanımı 270.25 Mpa ve temas açısı ise 70.06 ± 0.15 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 37 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 38 nolu membran kalınlığı 0,28 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 3.9 V, membran su alma kapasitesi % 61.4 membran dayanımı 360.54 Mpa ve temas açısı ise 75.26 ± 0.13 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 38 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 39 nolu membran kalınlığı 0.25 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.5 V, membran su alma kapasitesi % 57.7 membran dayanımı 230.86 Mpa ve temas açısı ise 76.35 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 39 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan dan sağlanmıştır. 40 nolu membranın kalınlığı 0.32 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 2.8 V, membran su alma kapasitesi % 57 membran dayanımı 343.72 Mpa ve temas açısı ise 65.91 ± 0.59 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 40 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır.

41 nolu membran kalınlığı 0.42 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 3.3 V, membran su alma kapasitesi % 63 membran dayanımı 290.80 Mpa ve temas açısı ise 85.97 ± 0.25 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 41 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 42 nolu membran kalınlığı 0.42 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.9 V, membran su alma kapasitesi % 59.3 membran dayanımı 1078.77 Mpa ve temas açısı ise 67.54 ± 0.43 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 42 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan dan sağlanmıştır. 43 nolu membran kalınlığı 0.35 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 2.6 V, membran su alma kapasitesi % 69.6 membran dayanımı 308.29 Mpa ve temas açısı ise 77.85 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 43 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan dan sağlanmıştır. 44 nolu membran kalınlığı 0.22 mm, başlangıç su

Tablo 4.4. Çözücüsü dimetilformamid olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li bipolar membranların özellikleri

Membran No	Katyonik Taraf	Anyonik Taraf	Anyon Grubu	Membran Kalınlığı Mm	Başlangıç Su Ayırma Potansiyeli V	Elektiriksel Direnç Ω	Membran Su Alma Kapasitesi %	Membran Dayanımı Mpa	Temas Açısı %
37	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%17'lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+slikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.19	2.3	1.5	61.6	270.25	70.06±0.15
38	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%17'lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+slikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.28	3.9	2.17	61.4	360.54	75.26±0.13
39	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%17'lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+slikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ³ N ¹ diamin propan	0.25	1.5	2.56	57.7	230.86	76.35±0.10
40	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%17'lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+slikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ³ N ¹ diamin propan	0.32	2.8	3.12	57	343.72	65.91±0.59
41	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20'lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+slikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN ³ N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.42	3.3	3.22	63	290.80	85.97±0.25
42	%20 'lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20'lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+slikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN ³ N ¹ diamin propan	0.42	1.9	2.49	59.3	1078.77	67.54±0.43

Tablo 4.4. Çözücüsü dimetilformamid olan ve Polistrinden Üretilen PKMS’li bipolar membranların özellikleri (devamı)

43	%20 ‘lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20’lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN’N ¹ diamin propan	0.35	2,6	1.66	69,6	308.29	77.85±0.1
44	%20 ‘lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%20’lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN’N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.22	1.8	1.48	54,4	395.14	81.65±0.13
45	%20 ‘lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25’lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN’N ¹ diamin propan	0.2	8.3	9	54	748.01	70.9±0.39
46	%20 ‘lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25’lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	4ml NNN’N ¹ diamin propan	0.1	4	2.95	45.2	460.93	83.37±0.1
47	%20 ‘lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25’lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN’N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.35	1.8	1.47	60	317.05	78.62±0.1
48	%20 ‘lik sülfonlu polibütadien-costrin ve %5 lik plastikleştirici ve silikonun dimetilformamidde çözünmesiyle elde edilmiştir	%25’lik klorometilasyona tabi tutulmuş p.strien+%5 plastikleştirici+silikonun dimetilformamidde çözünüp amin gruplarının katılmasıyla elde edilmiştir	2ml NNN’N ¹ diamin propan + 2ml trietilamin	0.42	3.8	2.84	60.8	445.25	80.40±0.15

ayırma potansiyeli 1.8 V, membran su alma kapasitesi % 54.4 membran dayanımı 395.14 Mpa ve temas açısı ise 81.65 ± 0.13 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 48 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır.

45 nolu membran kalınlığı 0.2 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 8.3 V, membran su alma kapasitesi % 54 membran dayanımı 748.01 Mpa ve temas açısı ise 70.9 ± 0.39 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 45 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan dan sağlanmıştır. 46 nolu membran kalınlığı 0.1 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 4 V, membran su alma kapasitesi % 45.2 membran dayanımı 460.93 Mpa ve temas açısı ise 83.37 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Bunun yanında 46 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 4ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propandan sağlanmıştır. 47 nolu membran kalınlığı 0.35 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 1.8 V, membran su alma kapasitesi % 60 membran dayanımı 317.05 Mpa ve temas açısı ise 78.62 ± 0.1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 47 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan ve 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır. 48 nolu membran kalınlığı 0.42 mm, başlangıç su ayırma potansiyeli 3.8 V, membran su alma kapasitesi % 60.8 membran dayanımı 444.25 Mpa ve temas açısı ise 80.40 ± 0.15 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 48 nolu bu membranın anyon tabakasındaki amin grubu da 2 ml $\text{NNN}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}$ diamin propan + 2 ml trietilamin karışımından sağlanmıştır.

4.4.1. Polimer Yoğunluğu Etkisi

Çözücüsü dimetilformamid olan ve lab. şartlarında üretilen PKMS'den elde edilen bipolar membranların özellikleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Bu tabloya göre 43 nolu membranın elektriksel direnci 1.66 ohm iken 44 nolu membranın elektrikselsel direnci 1.47 ohm olmuştur. Aynı zamanda Anyon değiştirici tabakanın polimer yoğunluğu da burada etkili rol oynamıştır. Örneğin 40 nolu membran ile 43 nolu membran hemen hemen aynı özelliklere sahipken 40 nolu membranın anyon değiştirici tabakasının polimer yoğunluğu % 17 iken 43 nolu membranın ise % 20 olmuş 43 nolu membranın elektriksel direnci 40 nolu membranın elektrikselsel direncinin yarısı kadar olmuştur ($1.66/3.12$). Ayrıca bu tabloya göre 47 nolu membranın elektriksel direnci 1.47 ohm iken 48 nolu membranın elektrikselsel direnci 2.83 ohm olmuştur. Bu şartttada kalınlık ve polimer yoğunluğunun artması elektrikselsel direnci arttırmıştır. Çalışma geneline bakıldığı zaman denenen en uygun polimer yoğunluğunun %20 olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.4 çözücüsü dimetiformamid olan ve PKMS'si laboratuvar şartlarında üretilen membranların başlangıç su ayırma potansiyeli, membran su alma kapasitesi, membrane dayanımı ve temas açısını göstermektedir. Polimer yoğunluğunun artmasıyla başlangıç su potansiyeli değişkenlik göstermiştir. Örneğin polimer yoğunluğu % 17 olan 37 nolu membranın başlangıç su ayırma

potansiyeli 2.3 V iken, polimer yoğunluğu % 20 olan 44 nolu membranın başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 1.8 V olmuştur. Aksine polimer yoğunluğu % 20 olan 41 nolu membranın su ayrıştırma potansiyeli 3.3 V iken polimer yoğunluğu % 25 olan 48 nolu membranın başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 3.8 olmuştur. Ayrıca polimer yoğunluğunun artması membran su alma kapasitesini ve membran dayanımını genel anlamda arttırmıştır (Tablo 4.4).

4.4.2. Amin Çeşidi Etkisi

39 nolu membranın elektiriksel direnci 2.56 ohm iken 40 nolu membranın elektiriksel direnci 3.12 ohm olmuştur. Burda da kalınlık farkı yaklaşık 1.28 kat olmasına rağmen 39 ve 40 nolu membranların dirençleri arasındaki fark 37 ile 38 nolu membranların arasındaki fark kadar olmamıştır. Bu duruma sebebep NNN^IN^I diamin propan grubun tek başına NNN^IN^I diamin propan ve trietil amin karışımından direnç açısından daha uygun olmasıdır (Tablo 4.4).

41 nolu membranın elektiriksel direnci 3.22 ohm iken 42 nolu membranın elektiriksel direnci 2.49 ohm olmuştur. 41 nolu membran ile 42 nolu membran sadece kalınlık yönünden aynı amin grubu yönünden farklıdırlar. 41 nolu membrandaki amin grubu 2 ml NNNN diamin propan + 2 ml trietilamin iken 42 nolu membrandaki amin grubu 4 ml NNN^IN^I diamin propan olmuştur. Yukarıdaki bu durum bazen tek başına diamin propanın bazen de karışık aminin daha etkili olduğunu bir kez daha göstermiştir.

Tablo 4.4 membranların amin çeşidi etisi kapsamında incelendiği zaman tek çeşit aminin karışım amininden membran performansına etkisi daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Örneğin 41 nolu membran NNN^IN^I diamin propan ve trietil amin karışımından 42 nolu membran ise yalnız NNN^IN^I diamin propandan oluşmuştur. 41 nolu membranın başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 3.3 V iken 42 nolu membranın başlangıç su ayrıştırma potansiyeli 1.9 V olmuştur. Ayrıca 41 ve 42 nolu membranların membran dayanımları sırasıyla 290 ve 1080 Mpa olmuştur. Verilerden anlaşılaacağı üzere tek başına kullanılan amin karışım olarak kullanılan aminden başlangıç su ayrıştırma potansiyeli ve membran dayanımı açısından çok daha uygun olmuştur. Aksine su alma kapasitesi açısından tersi bir durum izlenmiştir.

4.4.3. Membran Kalınlığı Etkisi

37 nolu membranın elektriksel direnci 1.5 ohm iken 38 nolu membranın elektriksel direnci 2.17 ohm olmuştur. 37 nolu membran ile 38 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlığın yaklaşık 1.47 kat ($0.19/0.28$) artmasıyla elektriksel direnci 1.45 kat artması kalınlığın burda elektriksel dirençle ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. 45 nolu membranın elektriksel direnci 9 ohm iken 46 nolu membranın elektriksel direnci 2.95 ohm olmuştur. 45 nolu membran ile 46 nolu membran sadece kalınlık yönünden farklıdırlar. Kalınlık yarıya indiğinde elektriksel direnç ise bu şartta 3.6 kat azalmıştır. Kalınlığa bağlı olarak elektriksel direncin ters orantılı olduğu bilinmektedir. Ancak yaptığımız çalışmada ise bazı durumlarda da ters orantılı olmadığı gözükmemektedir. Bu durumun sebebi ise polimerlerin tam olarak çözünmemesi veya döküm şartları olduğu düşünülmektedir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4 membran kalınlığının çözücüsü dimetilformamid olan ve PKMS'si lab. şartlarında üretilen bipolar membranların başlangıç su ayırma potansiyeli, membran dayanımı, temas açısı ve membran su alma kapasitesi açısından incelendiği zaman membran kalınlığı arttığında başlangıç su ayırıştırma potansiyelinin, su alma kapasitesinin ve membran dayanımının arttığı görülmüştür. Bu duruma örnek olarak 45 ve 46 nolu 47 ve 48 nolu membranlar gösterilebilir. Membran kalınlığını artması su alma kapasitesini artırmış ve kalın membranın daha çok su adsorplama kapasitesinin olacağını bir daha göstermiştir. Örneğin 47 nolu membranın kalınlığı 0.35 mm olmuşken 48 nolu membranın kalınlığı 0,42 mm olmuştur. Aksine 42 nolu membranın kalınlığı 0.42mm su alma kapasitesi % 59.3 iken 43 nolu membranın kalınlığı 0,35 mm ve su alma kapasitesi % 69.6 olmuştur.

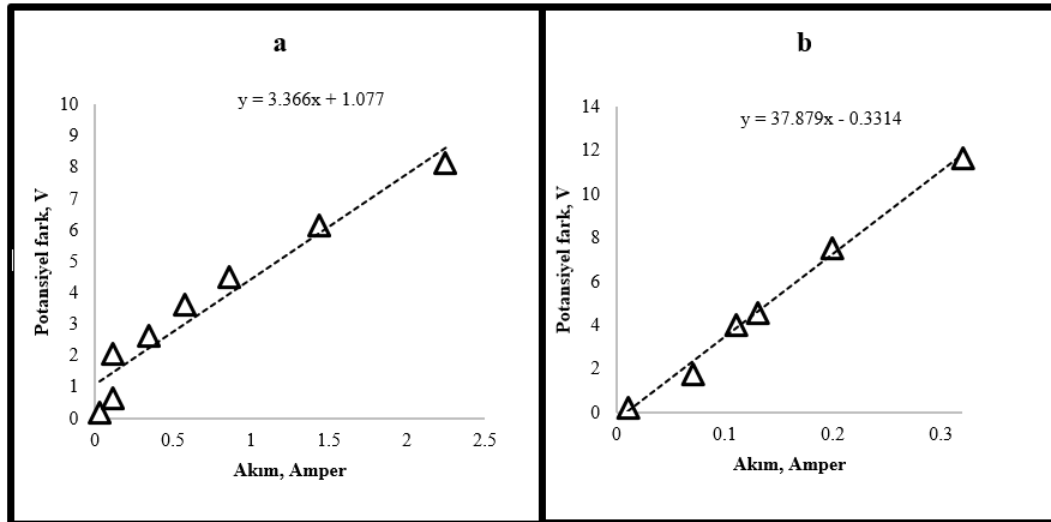
4.4.4. Üretilen PKMS Etkisi

Laboratuar şartlarında oluşturulan klorometilasyon katkılı 37 numaralı membran ile hazır olarak temin edilen etken polimeri pkms olan 25 numaralı membranların yakın özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle elektriksel dirençleri arasında ihmal edilebilecek kadar küçük fark görülmesi en dikkat çekici yanı olmuştur. Bu özellik, başlangıç su ayırıştırma potansiyellerinin birbirine yakın olması ile de doğrulanmıştır. Bu da kendi imalatımız pkms ile hazır temin edilen pkms arasında fark olmadığı gerçeğini göstermektedir. Benzer özellikler 38-40 ve 26-28 numaralı membranlar arasında gözlenmiştir. Tablo 4.3 ve Tablo 4.4 hazır ve üretilen PKMS etkisi açısından incelendiğinde üretilen PKMS'nin hazır PKMS'ye nazaran başlangıç su ayırıştırma potansiyeli, su alma kapasitesi, membran dayanımı açısından yüksek olmuştur. Örneğin 30 nolu PKMS'si hazır olan bipolar membranın başlangıç su ayırıştırma potansiyeli 1.6 V iken 44 nolu PKMS'si üretilen membranın 1.8 V olmuştur. Aynı şekilde 30 nolu membranın su alma kapasitesi ve membran dayanımı sırasıyla %27.6 ve 283Mpa

olmuşken 44 nolu membranın su alma kapasitesi ve membran dayanımı sırasıyla%54.4 ve 395Mpa olmuştur. Bu durum üretilen PKMS'nin hazır PKMS ile uygunluğunu hatta daha iyi olduğunu göstermiştir.

4.5. Anyon Değiştirici Membranların Bazı Fiziksel ve Elektiriksel Özellikleri

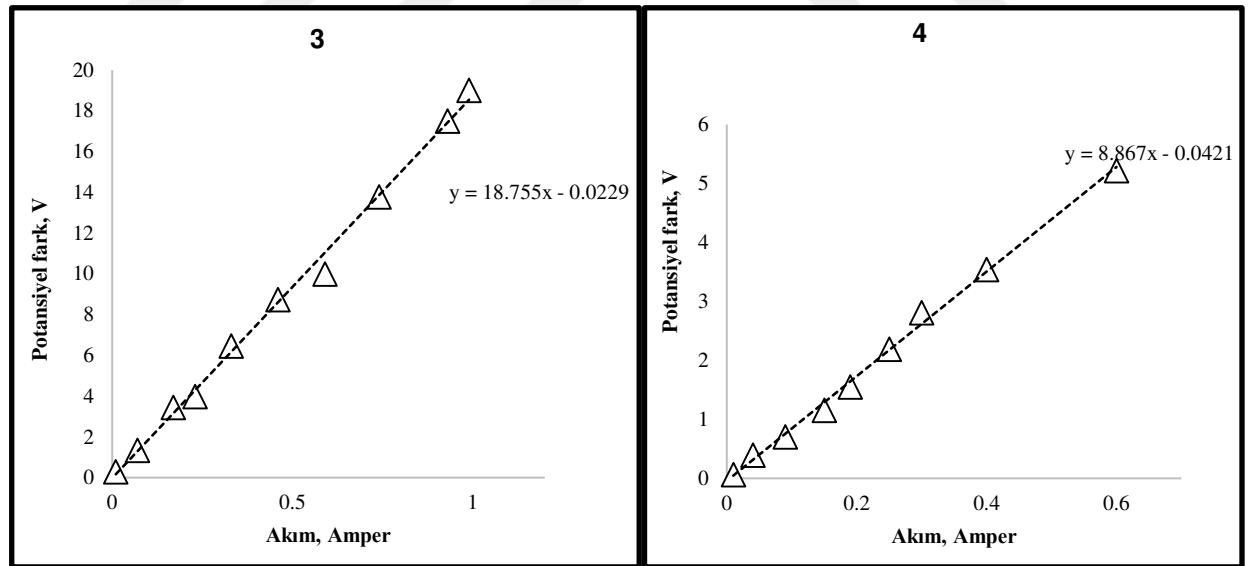
Aminleştirilmiş klorometilasyonlu polisülfon bazlı anyon değiştirici membranın direnç hesabı Şekil 4.14a'da gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere sisteme verilen akım ile membranlar arasındaki potansiyel fark ölçümü lineer olarak değişmiştir. Sisteme verilen akım 0.01 A - 2.5 A arasında olmuş buna karşılık ölçülen potansiyel fark ise 0.1-9 V arasında ölçülmüştür. Elektrodializ hücresinde elektrik akımının ilk gerçekleştiği sistem potansiyel farkı ise 1.2 V olmuştur. Polisülfon membranın elektiriksel direnci yaklaşık olarak 3.37 ohm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.14b aminleştirilmiş klorometilasyonlu polistrien bazlı anyon değiştirici membranın direnç hesabını göstermektedir. Sisteme verilen akım 0.01A-0.3A arasında olmuş buna karşılık ölçülen potansiyel fark ise 0.274-12V arasında ölçülmüştür. Elektrodializ hücresinde elektrik akımının ilk gerçekleştiği sistem potansiyel farkı ise 1.5 V olmuştur. Polistrin membranın elektiriksel direnci yaklaşık olarak 37.88 ohm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.14 'den de anlaşılabacağı üzere polisülfona amin gruplarının bağlanması polistrene bağlanmasına göre daha fazla elektrisel direnci düşürmüştür. Diğer bir deyişle polisülfonlar anyonik polimerler için daha uygundur.



Şekil 4.14. a) Polisülfon anyon değiştirici membranın elektiriksel direnci, b) Polistrien anyon değiştirici membranın elektiriksel direnci

4.6. Katyon Değiştirici Membranların Bazı Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri

Sülfonlanmış polibütadien-co-strin bazlı katyon değiştirici membranın direnç hesabı Şekil 4.15a'da gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere sisteme verilen akım ile membranlar arasındaki potansiyel fark ölçümü lineer olarak değişmiştir. Sisteme verilen akım 0.01A-1A arasında olmuş buna karşılık ölçülen potansiyel fark ise 0.31-20 V arasında ölçülmüştür. Elektrodializ hücresinde elektrik akımının ilk gerçekteştiği sistem potansiyel farkı ise 1.7 V olmuştur. Polibütadien-co-strin membranın elektriksel direnci yaklaşık olarak 18.76 ohm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15b sülfonlanmış polisülfon bazlı katyon değiştirici membranın direnç hesabını göstermektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere sisteme verilen akım ile membranlar arasındaki potansiyel fark ölçümü lineer olarak değişmiştir. Sisteme verilen akım 0.01A-0.6A arasında olmuş, buna karşılık ölçülen potansiyel fark ise 0.08-5.5V arasında ölçülmüştür. Elektrodializ hücresinde elektrik akımının ilk gerçekteştiği sistem potansiyel farkı ise 1.3 V olmuştur. Polisülfon membranın elektriksel direnci yaklaşık olarak 8.87 ohm olarak hesaplanmıştır. Şekilden, de anlaşıldığı üzere sisteme verilen akım ile membranlar arasındaki potansiyel fark ölçümü lineer olarak değişmiştir.

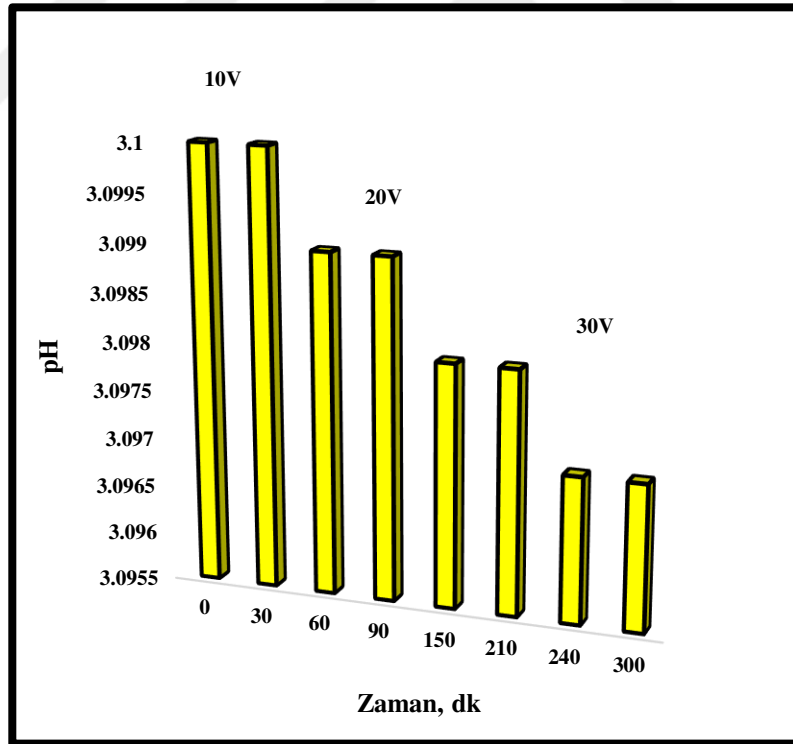


Şekil 4.15. a) Polibütadien-co-strin katyon değiştirici membranın elektriksel direnci, b) polisülfon katyon değiştirici membranın elektriksel direnci.

4.7. Bipolar Membranlardan EDBPM Hücresinde H₂SO₄ Üretimi

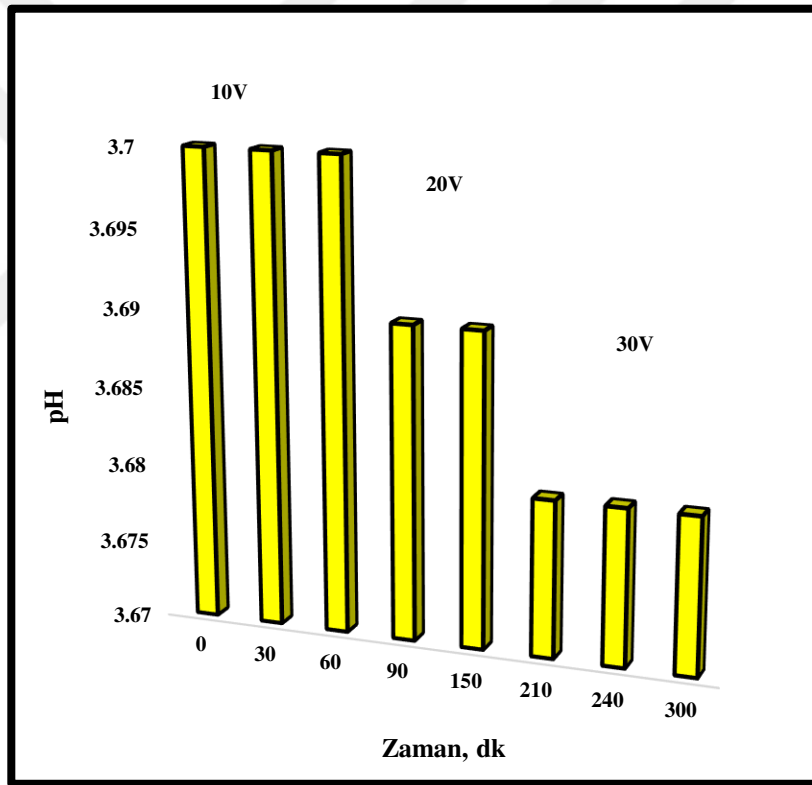
4.7.1. Çözücüsü Kloroform Olan Bipolar Membranlarda Na₂SO₄'ten H₂SO₄ Üretimi

Tez kapsamında üretilen bipolar membrandan asit üretimi denemeleri çeşitli voltaj ve tuz konsantrasyonu şeklinde belli sürelerde denenmiştir. Şekil 4.16, çözücüsü kloroform olan bipolar membranların 0.2M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ eldesinin zamana karşı pH ölçümünü göstermektedir. Çalışmanın başlangıcındaki pH 3.1 yani $7.9 \cdot 10^{-4}$ M sülfirik asittir. Sisteme 10 V 60 dk. boyunca uygulanmış olup, pH'da herhangi bir düşüş gözlemlenmemiştir. Güç kaynağını 20 V'a çıkardığımızda ise pH 3.099'a düşmüştür. 60-210 dk. arası bu voltajda çalışmamıza rağmen pH ancak 3.098'e düşebilmiştir. 210-240 dk. arası ise güç kaynağı 30 V'a çıkarılınca pH 3.0955'e düşebilmiştir. Çözücüsü kloroform olan membranları dirençlerinin çok yüksek olması sebebiyle asit üretiminde istenilen verim elde edilmemiştir. Dirençlerin yüksek olması arttırılan voltajda tesirsiz kalmıştır.



Şekil 4.16. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarında 0.2 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimi

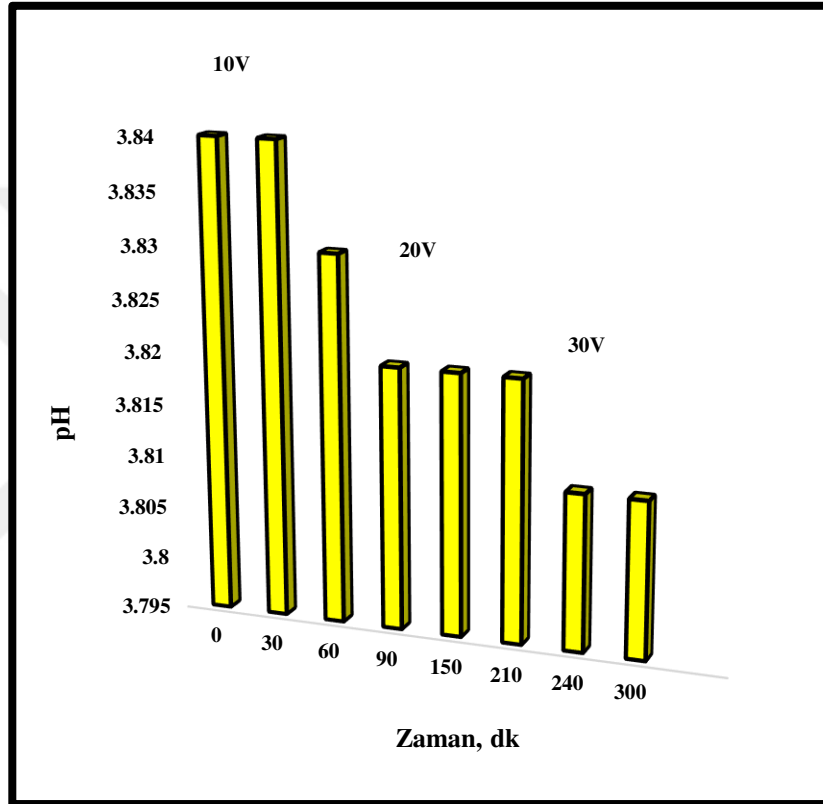
Şekil 4.17 ise **çözücüsü kloroform** olan membranlarının Na_2SO_4 konsantrasyonu 0.4 M olan toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik uygulanarak üretilen H_2SO_4 'ün zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Başlangıç pH 3.7 dir. Burada da 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı düşürmemiştir. Dolayısıyla uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmıştır. 90. dk. da pH 3.7'den 3.69'a düşmüştür. 90 - 150 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 3.69'a kadar düşürmüştür. Sodyum sülfat konsantrasyonun 0.2M'dan 0.4 M'a yükseltilmesi ile pH değişimi daha iyi olmuştur. 150. dk. da 30 V'luk enerji uygulanmış ve 210. dk. da pH 3.68'e düşmüştür. 210 - 300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik pH'yı değiştirmemiştir.



Şekil 4.17. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarında 0.4M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi

Şekil 4.18 **çözücüsü kloroform** olan membranlarında Na_2SO_4 konsantrasyonu 0.6 M olan toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik uygulanarak üretilen H_2SO_4 'ün zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Başlangıç pH 3.84 tür. Burda da 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı 3.84'ten 3.83'e düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış ve 90. dk. da pH 3.82'ye düşmüştür. 90- 210 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik en fazla 3.82'ye kadar

düşürmüştür. Sodyum sülfat konsantrasyonun 0.4M'dan 0.6 M'a yükseltilmesi ile pH değişimi daha iyi olmuştur. 210. dk. da 30 V'luk enerji uygulanmış ve 240. dk. da pH 3.81'e düşmüştür. 240-300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik pH'ı değiştirmemiştir. Çözücüsü kloroform olan membranlarının dirençlerinin yüksek olması sebebiyle verimli bir asit eldesi sağlanamamıştır.

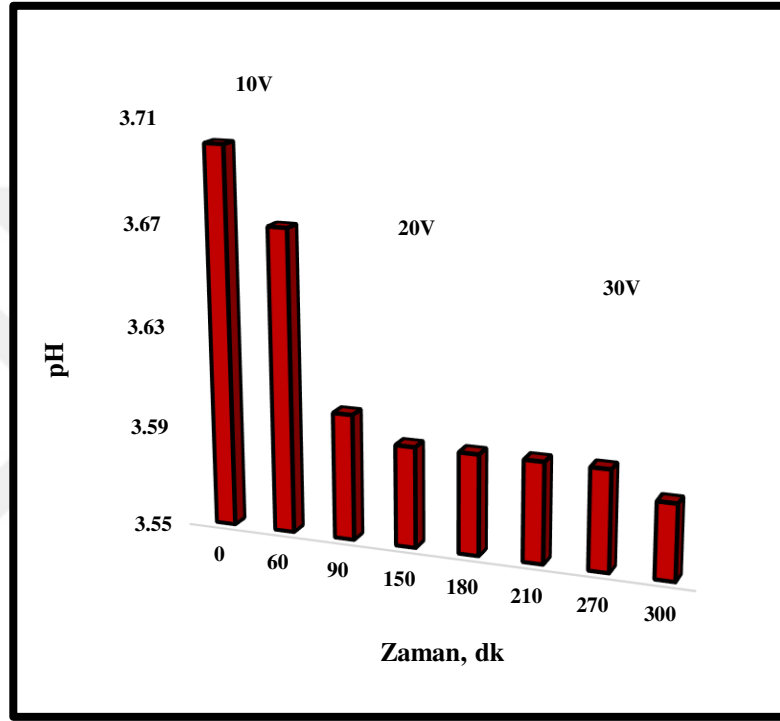


Şekil 4.18. Çözücüsü kloroform olan bipolar membranlarında 0.6 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimi

4.7.2. Çözücüsü kloroform ve FeCl₃ ile Adsorplanan Bipolar Membranlarda Na₂SO₄'ten H₂SO₄ Üretimi

Çözücüsü kloroform ve FeCl₃ ile Adsorplanan membranların Na₂SO₄ konsantrasyonu 0.2 M olan işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik uygulanarak üretilen H₂SO₄'ün zamana karşı pH değişimi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Başlangıç pH 3.7 dir. Burda 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'ı 3.7'den 3.67'ye düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış ve 90. dk. da pH 3.67'den 3.6'ya düşmüştür. 90 - 210 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'ı en fazla 3.59'a kadar düşürmüştür. 210.dk. da 30 V'luk enerji uygulanmış ve 240. dk.da pH 3.58'e düşmüştür. 240-300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik pH'ı değiştirmemiştir. Çözücüsü

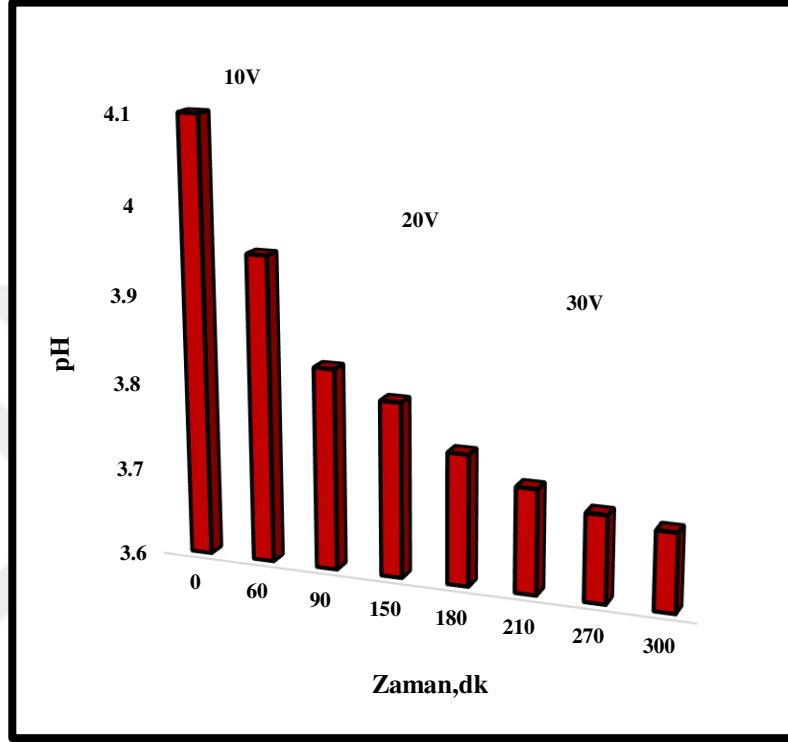
kloroform ve FeCl_3 ile adsorplanan membranları dirençlerinin çözücüsü kloroform olan membranlarına göre daha düşük olması sebebiyle verimli bir asit eldesi sağlanmıştır. Bu şartta 3.7'lik pH 3.58'e düşürülebilmektedir. Burada dikkate alacağımız diğer bir hususta 20 V' luk enerjinin bu şart için ideal olduğudur. Bu denemede toplam 0.22 kadar bir pH düşüşü gerçekleşmiştir.



Şekil 4.19. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranlarında 0.2 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi

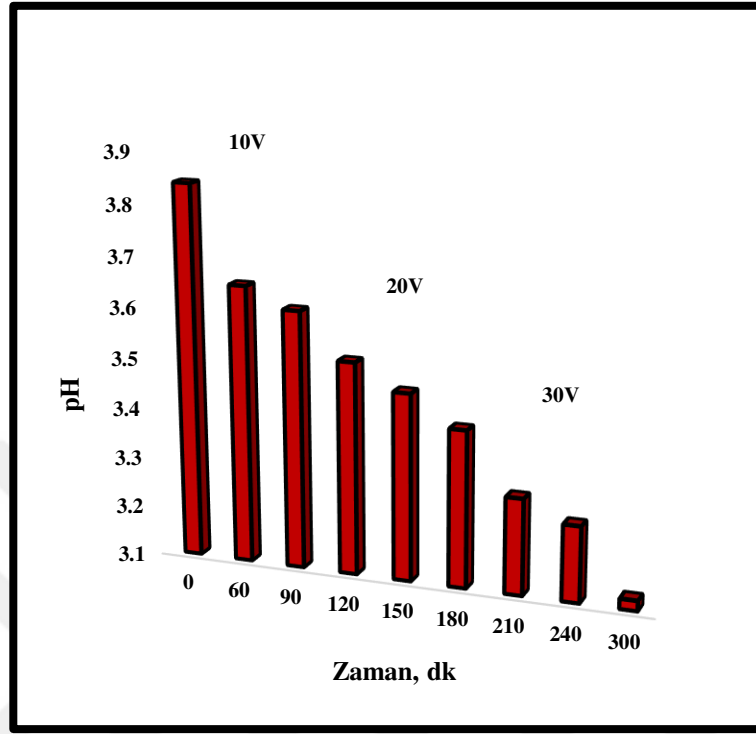
Şekil 4.20 Çözücüsü kloroform ve FeCl_3 ile adsorplanan membranlarının Na_2SO_4 konsantrasyonu 0.4 M, işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V'luk elektrik uygulanarak üretilen H_2SO_4 'ün zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Başlangıç pH 4.1 dir. Burada 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı 4.1'den 3.95'e düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış ve 90. dk. da pH 3.95'den 3.83'e düşmüştür. 90 - 210 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 3.59' a kadar düşürmüştür. 210.dk. da 30 V'luk enerji uygulanmış ve 240. dk. da pH 3.75'e düşmüştür. 240 - 300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik pH'yı 3.69'a düşürmüştür. Burada pH toplam 0.32 kadar düşürülmüştür. Aynı membranların Na_2SO_4 konsantrasyonu 0.2M olanda ise pH 0.22 kadar düşürülmüştür. Burada başlangıç tuz konsantrasyonunun etkisini görebilmekteyiz.

Toplam 0.22 kadar bir pH düşüşü gerçekleşmiştir. Çalışma süresince uygulanan voltajın artması ile pH daha da düşmüştür.



Şekil 4.20. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranlarında 0.4 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi

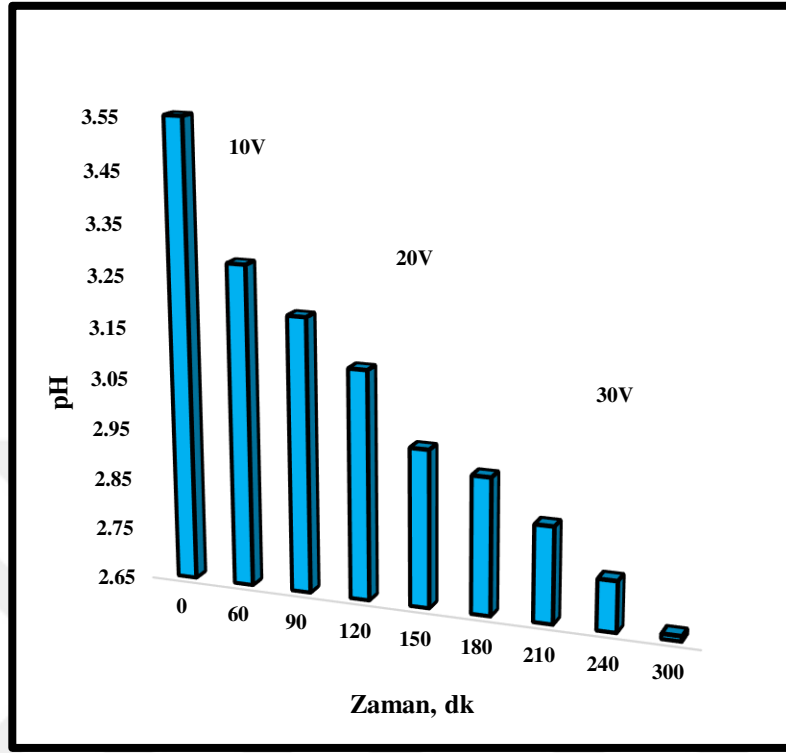
Şekil 4.21 **çözücüsü kloroform ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar** membranlarda 0,6 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimini göstermektedir. Bu stratejide Na_2SO_4 konsantrasyonu 0.6 M işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik uygulanmıştır. Başlangıç pH 3.84 tür. Burda 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı 3.82'den 3.65'e düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış ve 90. dk. da pH 3.65'den 3.61'e düşmüştür. 90 - 180 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 3.41'e kadar düşürmüştür. 210.dk. da 30 V'luk enerji uygulanmış ve 210. dk da pH 3.29'e düşmüştür. 240 – 300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik pH'yı 3.12'ye düşürmüştür. Bu şartta pH toplam 0.7 birim kadar düşmüştür. Aynı membranlar tuz konsantrasyonu 0.2M Na_2SO_4 olan denemede pH'yı 0.22, tuz konsantrasyonu 0.4 M Na_2SO_4 olanda pH'yı 0.32 ve tuz konsantrasyonu 0.6 M Na_2SO_4 olanda ise 0.7 birim kadar düşürmüştür. Bu durum apaçık başlangıç tuz konsantrasyonunun etkisini göstermiştir.



Şekil 4.21. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan bipolar membranlarında 0.6M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi

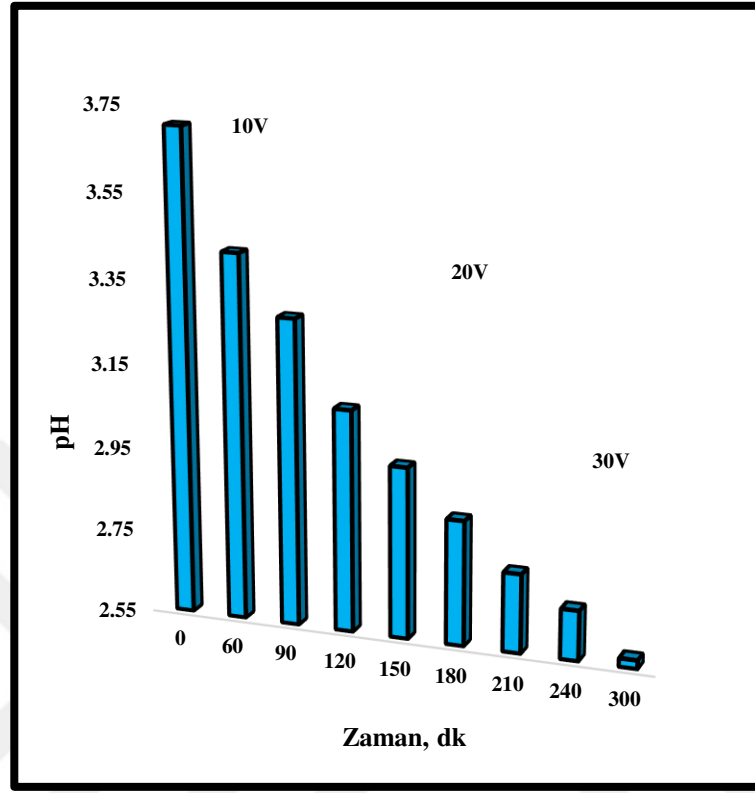
4.7.3. Çözücüsü Dimetilformamid Olan Bipolar Membranlarında Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 Üretimi

Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,2 M Na_2SO_4 'ten H_2SO_4 üretimi ne karşılık pH değişimi Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Bu şartta işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Asit kompartımanındaki başlangıç pH 3.55 olarak başlatılmıştır. Burada 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı 3.55'ten 3.28'e düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış olup 90. dk. da. pH 3.28'den 3.19'a düşmüştür. 90 - 150 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 2.96'ya kadar düşürmüştür. 150-300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik ise pH'yı 2.66'ya düşürmüştür. Bu denemede pH toplam 0.89 kadar düşürülmüştür. Çözücüsü dimetilformamid membranları direnç açısından diğer grup membranlarına göre çok düşük olması sebebiyle sodium sülfat tuzunun 0.2M olduğu deneme de bile önceki stratejilerin tuz konsantrasyonu 0.6 M olanlarından daha iyi performans göstermiştir. Bu durum elde edilen direnç sonuçlarında doğru olduğunun bir göstergesidir.



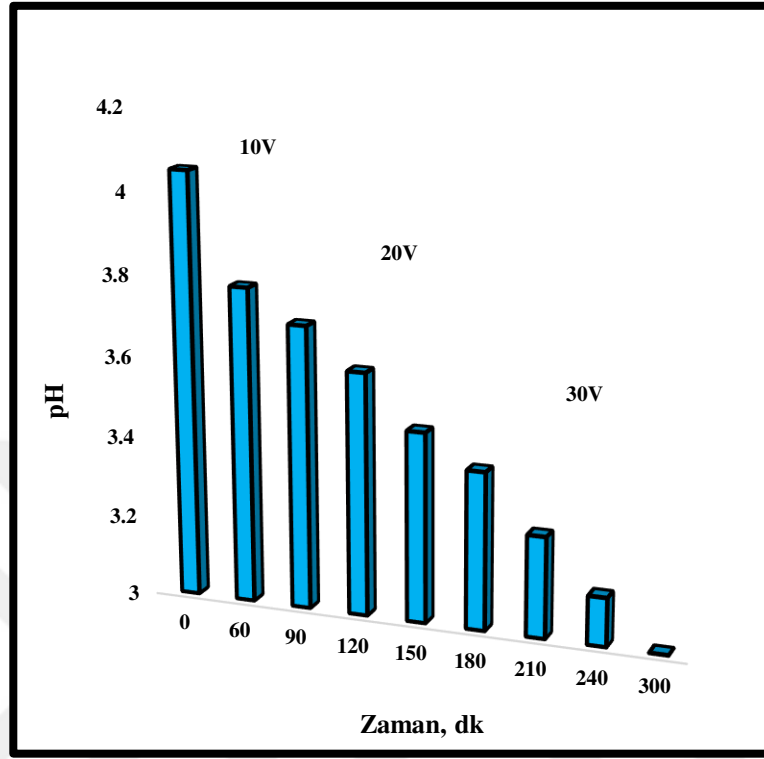
Şekil 4.22. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,2 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimi

Şekil 4.23 **çözücüsü dimetilformamid** bipolar membranlarında 0,4 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimini pH değişimi olarak göstermektedir. Bu şartta işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Asit kompartımanındaki başlangıç pH 3.7 olarak başlatılmıştır. Burda 60 dk süresince uygulanan 10V elektrik pH'yı 3.7'den 3.42'ye düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış olup 90. dk. da pH 3.42'den 3.28'e düşmüştür. 90 - 150 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 2.96'ya kadar düşürmüştür. 150 – 300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik ise pH'yı 2.57'ye düşürmüştür. Burada pH toplam 1.13 kadar düşürülmüştür. Dördüncü strateji membranlarının tuz konsantrasyonu 02 M Na₂SO₄ olduğunda toplam pH düşüşü 0.89 birim olmuşken, tuz konsantrasyonunun 0.4 M Na₂SO₄ olduğu durumda ise 1.13 kadar düşüş olmuştur. Bu durum da başlangıç tuz konsantrasyonunun etkisini göstermiştir.



Şekil 4.23. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,4 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimi

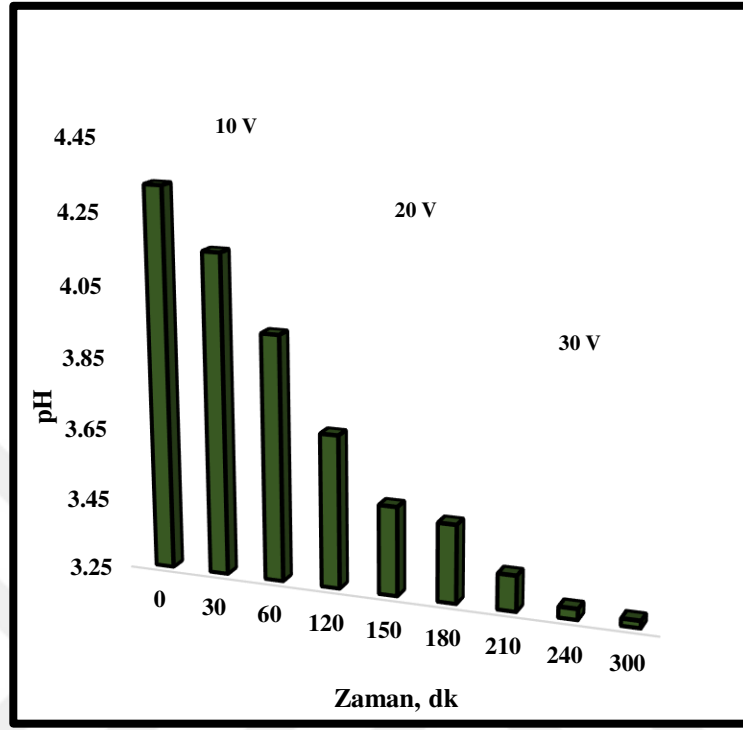
Şekil 4.24 **çözücüsü dimetilformamid** bipolar membranlarında 0.6 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimini pH değişimi olarak göstermektedir. Bu şartta işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Asit kompartımanındaki başlangıç pH 4.05 olarak başlatılmıştır. Burda 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı 4.05'ten 3.78'e düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış olup 90. dk. da pH 3.78'den 3.7'ye düşmüştür. 90 - 150 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 3.47'ye kadar düşürmüştür. 150 – 300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik ise pH'yı 3'e düşürmüştür. Burada pH toplam 1.05 kadar düşürülmüştür. Dördüncü strateji membranlarının tuz konsantrasyonu 0,2 M Na₂SO₄ olduğunda toplam pH düşüşü 0.89 birim olmuşken tuz konsantrasyonunun 0.4 M Na₂SO₄ olduğu durumda 1.13 kadar düşüş olmuştur. Bu denemede diğer durumların aksine tuz konsantrasyonunun 0.6 M olduğu deneme tuz konsantrasyonunun 0.4 M olduğu denemeye göre biraz düşük değer olmuştur. Bu durumun çalışma şartlarındaki yanlışlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışma genelinde hep ilk 60 dk hızlı bir düşüş daha sonra ise lineer bir pH düşüşü gözlemlenmiştir. Bu duruma sebep membranın ilk başta tabakalar arasındaki statik potansiyel farkın yüksek olmasıdır.



Şekil 4.24. Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,6 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimi

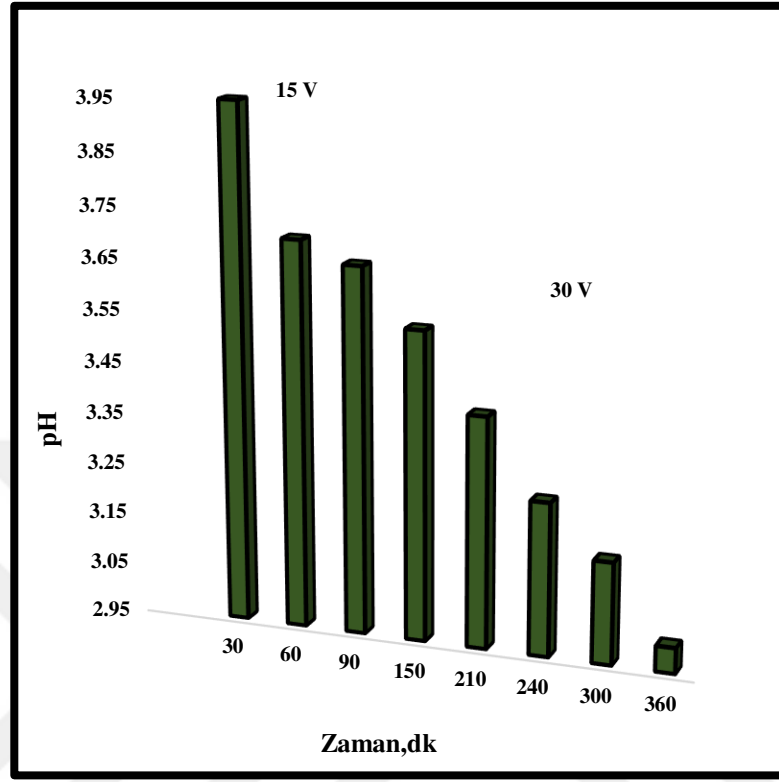
4.7.4. Çözücüsü Dimetilformamid ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranlarda Na₂SO₄'ten H₂SO₄ Üretimi

Çözücüsü dimetilformamid ve polistrin'den üretilen PKMS'li bipolar membranlarında 0.2 M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimine karşılık pH değişimi Şekil 4.25'de gösterilmiştir. Bu şartta işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Asit kompartımanındaki başlangıç pH 4.32 olarak başlatılmıştır. Burda 60 dk. süresince uygulanan 10 V'luk elektrik pH'yı 4.32'den 4.15'e düşürmüştür. Daha sonra uygulanan elektrik 20 V'a çıkartılmış olup 90. dk. da pH 4.15'den 3,8'e düşmüştür. 90 - 150 dk. arasında uygulanan 20 V'luk elektrik pH'yı en fazla 3.5'e kadar düşürmüştür. 150 – 300 dk. arası uygulanan 30 V'luk elektrik ise pH'yı 3.27'ye düşürmüştür. Burada pH toplam 1.05 kadar düşürülmüştür. Bu stratejide anyon tabaka polimeri olan PKMS laboratuvar şartlarında polistrin'den üretilmiştir. Çözücüsü dimetilformamid olan membranlarında ise PKMS hazır kullanılmıştır. Tuz konsantrasyonun 0.2 M olduğu 4. ve 5. Strateji membranlarında laboratuvar şartlarında üretilen PKMS'den elde edilen bipolar membranlarda pH düşüşü PKMS'si hazır kullanılan bipolar membranlar ile başa çıkacak performans göstermiştir.



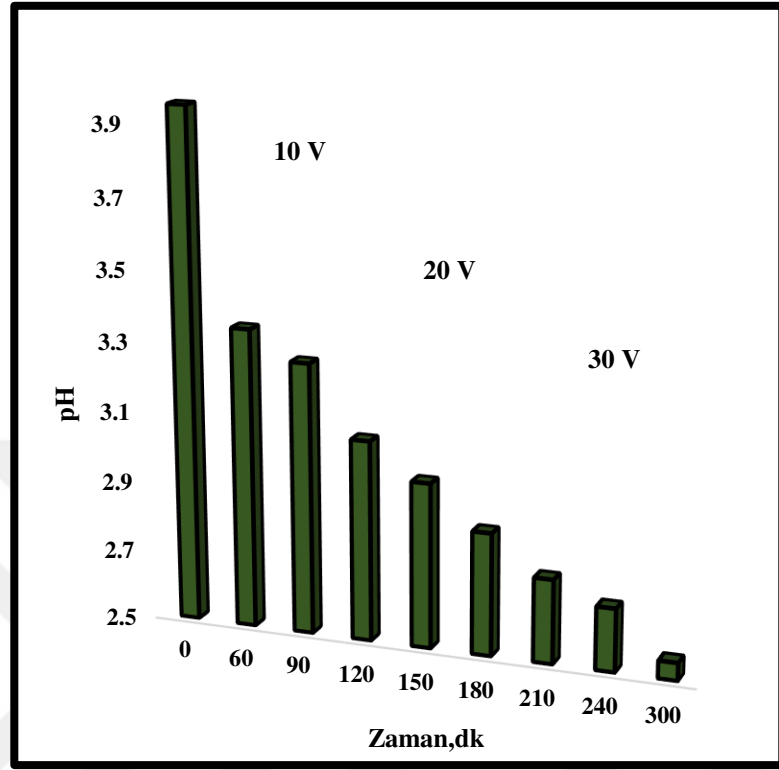
Şekil 4.25. Çözücüsü dimetilformamid ve polistrinden üretilen PKMS’li bipolar membranlarda 0.2M Na₂SO₄’ten H₂SO₄ üretimi

Şekil 4.26 **çözücüsü dimetilformamid ve polistrin’den üretilen PKMS’li bipolar** membranlarında 0,4 M Na₂SO₄’ten H₂SO₄ üretimini pH değişimi olarak göstermektedir. Bu şartta işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Asit kompartımanındaki başlangıç pH 3.95 olarak başlatılmıştır. Burda 90 dk. süresince uygulanan 15V elektrik pH’yı 3.95’den 3.66’ya düşürmüştür. Daha sonra uygulanan elektrik 30 V’a çıkartılmış ve 150. dk. da pH 3.66’dan 3.55’e düşmüştür. 150 - 360 dk. arasında uygulanan 30 V’luk elektrik ise pH’yı en fazla 3.e kadar düşürmüştür. Burada pH toplam 0.95 kadar düşürülmüştür. Bu denemede de tuz konsantrasyonu açısından genele muhalif bir durum ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.26. Çözücüsü dimetilformamid ve polistrinden üretilen PKMS’li bipolar membranlarda 0.4M Na₂SO₄’ten H₂SO₄ üretimi

Şekil 4.27 çözücüsü dimetilformamid ve polistrin’den üretilen PKMS’li bipolar membranlarında 0.6 M Na₂SO₄’ten H₂SO₄ üretimini pH değişimi olarak göstermektedir. Bu şartta işletim süresi toplam 300 dk. boyunca 10, 20 ve 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Asit kompartımanındaki başlangıç pH 3.95 olarak başlatılmıştır. Burda 60 dk. süresince uygulanan 10 V’luk elektrik pH’yı 3.95’den 3.35’e düşürmüştür. Uygulanan elektrik 20 V’a çıkartılmış ve 60 - 150dk. da pH 3.35’ten 2.97’ye düşmüştür. 150 - 300 dk. arasında uygulanan 30 V’luk elektrik ise pH’yı en fazla 2.55’e kadar düşürmüştür. Burada pH toplam 1.40 kadar düşürülmüştür. Tuz konsantrasyonun 0.6 M olduğu 4. ve 5. strateji membranlarında labaratuvar şartlarında üretilen PKMS’den elde edilen bipolar membranlarda toplam pH düşüşü 1.40 iken PKMS’si hazır kullanılan bipolar membranlar da toplam pH düşüşü 1.05 olarak elde edilmiştir. Bu durum laboratuvar şartlarında üretilen PKMS’nin ticari PKMS ile başa baş hatta daha iyi performans gösterdiğini ispatlamıştır. Ayrıca genel olarak bütün stratejilerin başlangıç ve son H₂SO₄ konsantrasyonlarını ifade eden sonuçlar Tablo 4.5 de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Çözücüsü dimetilformamid ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranlarda 0.6M Na₂SO₄'ten H₂SO₄ üretimi

Tablo.4.5. BMED sistemlerinde üretilen H₂SO₄'un başlangıç ve son konsantrasyon

Uygulamalar	Baş.Na ₂ SO ₄ Kons. (M)	Baş. H ₂ SO ₄ Kons. (M)	Final H ₂ SO ₄ Kons. (M)	Değişim Oranı	Uygulanan Voltaj V	Akım verimi %
Çözücüsü kloroform olan BPM	0.6	1.45*10 ⁻⁴	1.55*10 ⁻⁴	1.07	20	-
	0.4	2*10 ⁻⁴	2.1*10 ⁻⁴	1.05	20	-
	0.2	7.9*10 ⁻⁴	8*10 ⁻⁴	1.01	20	-
Çözücüsü kloroform olan ve FeCl₃ ile adsorplanan BPM	0.6	1.45*10 ⁻⁴	7.60*10 ⁻⁴	5.24	20	18.8
	0.4	7.9*10 ⁻⁵	2*10 ⁻⁴	2.53	20	9.1
	0.2	2*10 ⁻⁴	2.57*10 ⁻⁴	1.29	20	4.6
Çözücüsü dimetilformamid olan BPM	0.6	2*10 ⁻⁴	2.69*10 ⁻³	13.45	20	38.1
	0.4	8.91*10 ⁻⁵	1*10 ⁻³	11.24	20	31.8
	0.2	2.81*10 ⁻⁴	2.18*10 ⁻³	7.78	20	22
Çözücüsü dimetilformamid olan polistrinden elde edilen PKMS'li BPM	0.6	1.12*10 ⁻⁴	2.82*10 ⁻³	25.18	20	41.5
	0.4	4.79*10 ⁻⁵	5.37*10 ⁻⁴	11.21	20	18.4
	0.2	1.41*10 ⁻⁴	1*10 ⁻³	7.1	20	11.7

4.8. Bipolar Membranlardan EDBPM Hücresinde NaOH Üretimi

4.8.1. Çözücüsü Dimetilformamid Olan Bipolar Membranlarında Na₂SO₄'ten NaOH Üretimi

Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarında 0,6 M Na₂SO₄'ten NaOH üretim performansı Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Bu şartta güç kaynağı 20 V elektrik olarak uygulanmıştır. Baz kompartımanındaki başlangıç pH 10,96 olarak başlatılmış olup, deneme sonucunda 11.62'ye kadar çıkmıştır. Bu denemede pH toplam 0.66 kadar yükseltilebilmiştir. Oysa **çözücüsü dimetilformamid olan** bu membranlar sülfirik asit denemesinde pH'ı 1,05 kadar düşürmüştür. Bu durum elektrodializ hücrelerde asit ve bazın üretim performansının hiç bir zaman aynı olamayacağını göstermektedir. Bu duruma başka bir kanıt olarak da bipolar membranın emdiği suyu hidroksil ve hidrojen iyonuna dönüştürdükten sonra elektrik altında hareketlerinin aynı olmaması da göstermektedir. Ayrıca bu denemede başlangıç baz konsantrasyonu 4.51 kat değiştirilebilmiştir. Elde edilen akım verimi ise %12.75 olmuştur.

Tablo.4.6. BMED sistemlerinde üretilen NaOH'un başlangıç ve son konsantrasyonu

Uygulamalar	Baş. Na ₂ SO ₄ Kons. (M)	Baş. NaOH Kons. (M)	Son NaOH Kons. (M)	Baş. pH	Son pH	Değişim Oranı	Voltaaj V	Akım verimi %
4. Strateji	0.6	9.1*10 ⁻⁴	4.1*10 ⁻³	10.96	11.62	4.51	20	12.75
5. Strateji	0.6	1.41*10 ⁻⁵	2.24*10 ⁻⁴	9.15	10.35	15.8	30	25.42

4.8.2. Çözücüsü Dimetilformamid ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranlarda Na₂SO₄'ten NaOH Üretimi

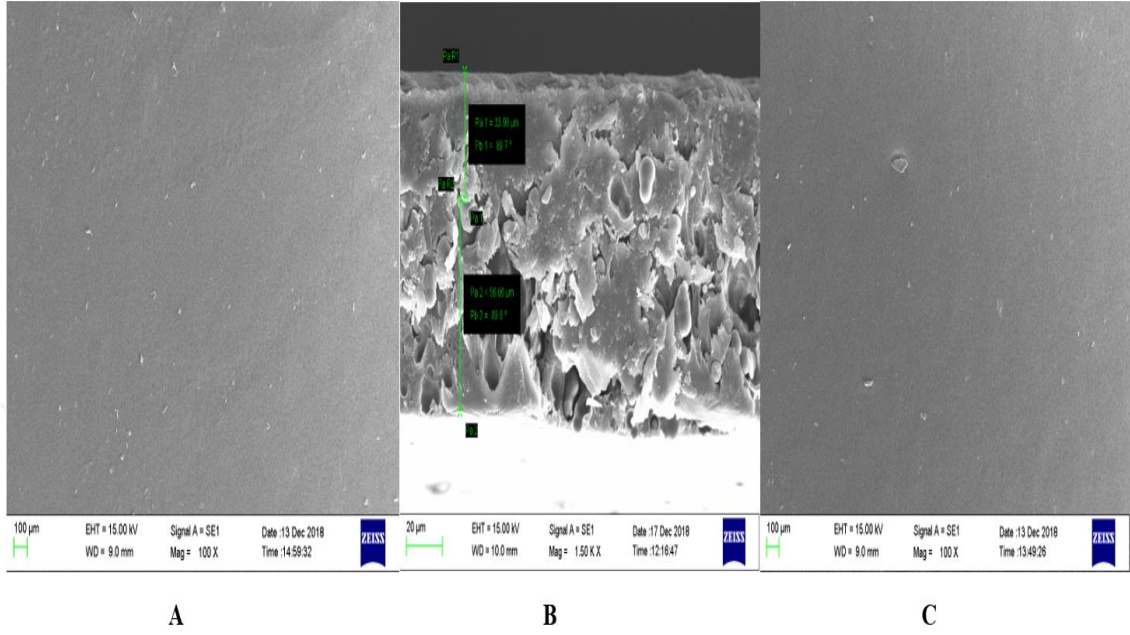
Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranlarda 0,6 M Na₂SO₄'ten NaOH üretim performansı Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Bu şartta güç kaynağı 30 V elektrik olarak uygulanmıştır. Baz kompartımanındaki başlangıç pH 9,15 olarak başlatılmış olup, çalışma sonucunda pH'yı 10,35'e yükseltmiştir. Bu denemede pH toplam 1,2 kadar yükseltilebilmiştir. Oysa çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li bu membranlar sülfirik asit denemesinde pH'yı 1,40 kadar düşürmüştür. Ayrıca bu membranlar baz üretiminde çözücüsü dimetilformamid olan membranlara göre daha iyi performans göstermiştir. Bu duruma sebep olarak çözücüsü dimetilformamid olan membranların baz üretim denemesinin 20 V olarak çalışması gösterilebilir. Ayrıca bu denemede başlangıç baz konsantrasyonu 15.8 kat değiştirilebilmiştir. Elde edilen akım verimi ise % 25.42 olmuştur.

4.9. Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri

4.9.1. Çözücüsü Kloroform Olan Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri

3 nolu bipolar membranın SEM görüntüleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Bipolar membranın anyon tabaka görüntüsü a, ara tabaka b ve katyon değiştirici tabakası c ile gösterilmiştir. İstenilen membran üretiminin sağlandığı elde edilen SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Membran, yüzeyi açısından pürüzsüz ve yoğun olarak elde edilmiştir. Ayrıca ara tabaka ile anyon ve katyon tabakalar net bir şekilde ayırt edilebilmişlerdir.

3 nolu bipolar membranın EDX sonuçları ise şekil 4.29 da gösterilmiştir. Çalışmada hem anyon hemde katyon tarafı için EDX görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.29 incelendiğinde 3 nolu membranın anyon tarafında ağırlıkça % 98 C ve % 1.69 N, katyon tarafında ise % 99.86 C ve % 0.14 S olduğu görülmüştür. Anyon tabaka kısmındaki azot amin grubunun katyon tabaka kısmındaki kükürt de sülfat grubunun bağlandığının ispatı olmuştur. EDX sonuçlarında azotun kükürten fazla çıkmasının sebeplerinden biri plastikleştirici olarak kullandığımız kimyasalda azotun varlığı, diğer bir sebebi de aminasyon işleminin sülfonizasyondan daha etkin yapılmış olmasıdır. Bu strateji (çözücüsü kloroform olan bipolar membranlar) kapsamında elde edilen diğer membranların SEM ve EDX görüntüleri EK 1 de verilmiştir. EK te verilen EDX sonuçları çeşit olarak değil miktar olarak farklılık göstermiştir.



Şekil 4.28. 3 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47 ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1431	98.31	98.31	98.55	20.25
N	7	K-series	2	1.69	1.69	1.45	5.12
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 47 KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2671	99.86	99.86	99.95	17.74
S	16	K-series	8	0.14	0.14	0.05	0.07
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

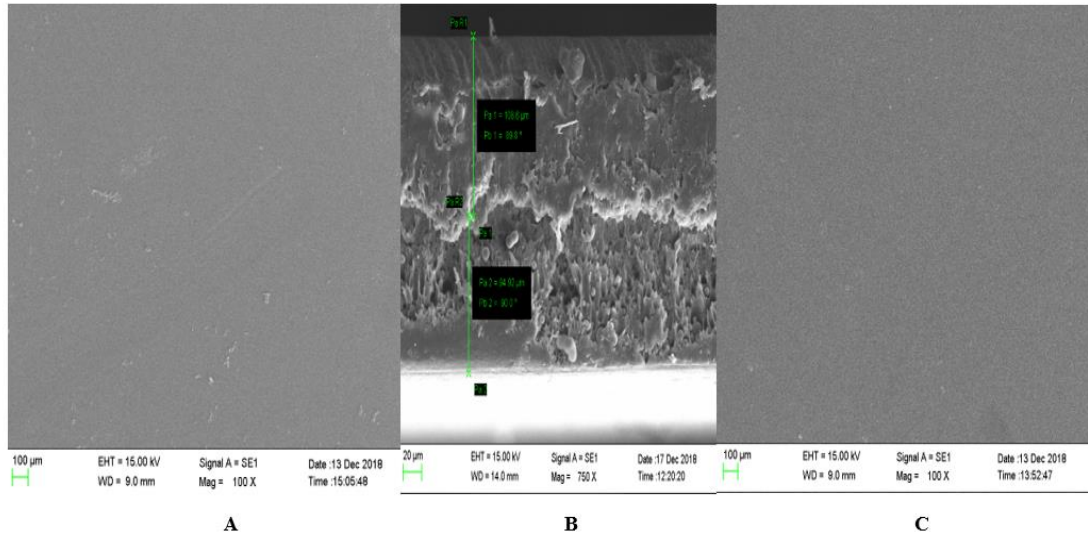
Şekil 4.29. 3 Nolu Membranin EDX sonuçları

4.9.2. Çözücüsü Kloroform Olan ve FeCl_3 ile Adsorplanan Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri

14 nolu bipolar membranın SEM görüntüleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. A ile ifade edilen bipolar membranın anyon tabakasının 100 kat büyütmedeki görüntüsünü, b ile ifade edilen ara tabakanın ve c ile ifade edilen ise bipolar membranın katyon değiştirici tarafının SEM görüntüsünü göstermektedir. görüntü genel olarak incelendiğinde bu strateji membranların SEM görüntüleri bir önceki strateji membranlarına göre daha pürüzsüz ve daha uniform olarak elde edildiği görülmüştür. 1. strateji membranlarının yüzeylerinin 2. strateji membranlarına göre daha az uniform ve pürüzsüz olması döküm şartlarındaki aksiliklerden dolayı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca SEM görüntüleri incelendiğinde ara tabakada hem katyon değiştirici hem de anyon değiştirici tabakaların birleştiği yerde bir parlaklık oluşmuştur. Bu parlaklık kesit boyunca açıkça gözükmemektedir. Bu parlaklığın sebebinin adsorplanan FeCl_3 net bir şekilde anlaşılmıştır.

Şekil 4.31 ise 14 nolu bipolar membranın EDX sonuçlarını göstermektedir. Çalışmada hem anyon hemde katyon tarafı için EDX görüntüleri alınmıştır. Anyonik taraf için ağırlıkça C % 96.17, N % 1.94, Fe % 1.89 iken, katyonik taraf için C % 94.17, S % 0.12 ve Fe ise % 3.42 olmuştur. Şekil 4.41 incelendiğinde anyon tabaka kısmında azotun tesbiti katyon tarafında ise kükürdün tesbiti önceki membranlar gibi anyonik taraf için amin gruplarının, katyonik taraf için ise sülfon gruplarının bağlandığını açıkça göstermiştir. Ayrıca bu stratejide FeCl_3 katyonik ile anyonik tarafın arasına adsorplanmıştır. EDX sonuçları da bu durumu net bir şekilde ortaya koymuştur.

2. stratejideki membranların SEM ve EDX görüntüleri EK 2'de gösterilmiştir. Bu strateji kapsamındaki membranların EDX sonuçları çeşit bakımından aynı olmakla beraber miktar olarak farklılık göstermiştir.



Şekil 4.30. 14 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
C	6	K-series	763	96.17	96.17	97.89	23.57
N	7	K-series	1	1.94	1.94	1.70	7.12
Fe	26	K-series	7	1.89	1.89	0.41	0.75
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 47							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
C	6	K-series	1480	94.72	94.72	97.65	19.34
Fe	26	K-series	27	3.42	3.42	0.76	0.72
N	7	K-series	2	1.75	1.75	1.55	4.72
S	16	K-series	5	0.12	0.12	0.05	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00		

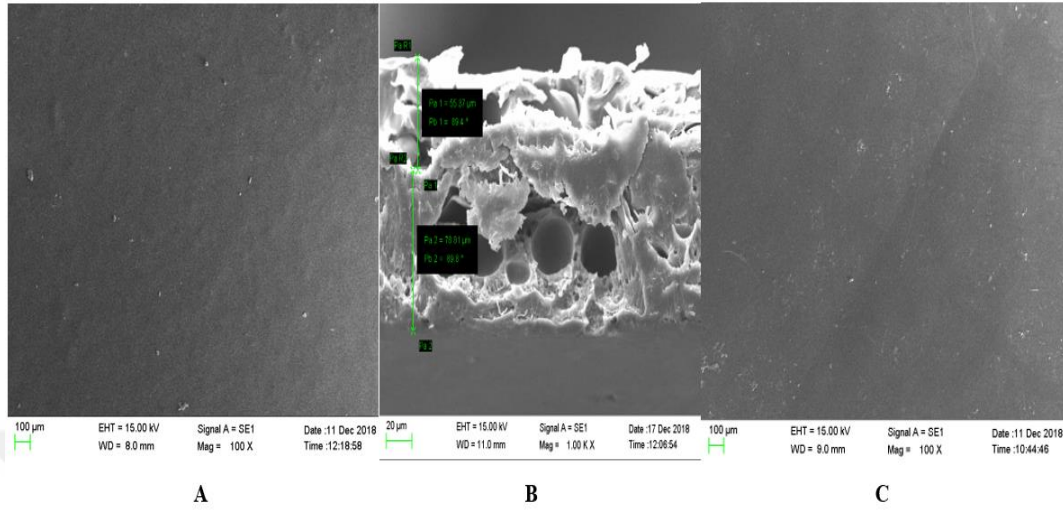
Şekil 4.31. 14 Nolu Membranin EDX sonuçları

4.9.3. Çözücüsü Dimetilformamid Olan Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri

25 nolu bipolar membranın SEM görüntüleri Şekil 4.32’de gösterilmiştir. A ile ifade edilen bipolar membranın anyon tabakasının 100 kat büyütmedeki görüntüsünü, b ile ifade edilen ara tabakanın ve c ile ifade edilen ise bipolar membranın katyon değiştirici tarafının SEM görüntüsünü göstermektedir. Görüntü genel olarak incelendiği zaman anyonik tarafı az yoğun membranların elde edildiği görülmüştür. Ayrıca bu membranlar da çözücü olarak dimetilformamid kullanılmıştır. Bu stratejideki SEM görüntüleri önceki stratejiler gibi istenilen şekilde elde edilmiştir.

Şekil 4.33 ise 25 nolu bipolar membranın EDX sonuçlarını göstermektedir. EDX görüntüleri incelendiğinde anyonik tabaka ağırlıkça % 99.65 C, % 0.35 N içermektedir. Katyonik taraf ise ağırlıkça % 99.71 C ve % 0.21 S içermektedir. Önceki stratejiler ile kıyaslandığında N’in azaldığı S’nin ise arttığı görülmüştür. Bu duruma sebebin bu stratejideki sülfonizasyonun diğer stratejilere göre daha etkin yapılmış olmasıdır. Azotun az olması durumu ise plastikleştiricinin bu stratejide az kullanıldığını göstermiştir. Ayrıca bu stratejide de önceki stratejiler gibi istenilen fonksiyonel grupların bağlandığı net bir şekilde görülmüştür.

Bu stratejide üretilen diğer membranların SEM ve EDX görüntüleri, EK 3’de verilmiştir.



Şekil 4.32. 25 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Kasyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1480	99.65	99.65	99.70	20.35
N	7	K-series	0	0.35	0.35	0.30	2.31
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 47							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	4437	99.71	99.71	99.89	15.98
S	16	K-series	29	0.29	0.29	0.11	0.08
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

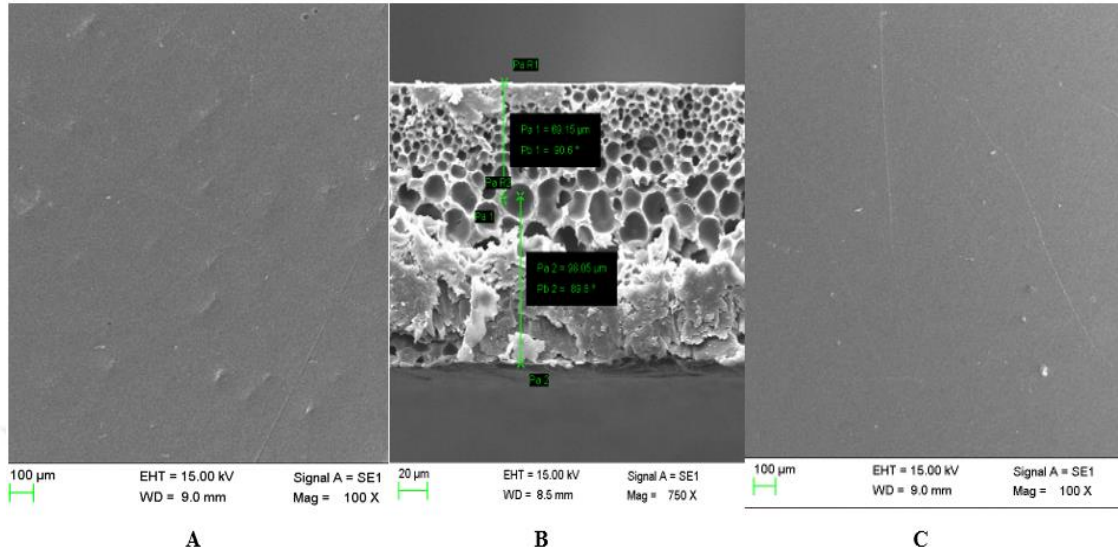
Şekil 4.33. 25 Nolu Membranin EDX sonuçları

4.9.4. Çözücüsü Dimetilformamid Olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri

37 nolu bipolar membranın SEM görüntüleri Şekil 4. 34'de gösterilmiştir. Bu stratejinin önceki uygulamalardan farkı anyon tabakada poliklorometilstrinin polistrinden üretimi gerçekleştirilmiş olmasıdır. A ile ifade edilen bipolar membranın anyon tabakasının 100 kat büyütmedeki görüntüsü iken b ile ifade edilen ara tabakanın SEM görüntüsünü ve c ile ifade edilen ise bipolar membranın katyon değiştirici tarafının SEM görüntüsünü göstermektedir. Görüntü genel olarak incelendiği zaman anyonik tarafı diğer stratejilere nazaran daha az yoğun olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda membran genelindeki uniform yapı daha düzgün olmuştur. Oluşan bu mikron düzeydeki gözenekler genelde anyon değiştirici tabakada oluşmuştur.

Şekil 4.35 ise 37 nolu bipolar membranın EDX sonuçlarını göstermektedir. Çalışmada hem anyon hemde katyon tarafı için EDX görüntüleri alınmıştır. EDX sonuçları genel olarak incelendiğinde anyonik taraf ağırlıkça %97.13 C ve %2.87 N içerdiği tesbit edilmiştir. Katyonik taraf ise % 99.36 C ve %0.64 S içerdiği tesbit edilmiştir. Bu stratejinin (5. strateji) 4. Stratejiye göre N ve S oranları fazla olmuştur. Bu duruma sebep azot açısından 5. Stratejide azot bazlı sikonun kullanılmasıyken, kükürt açısından sülfonizasyonu derecesinin 5. Stratejide daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır. Şekil 4.35 incelendiğinde anyon tabaka kısmında azotun tesbiti katyon tarafında ise kükürdün tesbiti, ayrıca bipolar membrana fonksiyonel grupların (amin ve sülfon) bağlandığını burdada ispatlamıştır.

Ayrıca bu stratejide üretilen diğer membranların SEM ve EDX görüntüleri EK 4'de gösterilmiştir.



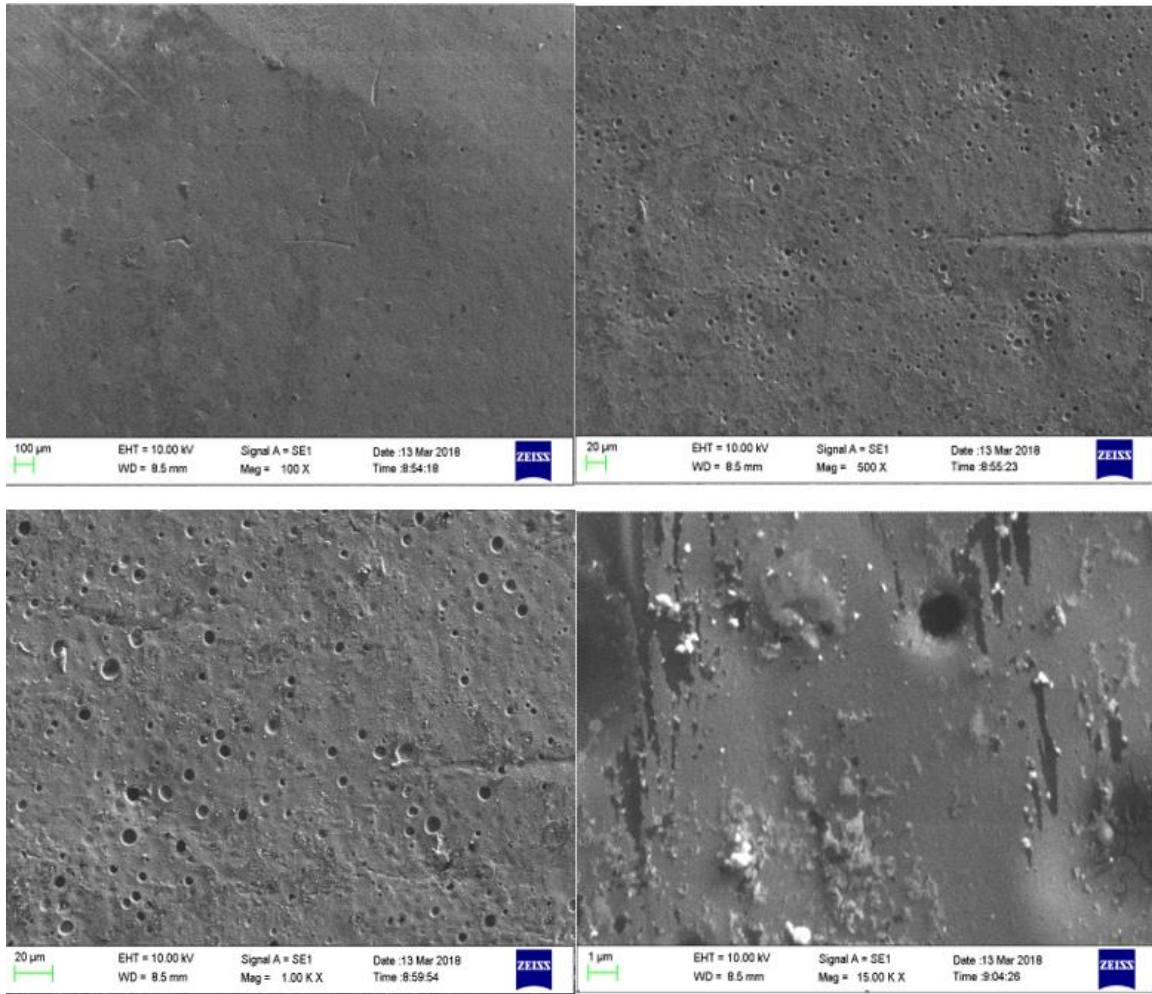
Şekil 4.34. 37 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47 ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net unnn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
C	6	K-series	1792	97.13	97.13	97.53	18.92
N	7	K-series	4	2.87	2.87	2.47	5.96
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

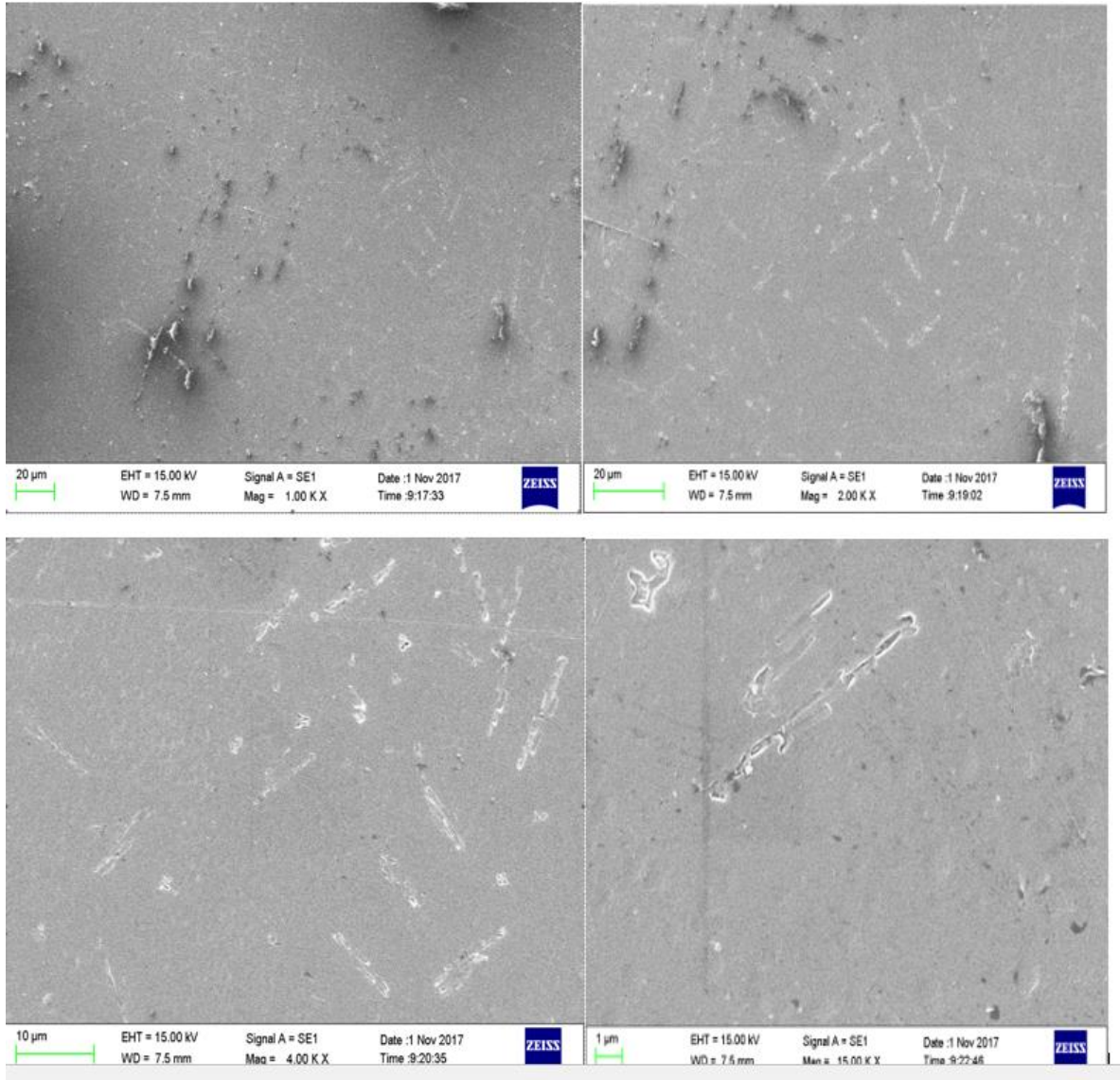
Spectrum: Object 1 KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net unnn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
C	6	K-series	1798	99.36	99.36	99.76	19.33
S	16	K-series	27	0.64	0.64	0.24	0.16
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 4.35. 37 Nolu Membranin EDX sonuçları

4.10. Anyon değiştirici membranların SEM görüntüleri



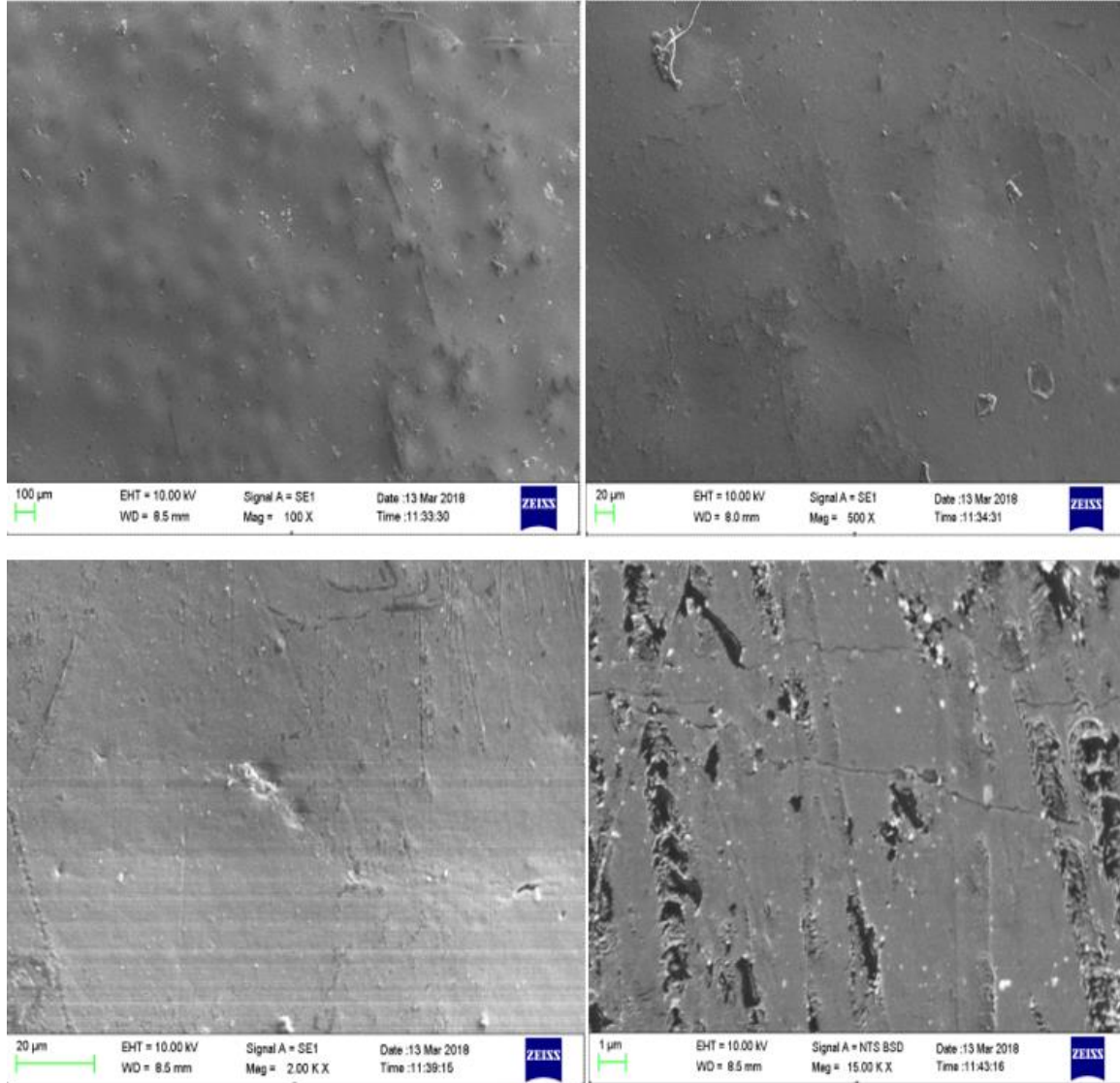
şekil 4.36. Anyon değiştirici polisülfon membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri



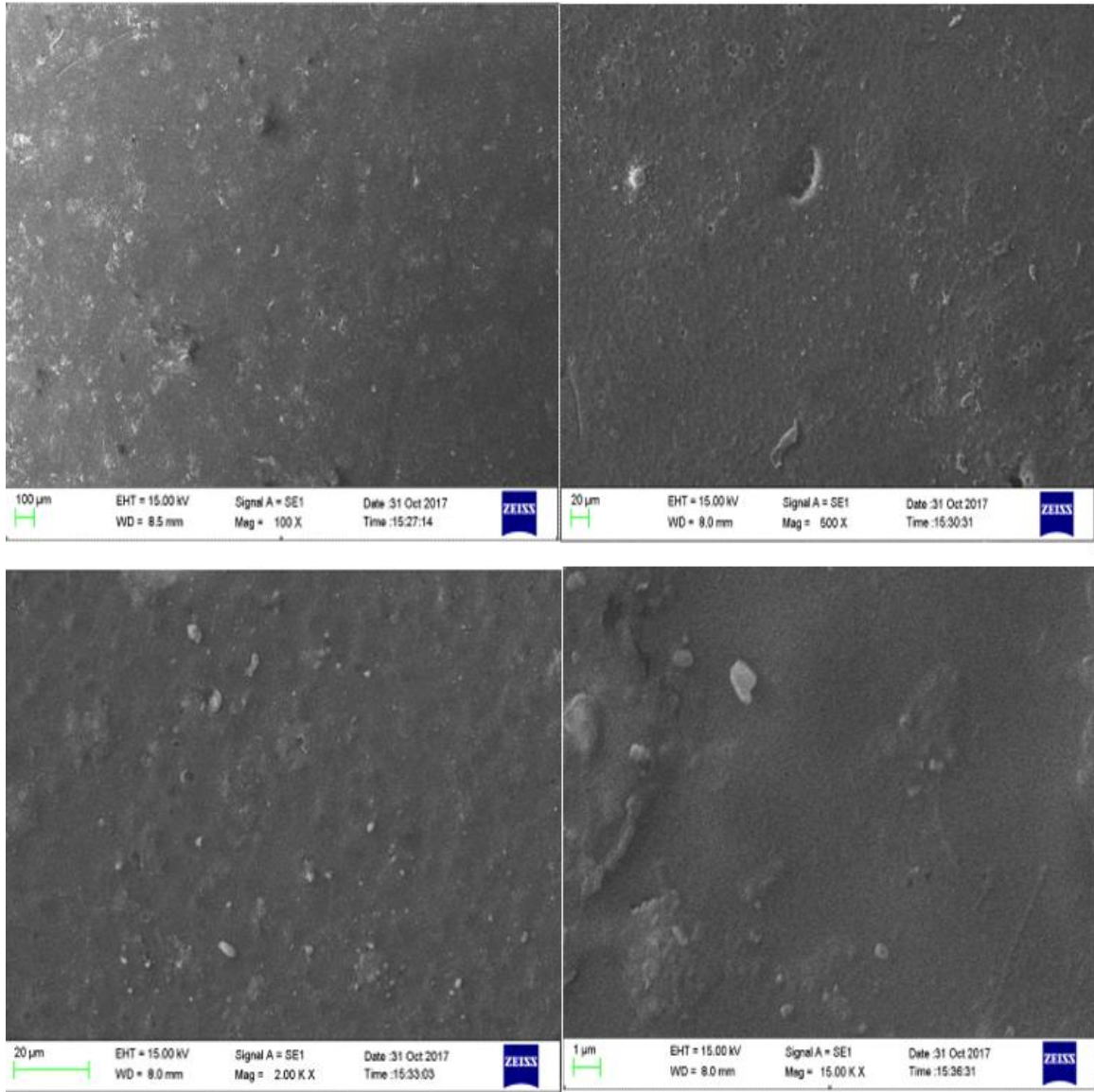
Şekil 4.37. Anyon değiştirici polistrien membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri

4.11. Katyon değiştirici membranların SEM görüntüleri

Üretilen katyon değiştirici membranların SEM görüntüleri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da gösterilmiştir. Genel olarak değerlendirildiklerinde çok yoğun membran oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca SEM görüntüleri genelinde çözünmezlik ve membran yüzeyinde anyonik membranların aksine derin yırtıkların oluştuğu görölmektedir. Bu yırtıkların ise membranın üretimi sonunda oluşan laboratuvar şartlarının aksilikleri olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.38. Katyon değiştirici Poly(butadiene-co-styrene) membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri

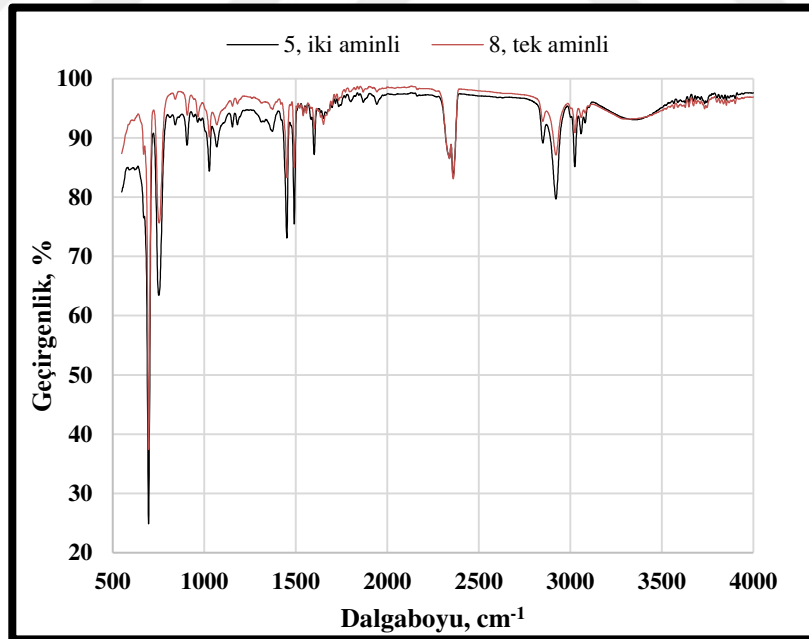


Şekil 4.39. Katyon değiştirici polisulfon membranların farklı büyüklükteki SEM görüntüleri

4.12. Bipolar Membranların FTIR-ATR Analiz Sonuçları

4.12.1. Çözücüsü Kloroform Olan Bipolar Membranların FTIR-ATR Verileri

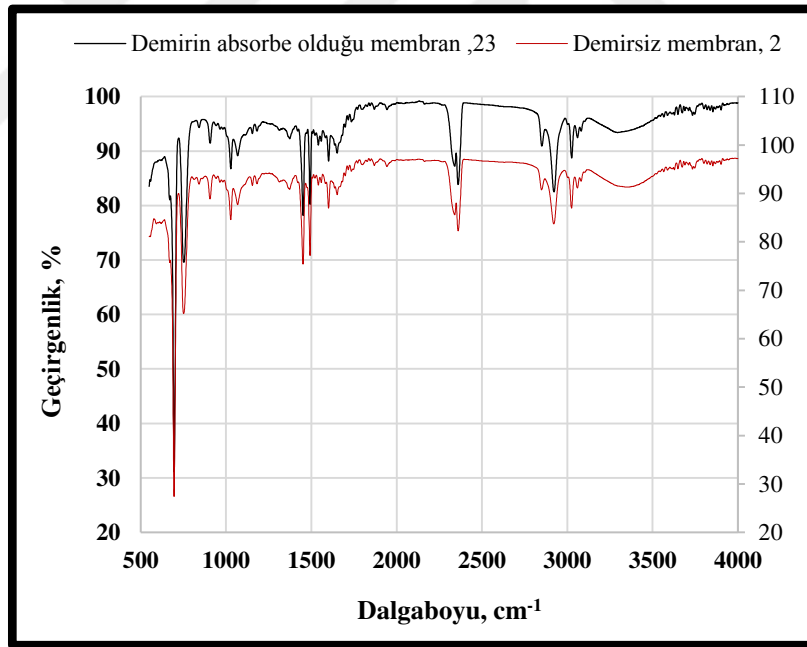
5 ve 8 nolu çözücüsü kloroform olan bipolar membranların FTIR-ATR sonuçları Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde tek aminli yani N[']N[']N[']N['] diamin propan ile iki aminli yani N[']N[']N[']N['] diaminpropan+triethylaminin katıldığı bipolar membranlar arasında bir bariz fark gözükmemektedir. Yani her ikisinde de C-N, N-H, S-O, ve S=O bağlarının oluştuğu açıkça anlaşılmaktadır. C-N bağları 1000 - 1370 cm⁻¹ arasında oluşurken, N-H bağları hem eğilme hem gerilme olarak 3310 - 3510 cm⁻¹ arasında oluşmuştur. S - O bağları ise 750 - 1000cm⁻¹ arasında oluşurken S=O bağları ise 1100 - 1365cm⁻¹ arasında oluşmuştur. Ayrıca S-O, S=O bağlarının bipolar membranın katyon değiştirici tarafının ifadesi C-N ve N-H bağlarının ise bipolar membranın anyon tarafını ifade ettiğini belirtmek gerekmektedir. Bu bipolar membranların anyon değiştiricisi tabakası için polistrien+poliklorometilstrien polimerleri kullanılırken katyon değiştirici tabakası için poli (bütadien –co-strin) kullanılmıştır.



Şekil 4.40. 1. Strateji 5 ve 8 nolu membranların FTIR-ATR verileri

4.12.2. Çözücüsü Kloroform Olan ve FeCl₃ İle Adsorplanan Bipolar Membranların FTIR-ATR Verileri

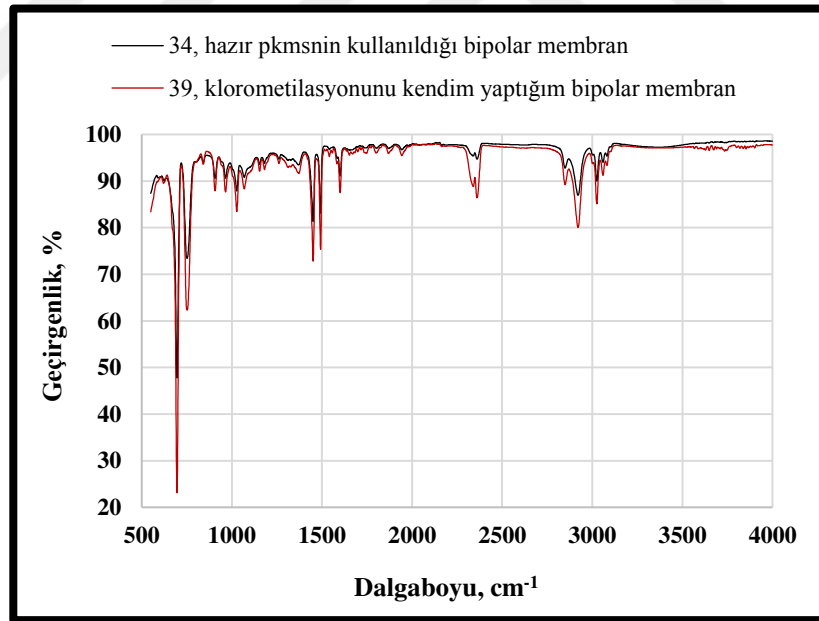
2 ve 23 nolu **çözücüsü kloroform olan ve çözücüsü kloroform olan +FeCl₃ ile adsorplanan** bipolar membranların FTIR-ATR sonuçları Şekil 4.41’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde demirklorürün adsorbe olduğu ile adsorbe olmadığı bipolar membranlar arasında bir fark gözükmemektedir. Demirin polimerlerle herhangi bir bağ yapmadığı sadece adsorbe olduğu burada açıkça gözükmemektedir. Her ikisinde de C-N, N-H, S-O, ve S=O bağlarının oluştuğu açıkça anlaşılmaktadır. C-N bağları 1000 – 1370 cm⁻¹ arasında oluşurken, N-H bağları hem eğilme hem gerilme olarak 3310 – 3510 cm⁻¹ arasında oluşmuştur. S-O bağları ise 750-1000 cm⁻¹ arasında oluşurken S=O bağları ise 1100 – 1365 cm⁻¹ arasında oluşmuştur. Ayrıca S-O, S=O bağlarının bipolar membranın katyon değiştirici tarafının ifadesi C-N ve N-H bağlarının ise bipolar membranın anyon tarafını ifade ettiğini belirtmek gerekmektedir.



Şekil 4.41. 2 ve 23 nolu membranların FTIR-ATR verileri

4.12.3. Çözücüsü Dimetilformamid Olan-Çözücüsü Dimetilformamid Olan ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranların FTIR-ATRVerileri

34 ve 39 nolu çözücüsü dimetilformamid ve çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden üretilen PKMS'li bipolar membranların FTIR-ATR grafikleri Şekil 4.42'de gösterilmiştir. 34 nolu membranda hazır PKMS kullanılmışken 39 nolu membranda ise polistrienden lab. şartlarında üretilen PKMS kullanılmıştır. Laboratuvar şartlarında hazırlanan ve hazır PKMS nin kullanıldığı bipolar membranların FTIR-ATR sonuçları benzer olmuştur. Bu da hazır ile laboratuvarda hazırlanan PKMS nin FTIR açısından uygun olduğunu göstermektedir. Her ikisinde de C-N, N-H, S-O, ve S=O bağlarının oluştuğu açıkça anlaşılmaktadır. C-N bağları $1000 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ arasında oluşurken, N-H bağları hem eğilme hem gerilme olarak $3310 - 3510 \text{ cm}^{-1}$ arasında oluşmuştur. S-O bağları ise $750 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ arasında oluşurken S=O bağları ise $1100 - 1365 \text{ cm}^{-1}$ arasında oluşmuştur. Ayrıca S-O, S=O bağlarının bipolar membranın katyon değiştirici tarafının ifadesi C-N ve N-H bağlarının ise bipolar membranın anyon tarafını ifade ettiğini belirtmek gerekmektedir.

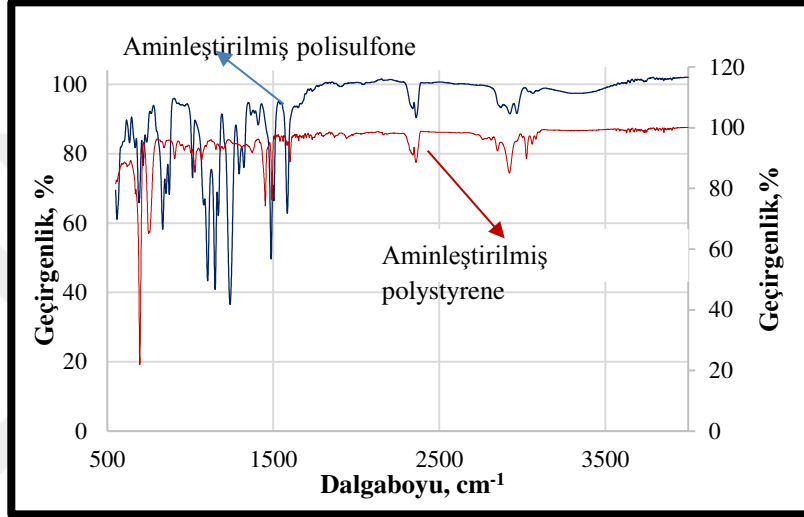


Şekil 4.42. 34 ve 39 nolu membranların FTIR-ATR verileri

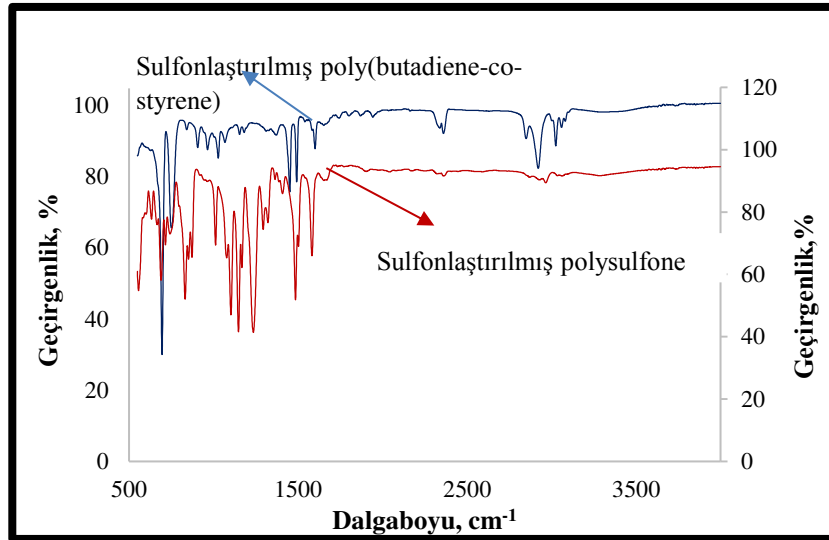
4.13. Anyon ve katyon değiştirici membranların FTIR-ATR grafikleri

Polisülfon ve polistiren bazlı anyon değiştirici membranlarının FTIR sonuçları Şekil 4.43'de gösterilmiştir. Polisülfon bazlı anyon değişim membranında yaklaşık olarak 3400 cm^{-1} dalga boyunda

N-H bağı ortaya çıkmıştır. Fakat bu bağ polistiren bazlı anyon değiştirici membranda oluşmamıştır. Ayrıca polistiren bazlı anyon değişim membranında $1190 - 1375 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında C-N bağları oluşmuştur. Şekil 4.44, polisülfon ve poli (bütadien-ko-stiren) bazlı katyon değişim membranlarının FT-IR sonuçlarını göstermektedir. Her iki membranda da S-O, $750-1000 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşurken S = O, $1340 - 1365 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşmuştur.



Şekil 4.43. Aminleştirilmiş polisülfon ve polistrinin FTIR-ATR sonuçları



Şekil 4.44. Sülfonlanmış polisülfone ve poly(butadiene-co-styrene)'nin FT-IR-ATR sonuçları

5. SONUÇLAR

Çalışma süresi boyunca 2 adet anyon, 2 adet katyon değiştirici membran ve 48 çeşit bipolar membran üretilmiştir. 1. uygulama (**çözücüsü kloroform olan BPM**) çeşitli anyon değiştirici ve kalınlıklar denenerek döküm yapılmıştır. 2. uygulamada (**çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan**) ise 1.uygulama şartlarına ilave olarak FeCl_3 ile muamele edilmiştir. 3. uygulamada, 1.uygulamadan farklı olarak katyon ve anyon değiştirici tabakalar belli oranda karıştırılıp ara tabaka olarak dökülmüştür. 4. uygulamada (**çözücüsü dimetilformamid olan**) ise 1.uygulamadan farklı olarak çözücüsü dimetilformamid olan membranlar üretilmiştir. Son olarak 5. uygulamada (**çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden elde edilen PKMS'li**), laboratuvar şartlarında polistrinden poliklorometilstrin üretilip bipolar membranlar dökülmüştür. Ayrıca bu stratejilerin içinde elektiriği ileten 1, 2, 4 ve 5. strateji membranları olmuştur. 3. strateji ise araya atılan katyon ve anyon değiştirici tabaka çözeltilerinin karışımı sebebiyle nötr plastik gibi davranmış olup elektiriği iletmemiştir.

Çözücüsü kloroform olan membranlarda değişken olarak anyon tabakada polimer yoğunluğu % 17, % 20 ve % 25 denenmiş olup elektirksel direnç açısından en uygunu %17 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu stratejide kalınlık da önemli bir faktör olup kalınlık arttıkça elektirksel direnç te artmış hatta belli bir kalınlıktan sonra elektirik iletilmemiştir. Bu uygulamda denenen diğer bir parametre ise anyon değiştirici cinsidir. Çalışmanın genelinde kullanılan trietil amin ve $\text{N}'\text{N}'\text{N}'\text{N}'$ diamin propandan elektirksel açıdan en uygunu $\text{N}'\text{N}'\text{N}'\text{N}'$ diamin propan tek başına kullanıldığı membranlar olmuştur. Ayrıca bu gruptaki membranların dirençlerinin çok yüksek olması asit ve baz geri kazanım performansı açısından etkili olmamışlardır.

Çözücüsü kloroform olan ve FeCl_3 ile adsorplanan membrfanlarda ise FeCl_3 konsantrasyonu % 2, % 4 ve % 6 olarak kullanılmış olup çalışma genelinde en iyi FeCl_3 oranın %6 olduğu tesbit edilmiştir. Bu uygulamada çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. **Çözücüsü kloroform olan membranlara** nazaran bu membranlarda elektirksel açıdan daha düşük direnç elde edilmiştir. Ayrıca kalınlığın önemi bu strateji de de açığa çıkmıştır. Bu gruptaki membranlarda ise asit üretme performansı açısından %18 oranında akım verimi elde edilmiş olup, asit 5.2 kat deriştirilmiştir.

3. stratejide ise anyon ve katyon değiştirici tabakaların arasına yüksüz polistrien tabakası atılmış olup bu kapsamda membranlar elektirik iletimi gerçekleşmemiştir. Burada polistrien tabakanın plastik olarak görev yaptığı düşünülmüştür.

Çözücüsü dimetilformamid olan bipolar membranlarda ise 1. uygulamanın aynısı fakat çözücüsü değiştirilerek üretim yapılmıştır. Bu stratejide çözücü olarak kullanılan dimetil formamid ile kloroforma nazaran çok düşük dirençli membranlar üretilmiştir. Ayrıca bu grup membranların

kullanıldığı asit üretme performansı açısından % 38 akım verimi elde edilmiş olup, aynı zamanda 13.5 kat asit deriştirilmiştir. Bunun yanı sıra bu grup membranları baz üretim performansı açısından değerlendirdiğimizde %12.75 akım verimi elde edildiği ve 4.51 kat baz deriştirdiği görülmüştür.

Çözücüsü dimetilformamid olan ve polistrinden elde edilen PKMS’li membranlarda ise PKMS hazır alınmayıp laboratuvar şartlarında üretilip bipolar membranlar dökülmüştür. Bu gurup membranlarda asit üretim performansı açısından değerlendirildiğinde % 41.5 akım verim elde edilmiş olup, aynı zamanda 25 kat asit deriştirilmiştir. Bunun yanı sıra bu grup membranları baz üretim performansı açısından değerlendirdiğimizde % 25.42 akım verimi elde edildiği ve 15.8 kat baz deriştirdiği görülmüştür. Hazır alınan PKMS 1. 2. 3. ve 4. stratejide kullanılmıştır. Sonuçlar genel olarak incelendiğinde hazır PKMS ile üretilen PKMS den oluşturulan bipolar membranlar asit, baz üretimi ve elektiriksel direnç açısından çok büyük farklar oluşturmamıştır. Ayrıca bunların FTIR-ATR sonuçları da birbirini onaylamıştır.

SEM+EDX görüntüleri ve FTIR-ATR sonuçları incelendiğinde istenilen kimyasal bağların bağlandığı ve yoğun membran üretimi gerçekleştirildiği açık bir şekilde anlaşılmıştır.

ÖNERİLER

Bipolar membranların kullanıldığı BMED sistemleri, endüstriyel işletmelerde yeni bir alternatif metot olarak kullanılabilecektir. Özellikle ikincil kirletici oluşturan arıtma proseslerine nazaran uygulanabilirliği kolay ve etkili bir proses olarak tercih edilecektir. Bipolar sistemlerin endüstriyel tesislerde uygulanabilirliği şu şekildedir;

Cr^{+6} tekstil endüstrisinde giderilmesi zorunlu olan tehlikeli bir kirleticidir. Bu kirleticinin giderimi, mevcut proseslerde çöktürmeye dayalı olarak sağlanmaktadır. Bu durum da ikincil bir kirletici formunun oluşumuna neden olmaktadır. Bipolar membranın kullanıldığı BMED sistemleri bu olumsuzlukları ortadan kaldırmaktadır. Bu sistemler ile Cr^{+6} kromik asit formuna dönüştürülerek, tekstil endüstri üretim proseslerinde pH ayarlamak için kullanılabilecektir.

Kâğıt endüstrisinde Cl^- ağartma işlemlerinde fazla miktarda kullanılmaktadır. Ancak Cl^- iyonunun üretim prosesleri üzerine birçok olumsuz etkileri vardır. **Bipolar membranlar**, bu endüstride de faydalar sağlamaktadır. Özellikle Cl^- iyonunu HCl formuna dönüştürerek ihtiyaç duyulan proseslerde kullanımını sağlamasının yanı sıra zararlı Cl^- da ortamdan uzaklaştırmaktadır.

Deri endüstride, farklı iletim hatlarında sulfur yükseltgeme ve Cr^{+6} indirgeme işlemleri yapılmaktadır. BMD sistemlerinin, bu hat çıkışlarına ilave edilmesi halinde, Cr^{+6} yı kromik asit, SO_4^{-2} de sülfirik asit formunda tekrar kazanımları sağlanabilmektedir.

Süt ve süt ürünleri endüstrisinde oluşan peynir altı suyu (PAS) giderimi oldukça zor olan kirletici grubudur. Peynir altı suyu, arıtmaya verilmeden önce bazı işlemlerden geçmektedir. Bu sular asidik olduğundan pH ayarı için fazla miktarda baz kullanılmaktadır. BMD sistemler, OH^- radikalleri oluşturduğundan ekstra baz kullanımına ihtiyaç duymadan istenilen pH değerini sağlamaya olanak sağlamaktadır. Bu özelliği ile BMD sistemleri, fazla miktar da baz kullanılmasını engelleyerek üretime avantaj sunmaktadır.

Arsenik, baryum, kadmiyum gibi metal kirleticiler birçok endüstriyel tesisleride önemli işletme problemlerine yol açmaktadırlar. BMED sistemleri, bu kirleticileri zararlı formlarından yararlı formlarına çevirerek oluştukları endüstride geri kazanım amaçlı kullanılabilecektir.

KAYNAKLAR

- A. Alcaraz, G. Wilhelm, M. Wessling, P. Ramirez**, The Role of the Salt Electrolyte on the Electrical Conductive Properties of Polymeric Bipolar Membrane. *Journal of Electroanalytical chemistry*, (2001) 513.
- A. Amokrane, C. Comel, J. Veron**, Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation, *Water Research*, 31 (11) (1997): 2775-2782.
- A. Bouchoux, H. Roux-de Balman, F. Lutin**, Investigation of nanofiltration as a purification step for lactic acid production processes based on conventional and bipolar electrodialysis operations, *Separ. Purif. Technol.* 52 (2006) 266–273.
- A. Budak**, Borik asit üretimindeki kolemanitkarbondioksit reaksiyonunda basınç etkisinin araştırılması, 2014, T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens**, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56 (2004) 91–106.
- A. Ursua, L.M. Gandia, P. Sanchis**, Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proc IEEE* 100:410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>
- B. Karabacakoğlu**, Seyreltik çözeltilerden Gümüş iyonların uzaklaştırılmasında elektrodiyalizin uygulanması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- C. Cheng, Z. Yang, Y. He, A.N. Mondal, E. Bakangura, T. Xu**, Diffusion dialysis membranes with semi-interpenetrating network for acid recovery, *J. Membr. Sci.* 493 (2015) 645–653.
- C. Fernandez-Gonzalez, A. Dominguez-Ramos, R. Ibañez, Y. Chen, A. Irabien**, Valorization of desalination brines by electrodialysis with bipolar membranes using nanocomposite anion exchange membranes
- C. Huang, T. Xu**, (2006). “Electrodialysis with Bipolar Membranes for Sustainable Development”, *Environ. Sci. Technol.*, 40: 5233-5243.
- C. Huang, T. Xu**, Comparative Study on the Regeneration of Flue-Gas Desulfurizing Agents by Using Conventional Electrodialysis (ED) and Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED). *Environmental Science Technology*, 40 (17) (2006), 5527–5531.
- C. Yang, L. Liu, X.J. Han, Z.G. Huang, J.P. Dong, N.W. Li**, Highly anion conductive, alkyl-chain-grafted copolymers as anion exchange membranes for operable alkaline H₂/O₂ fuel cells, **J. Mater. Chem. A** 5 (2017) 10301–10310.
- C.G. Arges, V. Ramani, P.N. Pintauro**, Anion exchange membrane fuel cells. *Electrochem Soc Interface* 19 (2010):31–35. <https://doi.org/10.3384/ecp110571227>
- D. Guo, A.N. Lai, C.X. Lin, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Q.L. Liu**, Imidazolium-functionalized poly (arylene ether sulfone) anion-exchange membranes densely grafted with flexible side chains for fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 25279–25288.
- D. I. Chang, K.H. Choo, J.H. Jung, L. Jiang, J.H. Ahn, M.Y. Nam, E.S. Kim, S.H. Jeong**, Foulant identification and fouling control with iron oxide adsorption in electrodialysis for the desalination of secondary effluent”, *Desalination*, 236 (2009), 152-159.
- D.A. Glassner, P. Elankovan, D.R. Beacom, K.A. Berglund**, Purification process for succinic acid produced by fermentation, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 51 (1995) 73–82.
- E. Antolini, E.R. Gonzalez**, Alkaline direct alcohol fuel cells. *J Power Sources* 195:3431–3450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.145>
- F. Alvarez, R. Alvarez, J. Coca, J. Sandeaux, R. Sandeaux, C. Gavach**, Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes, *J. Membr. Sci.* 123 (1997) 61–69.

- F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz**, The Suitability of Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes as Separators for Biological Fuel Cells. *Environmental Science Technology*, 42 (5) (2008), 1740–1746.
- F. Zahakifar, A. Kesthar, A., Zaheri**, Optimization of operational conditions in continuous electrodeionization method for maximizing Strontium and Cesium removal from aqueous solutions using artificial neural network. *Radiochimica Acta*, 105 (2017), 7.
- F. Zhang, C. Huang, T. Xu**, Production of Sebacic Acid Using Two-Phase Bipolar Membrane Electrodialysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (16) (2009), 7482–7488.
- F.G. Wilhelm, I. Pünt, N.F. A. Vegt, N. F. A., H. Strathmann, M. Wessling**, Asymmetric Bipolar Membranes in Acid–Base Electrodialysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (3) (2002), 579–586
- F.L. Shee, J. Arul, S. Brunet, L. Bazinet**, Chitosan solubilization by bipolar membrane electroacidification: Reduction of membrane fouling, *Journal of Membrane Science*, 290 (2007): 29–35.
- G. Cai**, Application of Homogeneous Ion Exchange Membranes Made in China in Several Industrial Fields, Membrane Process for Clean Production and for Sustainable Industrial Growth, China/Italy Workshop, Beijing, China, April 2001, 122–137
- G. Congjie**, A survey of the development of membrane science and technology in China, State of Research and Applications of Membrane Operations for a Sustainable Growth, 1st Workshop Italy -China, Cetraro, Italy, July 2002, 4–9.
- G. Pourcelly, C. Gavach**, Bipolar membrane applications, in: A.J.B. Kemperman (Ed.), *Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede, The Netherlands, 2000.
- G. Trivedi, B. Shah, S. Adhikary, V. Indusekhar, R. Rangarajan**, Studies on bipolar membranes. Part II—Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide, *React. Funct. Polym.* 32 (1997) 209–215.
- H. Jaroszek, P. Dydo**, Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review, *Open Chem.*, 14(2015) 1–19
- H. Strathmann, G.H. Koops**, Process economics of the electrodialytic water dissociation for the production of acid and base, in: A.J.B. Kemperman (Ed.), *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede, pp. (2000) 193–218.
- H. Strathmann**, Ion-exchange Membrane Separation Processes *Membrane Science and Technology Series*, vol. 9, Elsevier, 2004.
- H. Susanto, M. Ulbricht**, Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance, *Langmuir* 23 (2007) 7818–7830.
- H. Yamagishi, J.V. Crivello, G. Belfort**, US Patent 5,468,390 (1995).
- İ. Aydın**, Batık Membran Sistemleri İle Su Arıtımı ve Uygulamaları, Bitirme Tezi, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2010.
- İ. Koyuncu**, Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları, T.C Çevre Şehircilik Bakanlığı, 2008
- J. Balster, R. Sumbharaju, I. Pünt, D.F. Stamatialis, V. Jordan, M. Wessling**, Asymmetric bipolar membrane: A Tool to Improve Product Purity. *Journal of Membrane Science*, 287 (2007), 249–256.
- J. Chenxiao, Z. Yilue, F. Hongyan, W. Qiuyue, W. Yaoming, X. Tongwen**, Simultaneous CO₂ capture and amino acid production using bipolar membrane electrodialysis (BMED), [Journal of Membrane Science Volume 542](#), 15 November 2017, Pages 264–271
- J. Deng, L. Wang, L. Liu, W. Yang**, Developments and new applications of UV induced surface graft polymerizations, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 156–193.
- J. Erkmen**, Boraksın bipolar membranli bir hücrede elektrodializi ile borik asit ve sodyum hidroksit üretimi, 2013 Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi

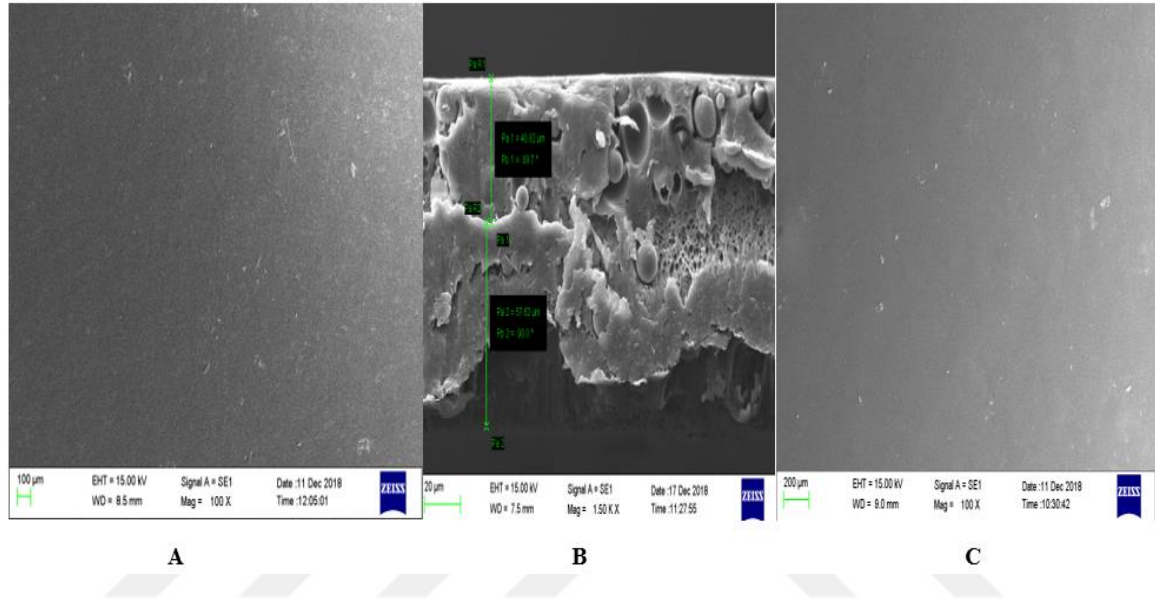
- J. Hao, C. Chen, L. Li, L. Yu, W. Jiang**, Preparation of solvent-resistant anion-exchange membranes, *Desalination* 129 (2000) 15-22
- J. Jaimeferrer, E. Couallier, P. Viers, G. Durand, M. Rakib**, Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: role of diffusion of molecular acid, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 528–536.
- J. Ji**, Fabrication and photochemical surface modification of photoreactive thin film composite membranes and model development for thin film
- J. P. Chen, L. K. Wang, L. Yang, Y.-M. Zheng** Desalination of Seawater by Thermal Distillation and Electrodialysis Technologies, *Handbook of Environmental Engineering*, Volume 13 (2011)., Membrane and Desalination Technologies kitabı içerisinde, Editör: L. K. Wang.
- J. Pan, J.J. Han, L. Zhu, M.A. Hickner**, Cationic side-chain attachment to poly (phenylene oxide) backbones for chemically stable and conductive anion exchange membranes, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5321–5330.
- J.S. Jaime-Ferrer, E. Couallier, P. Viers, M. Rakib**, Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: modelling, *J. Membr. Sci.* 328 (2009) 75–80.
- JR. Varcoe, P. Atanassov, DR. Dekel**, Anionexchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ Sci* 7 (2014):3135–3191. <https://doi.org/10.1039/C4EE01303D>
- JR. Varcoe, RCT. Slade**, Prospects for alkaline anionexchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells* 5 (2005):187–200. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400045>
- K. Nakamae, T. Miyata, T. Matsumoto**, *J. Membr Sci* 1992, 25, 163.
- K. Scott**, *Industrial Membrane Separation Technology*, edited by Scott K. And Hughen R., Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, Great Britain, 1996.
- K. Zeng, D. Zhang**, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* 36 (2010):307–326. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.002>
- K. Zhang, M. Wang, C. Gao**, Ion conductive spacers for the energy-saving production of the tartaric acid in bipolar membrane electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 387–388 (2012) 48–53.
- K. Zhang, M. Wang, D. Wang, C. Gao**, the energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 341 (2009) 246–251.
- K.H. Lee, D.H. Cho, Y.M. Kim, S.J. Moon, J.G. Seong, D.W. Shin, J.Y. Sohn, J.F. Kim, Y.M. Lee**, Highly conductive and durable poly (arylene ether sulfone) anion exchange membrane with end-group cross-linking, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017)275–285.
- K.J. Choi, E.H. Hwang, Y.W. Rhee, T.S. Hwang**, Preparation and properties of aminated poly(ethersulfone) ion-exchange membrane by UV irradiation method, *Polymer (Korea)* 32 (2008) 70–76.
- L. Yu, Q. Guo, J. Hao, W. Jiang**, **Recovery** of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 129(3) (2000), 283-288.
- M. Bailly**, Production of organic acids by bipolar electrodialysis: realizations and perspectives, *Desalination* 144 (2002) 157–162.
- M. Irfan, N.U. Afsar, E. Bakangura, A.N. Mondal, M.I. Khan, K. Emmanuel, Z. Yang, L. Wu, T. Xu**, Development of novel PVA-QUDAP based anion exchange membranes for diffusion dialysis and theoretical analysis therein, *Sep. Purif. Technol.* 178 (2017) 269–278.
- M. Singhvi, T. Zendo, K. Sonomoto**, Free lactic acid production under acidic conditions by lactic acid bacteria strains: challenges and future prospects. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2018 doi:
- M. Turek, P. Dydo, J. Trojanowska, B. Bandura**, Electrodialytic Treatment of Boron-Containing Wastewater, *Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry, ul. B. Krzywoustego, 6* (2006) , 44-100

- M.Aslan**, Membran Teknolojileri, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı (2016).
- MD. Eisaman, K. Parajuly, A. Tuganov, C. Eldershaw, N. Chang, KA. Littau**, Bipolar membran elektrodializini kullanarak deniz suyundan CO₂ ekstraksiyonu. *Enerji ve Çevre Bilimi*, 5 (6) (2012), 7346-7352).
- <URL>:OECDreport(2009).http://www.keepeek.com/DigitalAssetManagement/oecd/environment/oecd-environmentaloutlook-to-2050_9789264122246_en#page231, 11.10.2017.
- <URL>:OECDstatistics,(2017).http://www.oecdilibrary.org/environment/oecdenvironmental-outlook-to2050_9789264122246-en, 11.10.2017.
- P. Pinacci, M. Radaelli**, Recovery of citric acid from fermentation broths by electrodialysis with bipolar membranes, *Desalination* 148 (2002) 177–179.
- Q. Wang, P. Yang, W. Cong**, Cation-exchange membrane fouling and cleaning in bipolar membrane electrodialysis of industrial glutamate production wastewater”, *Separation and Purification Technology*, 79 (2011) 103113
- Q. Yang, L. Li, C. Xiao Lin, X. Lang Gao, C. Hui Zhao, Q. Gen Zhang, A. M. Zhu, Q. Lin Liu**, Hyperbranched poly (arylene ether ketone) anion exchange membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science* 560 (2018) 77–86
- R. Malaisamy, D. Berry, D. Holder, L. Raskin, L. Lepak, K.L. Jones**, Development of reactive thin film polymer brush membranes to prevent biofouling, *J. Membrane Sci.* 350 (2010) 361–370.
- R. W. Baker**, *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, Menlo Park, California, 2004.
- R.D. Noble, S.A. Stern**, *Membrane Separation Technology principles and applications*, Membrane Science and Technology Series 2, Department of Chemical Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424, 1995, USA.
- R.Q. Fu, T. Xu, G. Wang, W. Yang, Z.X. Pan**, PEG-catalytic Water Splitting in the Interfac of a Bipolar Membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003,26310.1007/s00253-018-9092-4.
- S. Jiangnan, Z. Shen, G. Hou Congjie**, using bipolar membrane electrodialysis to synthesize di-quaternaryammonium hydroxide and optimization design by responsesurface methodology, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 25 (2017) 1176–1181
- S. Koter, A. Warszawski**, Electromembrane Processes inEnvironment Protection. *Polish Journal of Environmental Studies*. 9 (2000), 45-56
- S. Marini, P. Salvi, P. Nelli**, Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochim Acta* 82:384–391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.011>
- S. Mateus, P. SzczygieldaKrystyna**, Alpha-ketoglutaric acid production using electrodialysis with bipolar membrane *Journal of Membrane Science* 536 (2017) 37–4338
- S. Yazıcı**, Elektrodializ bipolar membran proseslerin tıkanma mekanizması ve önleme çalışmalarının analizi: sizinti suyu örneği, 2012 Yüksek lisans tezi
- S.M. Hosseini, E. Jashni, M.R. Jafari, B. Van der Bruggen, Z. Shahedi**, Nanocomposite polyvinyl chloride-based heterogeneous cation exchange membrane prepared by synthesized ZnQ₂ nanoparticles: Ionic behavior and morphological characterization, *Journal of Membrane Science* 560 (2018) 1–10
- S.X. Liu, J.T. Kim, S. Kim**, Effect of polymer surface modification on polymerprotein interaction via hydrophilic polymer grafting, *J. Food Sci.* 73 (2008) E143–E150
- S.X. Liu, J.T. Kim, S. Kim, M. Singh**, The effect of polymer surface modification via interfacial polymerization on polymer-protein interaction, *J. Appl. Poly. Sci.* 112 (2009) 1704–1715.
- T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, and S., Kimura**, Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: experiment and analysis, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 24 (1991b), 518

- T. Tsuru, M. Vrairi, T. Yabe, S. Nakao, S. Kimura**, Ion separation by reverse osmosis with mono - and bipolar membranes, Proceeding of the International Conference on Ion Exchange, Tokyo, 2-4 October (1991c).
- T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura**, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 24 (1991a), 511.
- T. Xu**, (2005). "Ion exchange membranes: State of their development and perspective" *Journal of Membrane Science*, 263 (2005): 1-29.
- T. Xu**, Electrodialysis Process with Bipolar Membranes in Environmental Protection. *Resources, Conservation & Recycling*, 37 (2002), 1-22.
- T. Xu, W. Yang**, Citric Acid Production by Electrodialysis with Bipolar Membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41 (2002), 519-524
- V.S. Soldatov, V.M. Zelenkovskii, L.A. Orlovskaya**, Sorption of bivalent ions by a fibrous chelating ion exchanger and the structure of sorption complexes, *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 49-61.
- X. Tongwen, Y. Weihua**, Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes, *Chem. Eng. Process.* 41 (2002) 519-524.
- X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, T. Xu**, In-situ combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: operational compatibility and uniformity, *Bioresour. Technol.* 125 (2012) 165-171.
- Y. Chuan, S. Zhang, G. Xue, C. Wang, Y. Wu**, Production of lactobionic acid by BMED process using porous P84co-polyimide anion exchange membranes *Separation and Purification Technology* 173 (2017) 174-182
- Y. He, J. Pan, L. Wu, L. Ge, T. Xu**, Facile preparation of 1, 8-Diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene based high performance anion exchange membranes for diffusion dialysis applications, *J. Membr. Sci.* 491 (2015) 45-52.
- Y. Kouwonou, R. Malaisamy, K.L. Jones**, Modification of PES membrane: reduction of biofouling and improved flux recovery, *Separat. Sci. Technol.* 43 (2008) 4099-4112.
- Y. Leng, G. Chen, A.J. Mendoza**, Solid-state water electrolysis with an alkaline membrane. *J Am Chem Soc* 134:9054-9057. <https://doi.org/10.1021/ja302439z>, 2012
- Y. Wang, C. Huang, T. Xu**, which is more competitive for production of organic acids, ion-exchange or electrodialysis with bipolar membranes? *J Membr. Sci.* 374 (2011) 150-156.
- Y. Wang, X. Zhang, T. Xu**, Integration of conventional electrodialysis and electrodialysis with bipolar membranes for production of organic acids, *J. Membr. Sci.* 365 (2010) 294-301.
- Y.A. Zhu, Y.B. He, X.L. Ge, X. Liang, M.A. Shehzad, M. Hu, Y.Z. Liu, L. Wu, T.W. Xu**, A benzyltetramethylimidazolium-based membrane with exceptional alkaline stability in fuel cells: role of its structure in alkaline stability, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 527-534.
- Yu, L., Guo, Q., Hao, J., jiang, W.**, 2000. Recovery acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, 129, 283-288.
- Z.H. Mo, R. Yang, S. Hong, Y.X. Wu**, In-situ preparation of cross-linked hybrid anion exchange membrane of quaternized poly (styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) covalently bonded with graphene, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 1790-1804.
- X. Zhang, W. Lu, Yang, W. P. ve Cong, W**, Application of Response Surface Methodology to Optimize the Operation Process for Regeneration of Acid and Base Using Bipolar Membrane Electrodialysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (2008), 12-19.

6. EKLER

EK 1. Çözücüsü kloroform olan BPM'lerin SEM ve EDX Görüntüleri

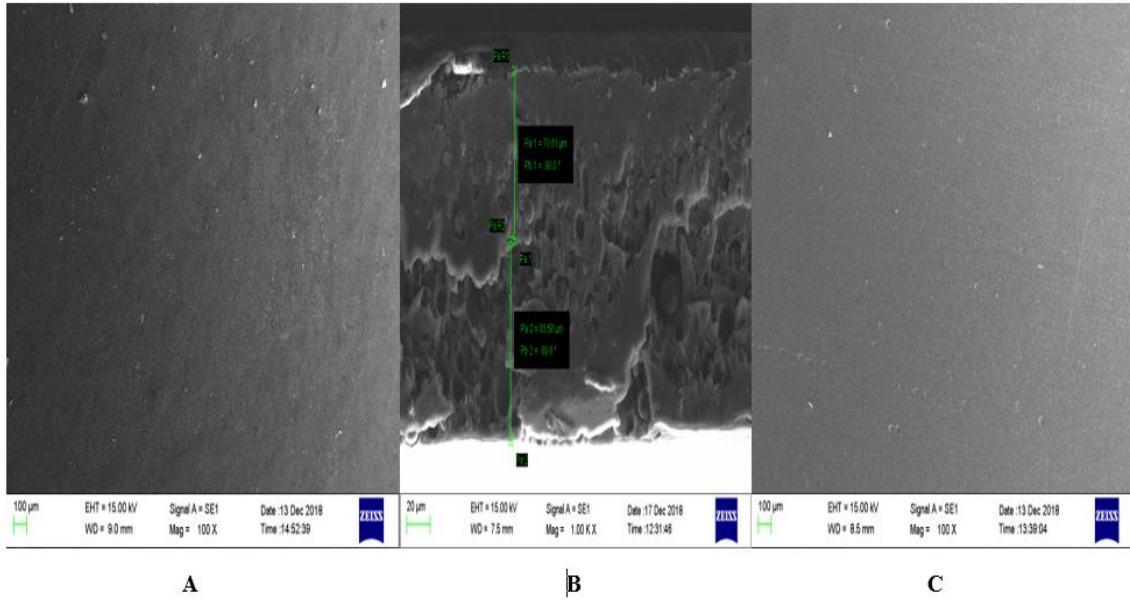


Şekil 6.1. 1 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 1							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	un. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1559	93.00	93.00	93.93	18.75
N	7	K-series	10	7.00	7.00	6.07	9.73
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	un. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2665	97.96	97.96	98.80	17.41
N	7	K-series	2	1.12	1.12	0.97	3.00
Fe	26	K-series	9	0.73	0.73	0.16	0.27
S	16	K-series	13	0.20	0.20	0.08	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00		

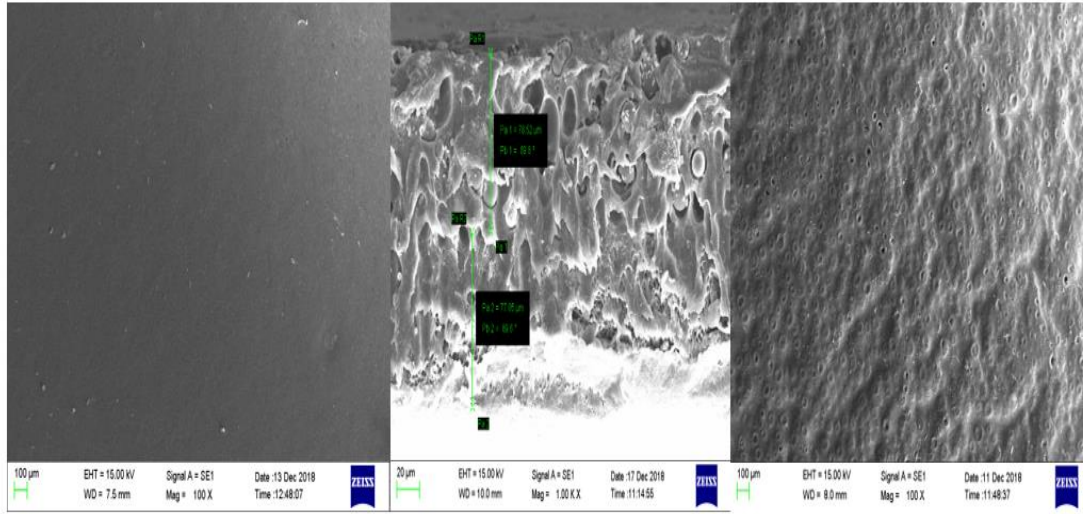
Şekil 6.2. 1 Nolu Membranin EDX sonuçları



Şekil 6.3. 5 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1451	95.02	95.02	95.86	19.51
N	7	K-series	6	4.63	4.63	4.01	8.14
S	16	K-series	12	0.35	0.35	0.13	0.13
Total: 100.00 100.00 100.00							
Spectrum: Object 47							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	3991	99.66	99.66	99.84	16.30
S	16	K-series	24	0.26	0.26	0.10	0.08
N	7	K-series	0	0.08	0.08	0.07	0.66
Total: 100.00 100.00 100.00							

Şekil 6.4. 5 Nolu Membranin EDX sonuçları



A

B

C

Şekil 6.5. 8 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47

ANYON TABAKA

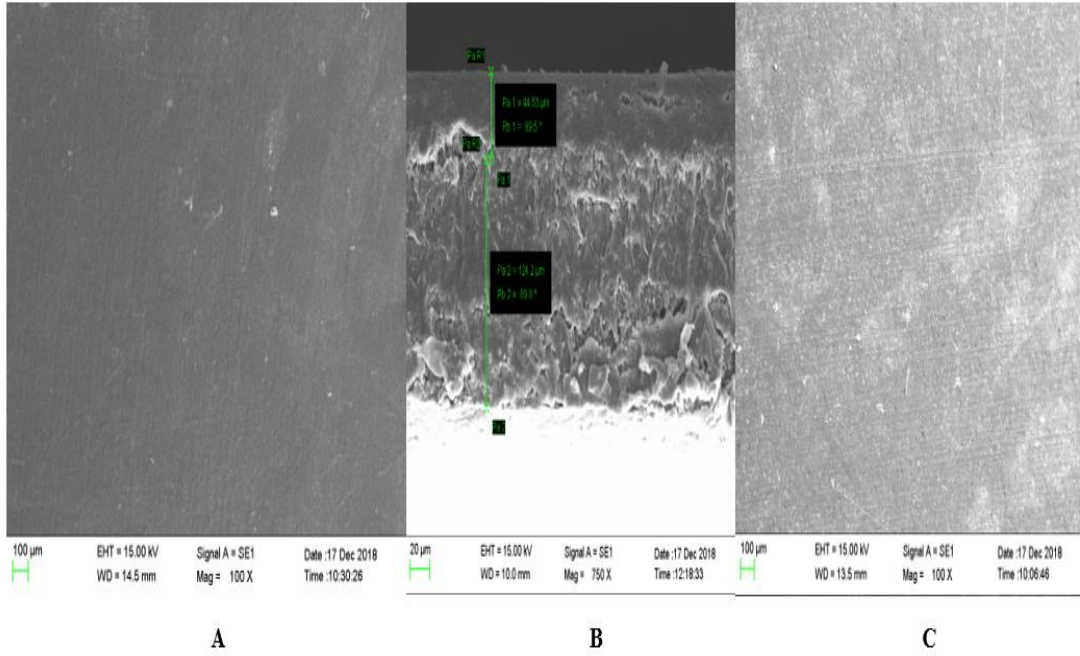
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	421	87.80	87.80	89.35	25.91
N	7	K-series	5	12.20	12.20	10.65	22.62
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1

KATYON TABAKA

El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1812	89.85	89.85	91.42	17.45
N	7	K-series	18	9.58	9.58	8.36	10.11
S	16	K-series	27	0.57	0.57	0.22	0.14
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.6. 8 Nolu Membranin EDX sonuçları

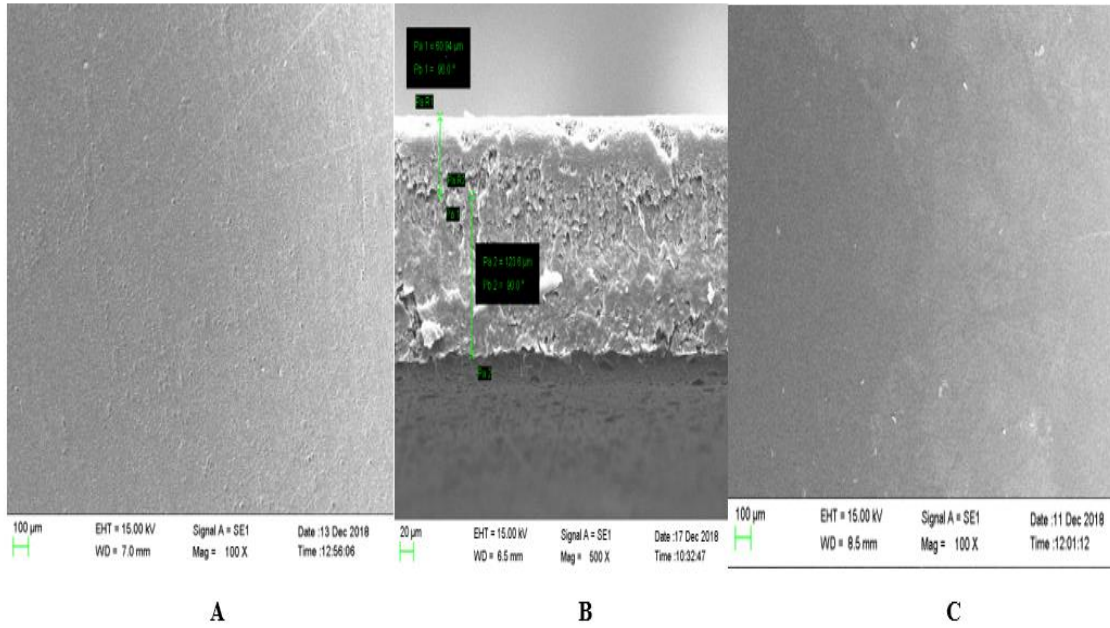


Şekil 6.7. 10 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 50							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2651	93.66	93.66	96.79	16.67
Cl	17	K-series	386	4.30	4.30	1.51	0.32
N	7	K-series	7	1.83	1.83	1.62	3.06
S	16	K-series	22	0.21	0.21	0.08	0.07
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 50							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2292	99.28	99.28	99.73	18.25
S	16	K-series	39	0.72	0.72	0.27	0.15
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.8. 10 Nolu Membranin EDX sonuçları



Şekil 6.9. 12 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47

ANYON TABAKA

El	AN	Series	Net unnn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	893	90.52	90.52	21.20
N	7	K-series	8	9.25	8.05	14.05
S	16	K-series	5	0.23	0.09	0.13
Total:			100.00	100.00	100.00	

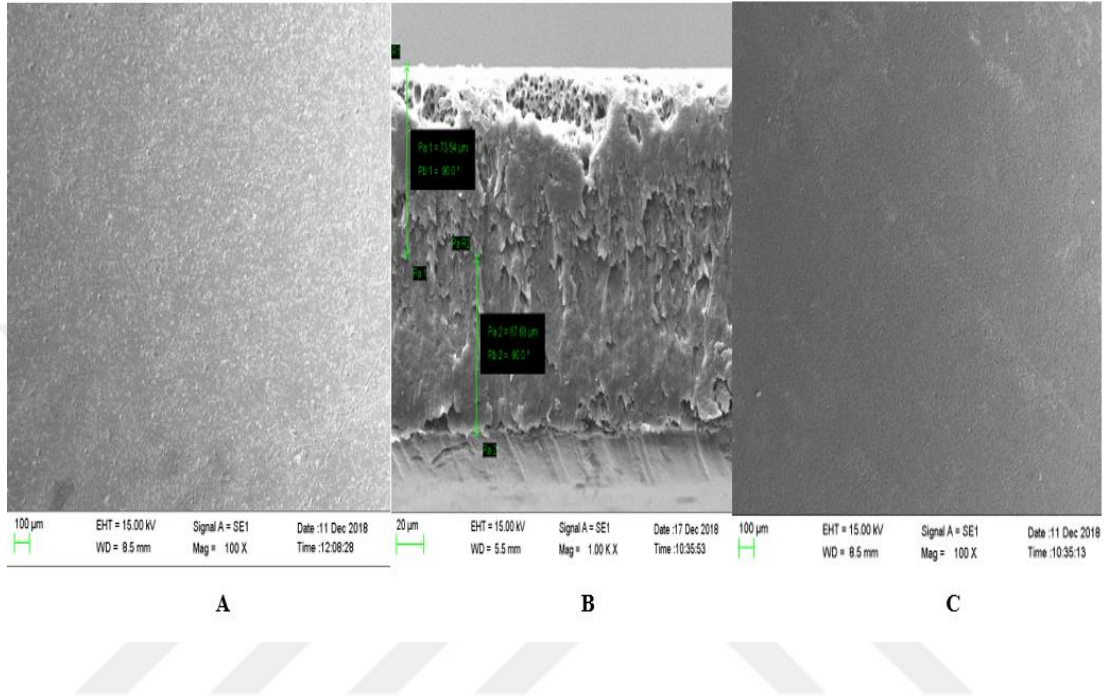
Spectrum: Object 1

KATYON TABAKA

El	AN	Series	Net unnn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1252	99.71	99.89	21.27
S	16	K-series	8	0.29	0.11	0.13
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 6.10. 12 Nolu Membranin EDX sonuçları

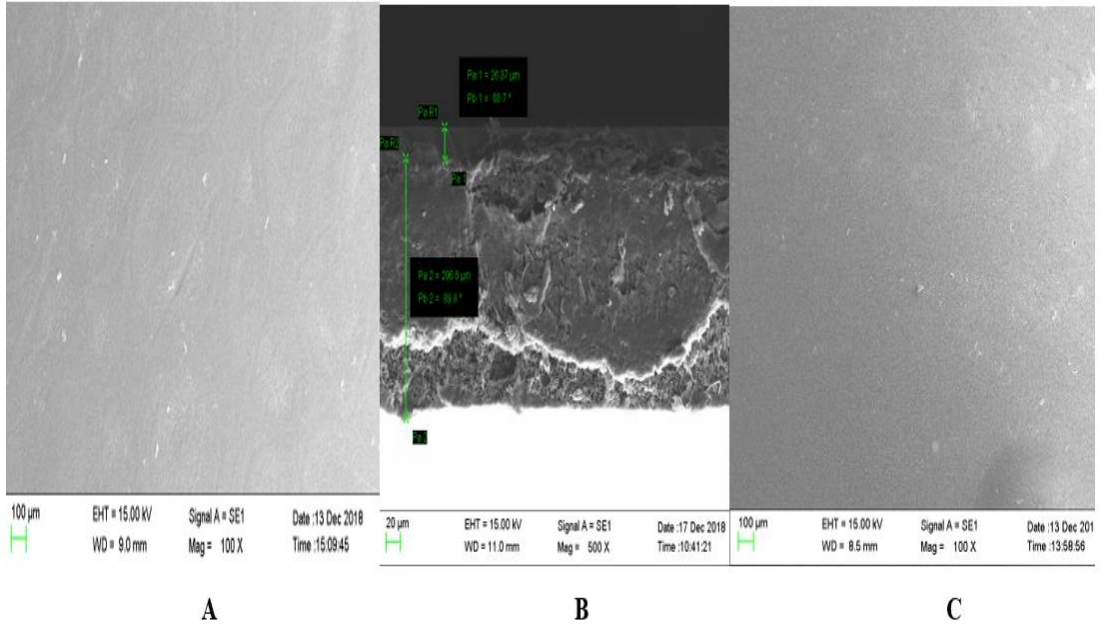
EK 2. Çözücüsü kloroform olan ve FeCl₃ ile adsorplanan BPM'ların SEM ve EDX Görüntüleri



Şekil 6.11. 17 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 1						
ANYON TABAKA						
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2922	97.80	97.80	17.04
Fe	26	K-series	16	1.11	1.11	0.32
N	7	K-series	1	0.56	0.56	1.98
S	16	K-series	40	0.52	0.52	0.12
Total:			100.00	100.00	100.00	
Spectrum: Object 1						
KATYON TABAKA						
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1737	98.04	98.04	19.24
Fe	26	K-series	14	1.70	1.70	0.49
S	16	K-series	12	0.26	0.26	0.10
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 6.12. 17 Nolu Membranin EDX sonuçları

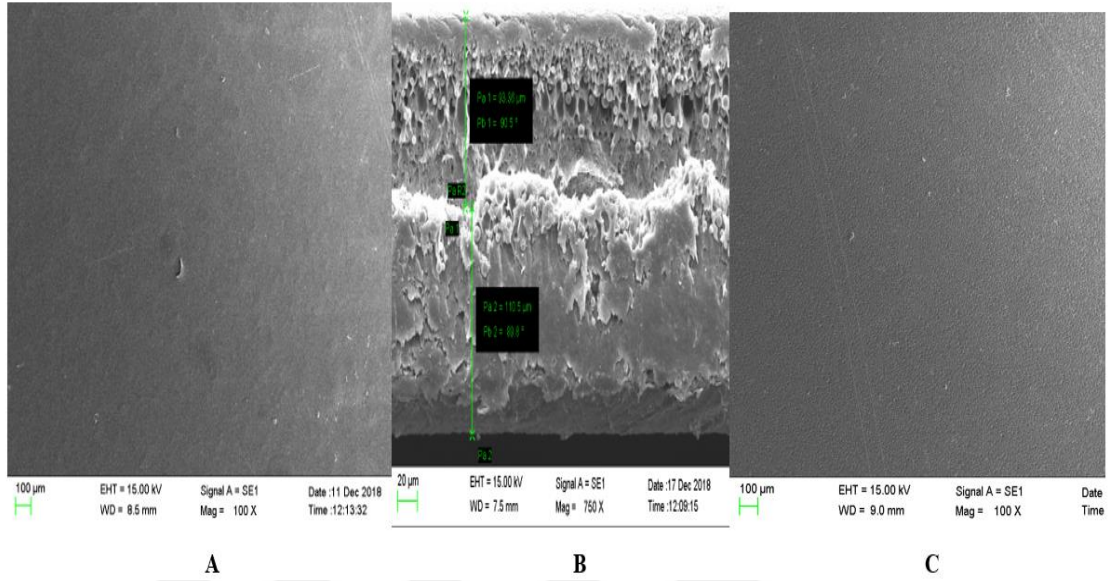


Şekil 6.13. 21 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYONTABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1539	94.95	94.95	96.65	19.20
N	7	K-series	5	3.27	3.27	2.85	6.41
Fe	26	K-series	9	1.11	1.11	0.24	0.41
S	16	K-series	28	0.67	0.67	0.25	0.16
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 47							
KATYONTABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	3472	96.70	96.70	97.41	16.26
N	7	K-series	8	2.84	2.84	2.45	4.28
Fe	26	K-series	4	0.24	0.24	0.05	0.15
S	16	K-series	18	0.22	0.22	0.08	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.14. 21 Nolu Membranin EDX sonuçları



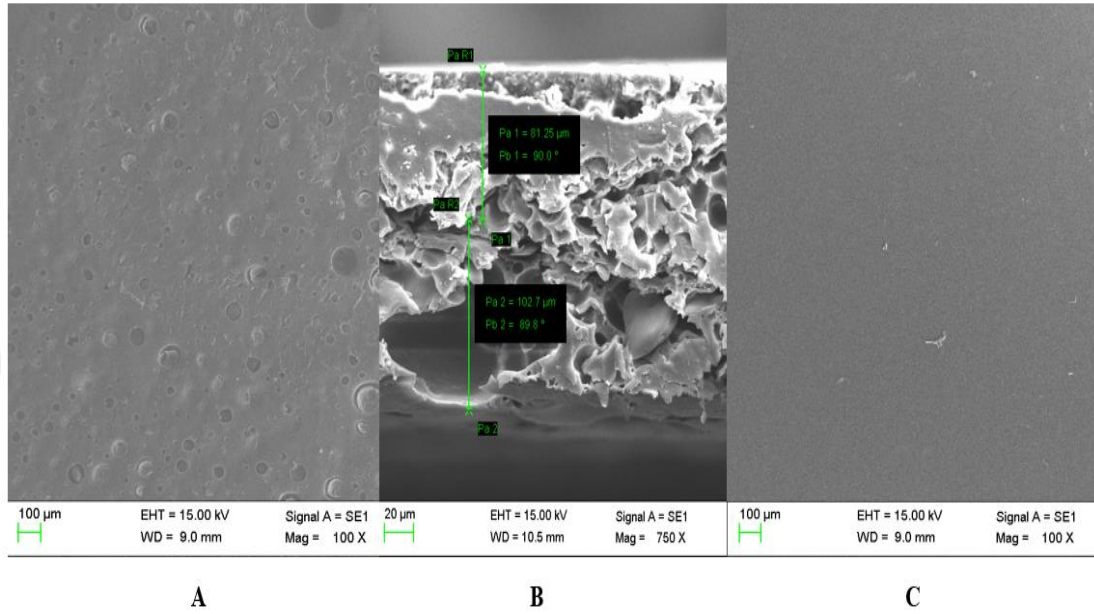
Şekil 6.15. 22 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 1 ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1815	97.24	97.24	97.88	18.88
N	7	K-series	3	2.23	2.23	1.93	5.09
S	16	K-series	22	0.50	0.50	0.19	0.14
Fe	26	K-series	0	0.03	0.03	0.01	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1 KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1916	96.65	96.65	97.39	18.52
N	7	K-series	5	2.78	2.78	2.40	5.51
S	16	K-series	25	0.54	0.54	0.20	0.14
Fe	26	K-series	0	0.03	0.03	0.01	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.16. 22 Nolu Membranin EDX sonuçları

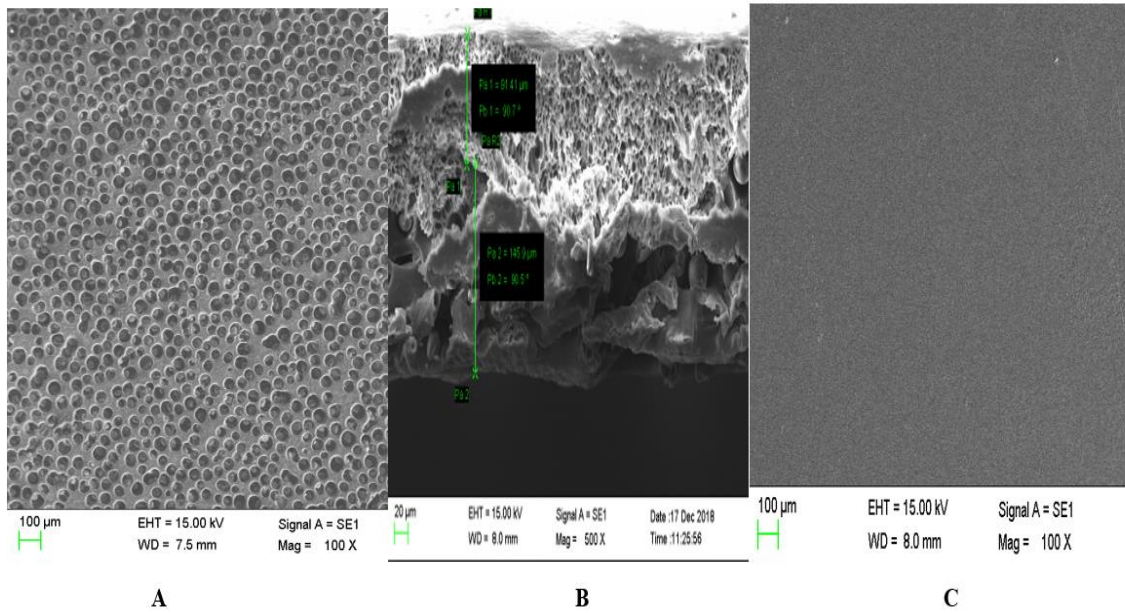
EK 3. Çözücüsü dimetilformamid olan BPM ların SEM ve EDX Görüntüleri



Şekil 6.17 28 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1480	99.65	99.65	99.70	20.35
N	7	K-series	0	0.35	0.35	0.30	2.31
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		
Spectrum: Object 47							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	4437	99.71	99.71	99.89	15.98
S	16	K-series	29	0.29	0.29	0.11	0.08
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.18. 28 Nolu Membranin EDX sonuçları

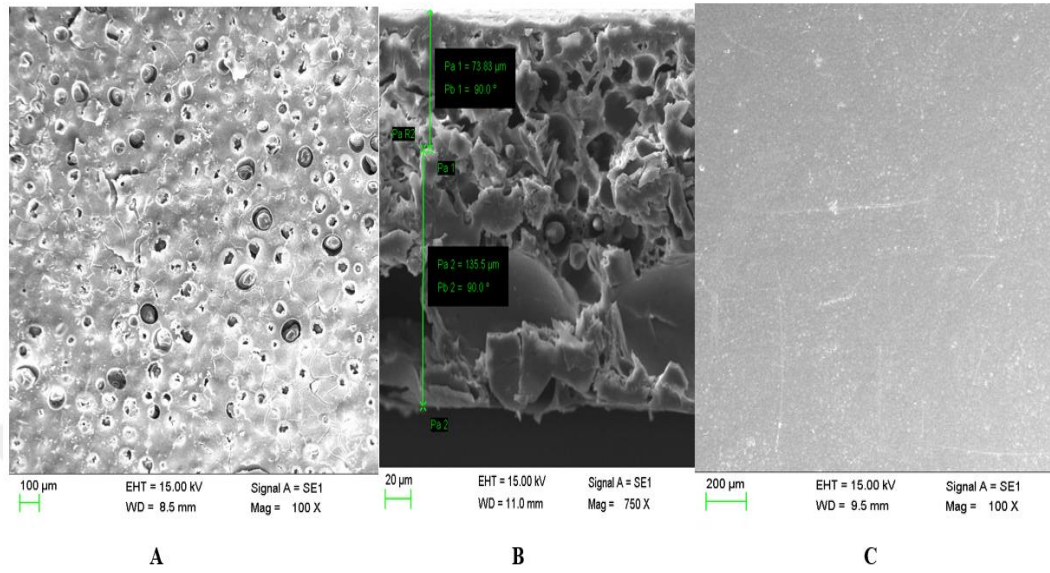


Şekil 6.19. 30 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, A) Anyon Tabaka, B) Ara Tabaka, C) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47 ANYONTABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	347	97.24	97.24	97.62	30.64
N	7	K-series	1	2.76	2.76	2.38	12.94
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:				100.00	100.00	100.00	

Spectrum: Object 1 KATYONTABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2228	99.44	99.44	99.79	18.40
S	16	K-series	29	0.56	0.56	0.21	0.14
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:				100.00	100.00	100.00	

Şekil 6.20. 30 Nolu Membranin EDX sonuçları

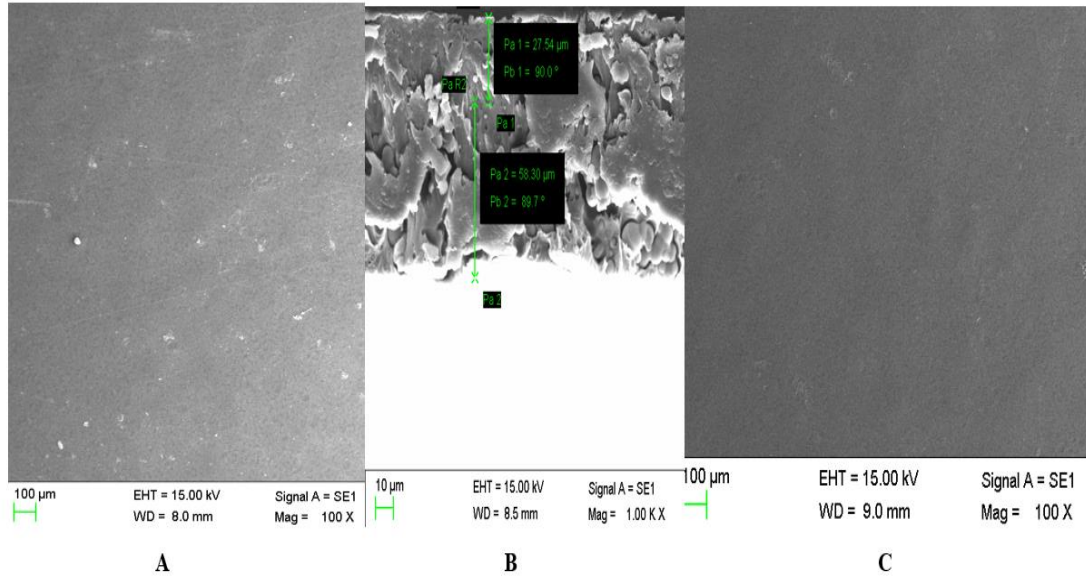


Şekil 6.21. 32 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47						
ANYON TABAKA						
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1658	89.86	89.86	91.39
N	7	K-series	16	9.67	9.67	8.43
S	16	K-series	21	0.47	0.47	0.18
Total:			100.00	100.00	100.00	

Spectrum: Object 47						
KATYON TABAKA						
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1157	99.96	99.96	99.99
S	16	K-series	1	0.04	0.04	0.01
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 6.22. 32 Nolu Membranin EDX sonuçları

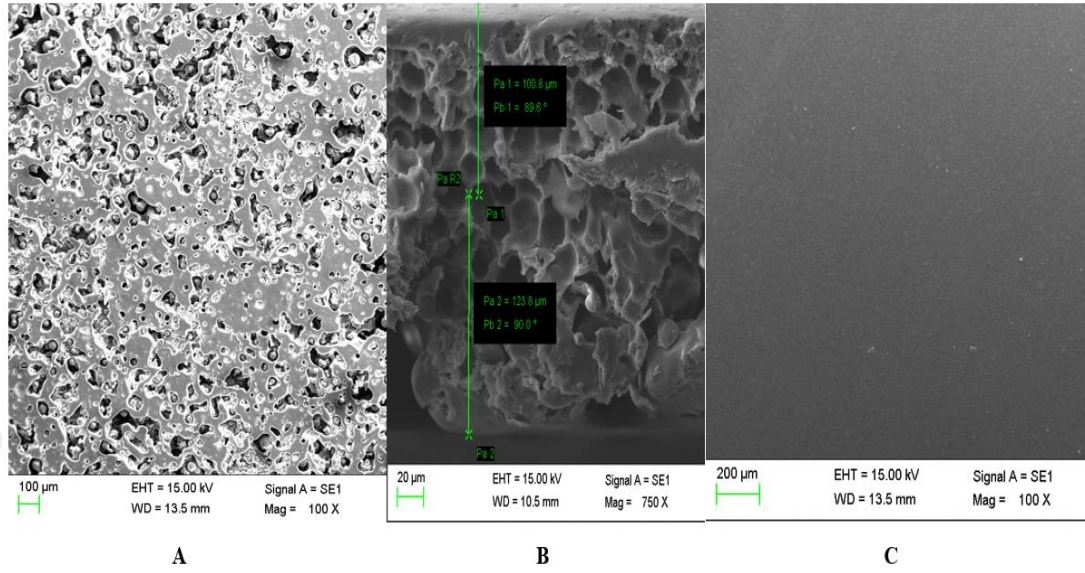


Şekil 6.23. 33 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47 ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1792	97.13	97.13	97.53	18.92
N	7	K-series	4	2.87	2.87	2.47	5.96
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1 KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1798	99.36	99.36	99.76	19.33
S	16	K-series	27	0.64	0.64	0.24	0.16
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.24. 33 Nolu Membranin EDX sonuçları

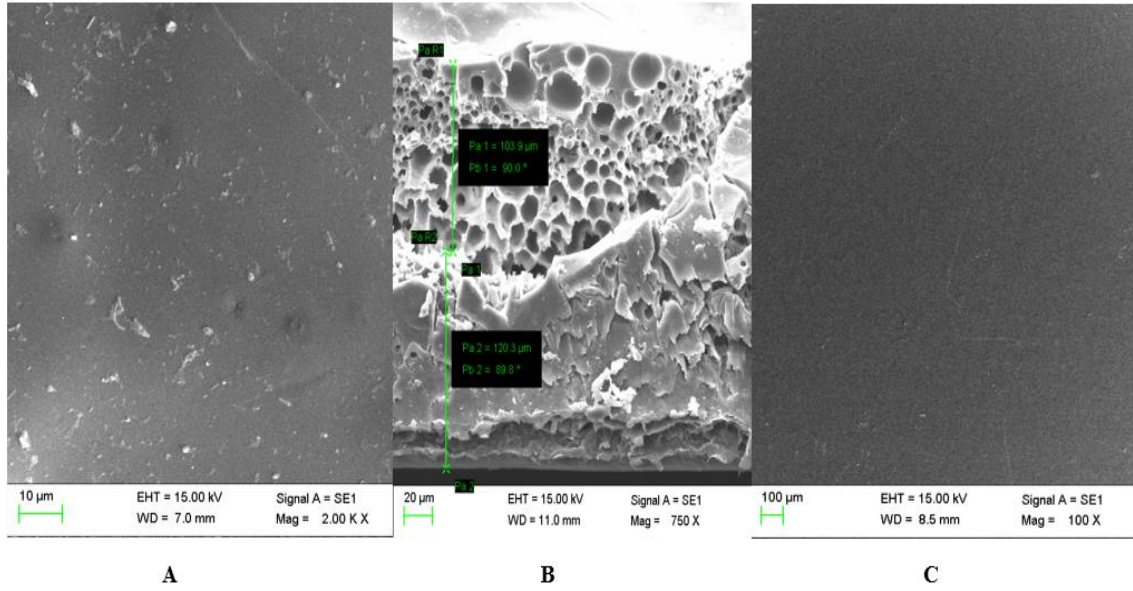


Şekil 6.25. 36 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 50							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	2057	89.54	89.54	93.15	16.88
N	7	K-series	18	5.85	5.85	5.22	6.10
Cl	17	K-series	330	4.44	4.44	1.56	0.34
S	16	K-series	15	0.17	0.17	0.07	0.07
Total:			100.00	100.00	100.00		
Spectrum: Object 50							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	9191	99.68	99.68	99.88	14.15
S	16	K-series	67	0.32	0.32	0.12	0.07
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.26. 36 Nolu Membranin EDX sonuçları

EK 4. Çözücüsü Dimetilformamid ve Polistrinden Üretilen PKMS'li Bipolar Membranların SEM ve EDX Görüntüleri

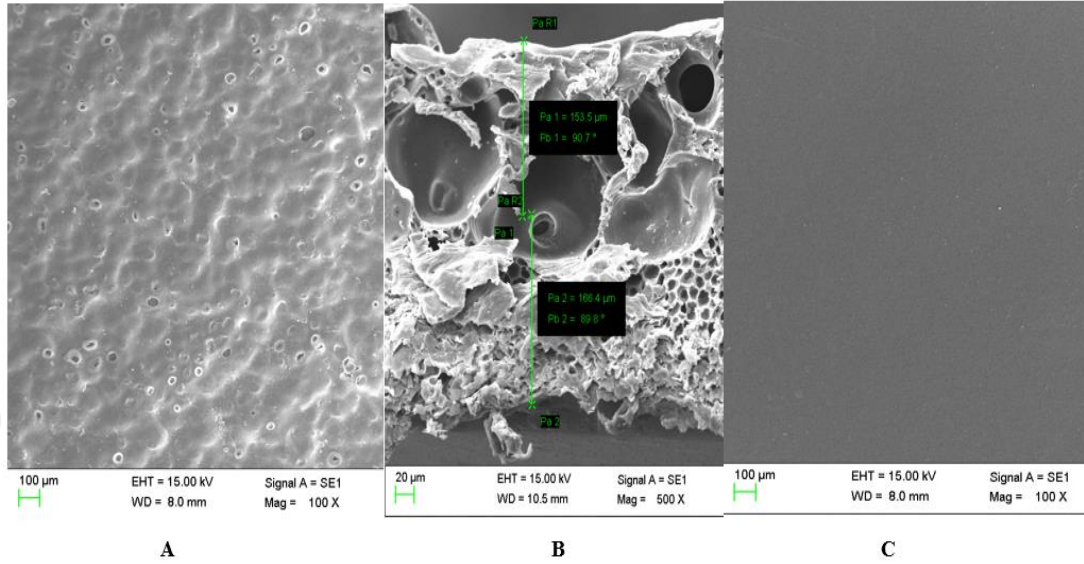


Şekil 6.27. 39 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47 ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	321	88.17	88.17	89.68	28.51
N	7	K-series	4	11.83	11.83	10.32	25.43
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1 KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	3084	99.03	99.03	99.46	17.06
S	16	K-series	44	0.61	0.61	0.23	0.13
N	7	K-series	1	0.36	0.36	0.31	1.58
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.28. 39 Nolu Membranin EDX sonuçları

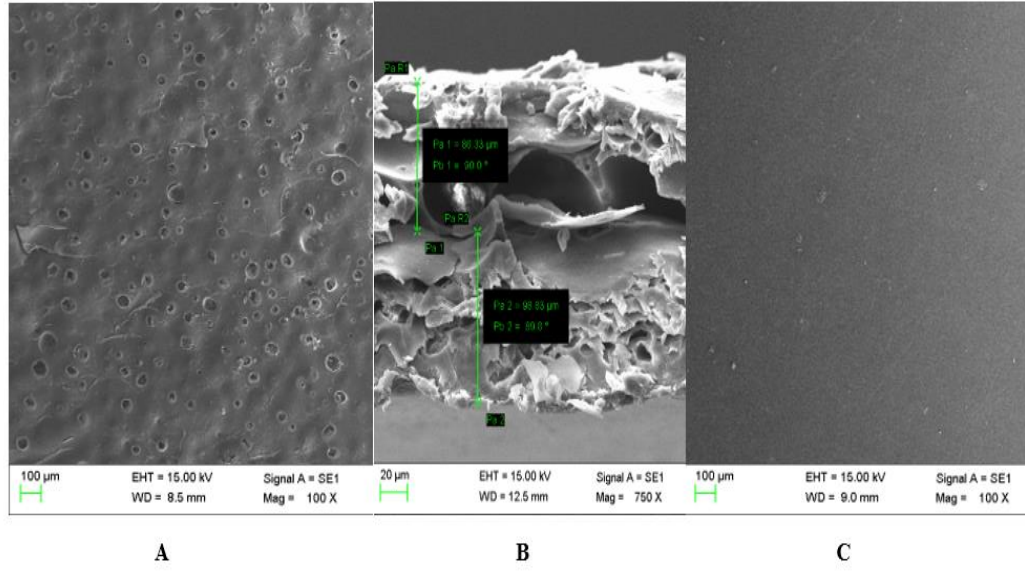


Şekil 6.29. 41 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net unnn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1190	94.05	94.05	95.14	20.34
N	7	K-series	6	5.33	5.33	4.62	9.39
S	16	K-series	19	0.62	0.62	0.23	0.18
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net unnn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1798	99.36	99.36	99.76	19.33
S	16	K-series	27	0.64	0.64	0.24	0.16
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.30. 41Nolu Membranin EDX sonuçlari

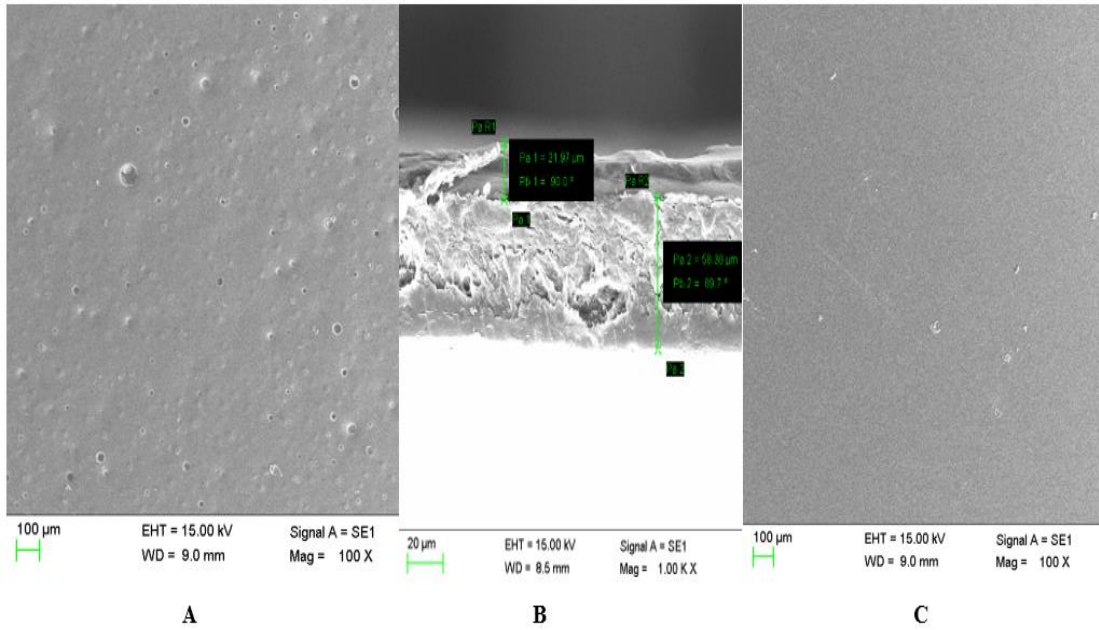


Şekil 6.31. 44 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Kasyon Tabaka

Spectrum: Object 1							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1112	99.06	99.06	99.41	21.81
N	7	K-series	0	0.49	0.49	0.42	3.03
S	16	K-series	12	0.45	0.45	0.17	0.16
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 1							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1421	99.28	99.28	99.73	20.49
S	16	K-series	24	0.72	0.72	0.27	0.18
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

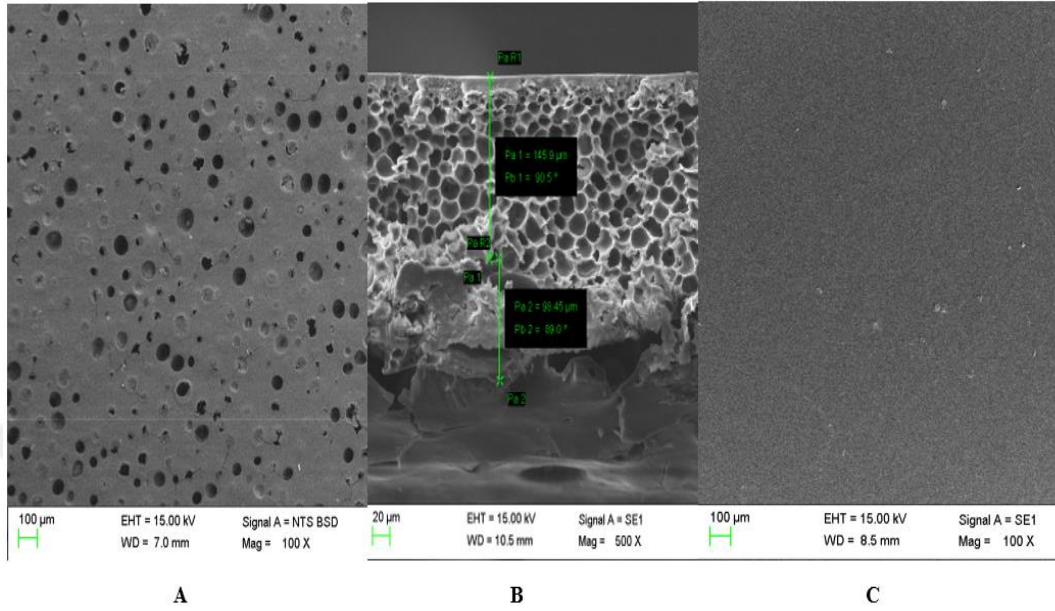
Şekil 6.32. 44 Nolu Membranin EDX sonuçları



Şekil 6.33. 45 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Kasyon Tabaka

Spectrum: Object 47							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1831	99.10	99.10	99.23	19.20
N	7	K-series	1	0.90	0.90	0.77	3.32
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		
Spectrum: Object 47							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	825	94.24	94.24	95.48	22.57
N	7	K-series	4	4.77	4.77	4.15	10.40
S	16	K-series	21	0.98	0.98	0.37	0.26
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.34. 45 Nolu Membranin EDX sonuçları



Şekil 6.35. 48 Nolu Membranin Sem Görüntüsü, a) Anyon Tabaka, b) Ara Tabaka, c) Katyon Tabaka

Spectrum: Object 1							
ANYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	2181	98.78	98.78	99.12	18.36
N	7	K-series	2	0.87	0.87	0.75	2.94
S	16	K-series	18	0.35	0.35	0.13	0.11
Total:			100.00	100.00	100.00		

Spectrum: Object 47							
KATYON TABAKA							
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
C	6	K-series	1209	99.88	99.88	99.96	21.50
S	16	K-series	3	0.12	0.12	0.04	0.09
N	7	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		

Şekil 6.36. 48 Nolu Membranin EDX sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Aytekin ÇELİK

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Karakoçan
Doğum Yılı : 1990
Uyruğu : T.C.
Adres : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
E-posta : aytekincelik@firat.edu.tr
Yabancı Diller : İngilizce (Düzey: orta), Arapça (Düzey: orta)

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans : “Membran-Biyofilm Hibrit Sisteminde Oksitetrasiklin Giderim Mekanizması”
Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2014
Danışman: Prof. Dr. Halil HASAR
Lisans : Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2012
: Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 2013
Lise : M. Akif ERSOY Lisesi, Elazığ, 2007

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

- ✓ HPLC, IC, Spektrofotometre
- ✓ AutoCad

AKADEMİK FAALİYETLER

Makaleler:

1. Çelik, A., Aydın, E., (2018). Potential of Cattle Manure, Biogas Production and Design of Sample Plant Some Provinces. International Journal of Scientific and Technological Research

2. [Çelik, A., Casey, E., Hasar, H., \(2018\). Degradation of oxytetracycline under autotrophic nitrifying conditions in a membrane aerated biofilm reactor and community fingerprinting. Journal of Hazardous Materials, 356\(\),26-33.](#)
3. Çelik, A., Tunç, M.S., Hanay, Ö., Taşkan, E., Hasar, H., (2018). Comprehensive evaluation of autohydrogenotrophic membrane biofilm reactor treating OTC-enriched water medium. Bioprocess and Biosystems Engineering, 41(9),1261-1269

Bildiriler:

1. Çelik, A., Hanay, Ö., Hasar, H., (2014). Using energy-efficient membrane biofilm reactor in bioreduction of oxytetracycline. Global Journal on Advances in Pure Applied Sciences, (),-.
2. Çelik, A., Taşkan, E., Hanay, Ö., Hasar, H., (2015). Bio-oxidation of Oxytetracycline in O₂-based Membrane Biofilm Reactor. International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences (CEBS-2015) March 18-19, 2015 Dubai (UAE), (),-.
3. Hasar, H., Ç.A., T.B., T.S.M., H.Ö., Erdem, M., (2015). Tetracycline bioreduction by hydrogen based membrane biofilm reactor. 7th IWA Specialised Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse
4. Taşkan, B., Ç.A., T.S.M., H.Ö., Aksoy, Y., Erdem, M., Hasar, H., (2015). Antibiyotik Gideriminde Membran Biyofilm Mekanizması. 3.Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu,
5. Aydın, E., Ç.A., M.S.T., H.Ö., A.Y., E.M., H.H., (2015). Oksijene Dayalı Membran Biyofilm Reaktörde MBfR Klortetrasiklin in CTC Biyolojik Olarak Giderimi. 3.Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, 2015
6. Çelik, A., Aydın, E., (2015). The biogas technology in removal of waste. 1.International biogas and compost workshop, 2016
7. Çelik A., Hasar, H., (2019). Effect of polymer type on the ionic membranes manufacture. 6th MEMTEK International Symposium on Membrane Technologies and Applications, 18-20 November, İstanbul/Turkey
8. Celik A., Hasar H., (2019). Fabrication and Characterization of Bipolar Membranes for Acid and Base Recovery, 11th Eastern European Young Water Professionals Conference IWA YWP, 1-5 October 2019, Prague, Czech Republic

Projeler:

1. Fırat-Dicle Havzasının yer üstü su kalitesinin modellenmesi ve iyileştirme seneryolarının oluşturulması, 01.03.2016-01.08.2018, Bursiyer
2. Elazığ ili yenilik platformu, 11.04.2012-08.11.2017, Bursiyer
3. Hidrojen ve oksijene dayali membran biyofilm reaktörlerinde farmasotiklerin indirgenme ve parçalanma mekanizmasının belirlenmesi, 15.04.2012-15.04.2015, Bursiyer
4. ED-BPM Sistemleri için bipolar membran üretimi, FÜBAP, MF-1747